Chemisches Zentralblatt.

1910 Band I. Nr. 7. 16. Februar.

Apparate.

R. Frailong, *Bürette mit automatischer Füllung und Nulleinstellung.* Die Bürette zum Abmessen bestimmter Volumina einer Fl. steht mit einem Reservoir in Verbindung; sie wird mit einem modifizierten MOHRschen Quetschhahn verschlossen, der beim Öffnen der Bürette die Kommunikation mit dem Reservoir durch Zusammendrücken eines eingeschalteten Gummischlauchstückes unterbricht und beim Schließen der Bürette wieder hergestellt. Am oberen Ende wird die Bürette durch einen Gummistopfen luftdicht verschlossen, der eine in 0,1 ccm geteilte Capillare trägt, deren unteres Ende so weit in die Bürette ragt, daß die beim Niveauausgleich mit dem Reservoir in die Capillare eintretende Flüssigkeitsmenge die Bürette gerade bis zur 0-Marke auffüllen würde. Bei der Bürette zum Titrieren ist ein Reservoir mit konstantem Niveau und ein besonders eingerichteter Quetschhahn zu verwenden, der das Wiederauffüllen der Bürette erst nach beendeter Titration gestattet. Im Original findet man schematische Zeichnungen des App. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 470—71. Nov. 1909.) FRANZ.

L. Schmitz, *Gasbrenner mit genau einstellbarer Regulierung für Gas- und Luftmenge.* Die Einrichtung, vgl. Fig. 14, besteht aus einer Schraubenspindel, einer auf derselben befindlichen Schraube, durch deren Drehung die Gas- u. Luftzufuhr gleichzeitig geregelt wird. Der innerhalb des Brenners drehbar angeordnete Konus, der zur gleichzeitigen Regulierung von Luft u. Gas dient, ist fest mit dem Hebel *c* verbunden, an dessen Ende eine Büchse *d* drehbar angeordnet ist. *d* dient zur Aufnahme der mit einer Arretierung versehenen Stellschraube *e*, die auf der Spindel *g* läuft. Die letztere ist an der mit dem Brenner verbundenen Skala *h* gelenkig befestigt, auf welcher sich der an dem drehbaren Hebel *c* befestigte Zeiger *i* entlang bewegt, und welcher die jeweilige Stellung des Brennerkonus, bezw. die Menge des ausströmenden Gases angibt. Infolge der gelenkigen Verbindung der Spindel *g* mit der Skala *h* einerseits und der die Verstellschraube tragenden Büchse *d* mit dem Hebel *c* andererseits ist eine Drehung des Hebels und damit des Brennerkonus vor- u. rückwärts, was durch Verdrehung der Stellschraube *e* bewirkt wird, ohne weiteres möglich. Gesetzlich geschützt und zu beziehen von Dr. R. HASE, Hannover. (Chem.-Ztg. **34**. 11. 6/1.) BLOCH.

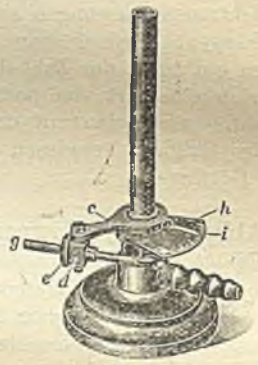


Fig. 14.

C. Thomae, *Zur Beleuchtungsfrage in der Ultramikroskopie.* Vf. hat zu ultramikroskopischen Unterss. mit bestem Erfolge die Liliputbogenlampe von E. LEITZ

in Wetzlar ohne Beleuchtungslinse benutzt, die sich durch ihren billigen Preis auszeichnet. Die Nernstlampe eignet sich für diesen Zweck nicht. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **80**. 555. 4/12. 1909.) POSNER.

B. Szilard, *Über einen Apparat für radioaktive Messungen.* Diesem von DUCRETET und ROGER konstruierten App. für empfindliche radioaktive Messungen liegt das Prinzip des Elektroskops zugrunde; nur wird der Potentialabfall nicht durch das Zusammenfallen von Goldblättchen gemessen, sondern mittels einer feinen Magnetnadel aus Stahl, die leicht beweglich auf einer vertikalen Achse sitzt und durch die Ebene des magnetischen Meridians orientiert ist. In der Ruhelage wird die Nadel von einem Metallband eingerahmt, das leitend mit ihr verbunden ist. Erteilt man diesem System eine Ladung, so geht die Nadel aus der Ebene ihres Metallrahmens heraus. Um die Wrkg. des Erdfeldes abzuschwächen und um den Einfluß von in der Nähe befindlichen Eisenmassen zu eliminieren, ist unter dem das Zeigersystem enthaltenden Käfig eine dicke Platte und darüber ein homogener Ring, beide aus weichem Eisen, angebracht. Der App. hat Bernsteinisolierung u. ist symmetrisch von einem zylinderförmigen Metallgehäuse umgeben, dessen oberer Deckel aus Glas besteht u. mit einer Skala sowie mit einer Vorrichtung zur Ermöglichung parallaxenfreier Ablesung versehen ist. Seitlich ist isoliert ein Rohr angebracht, durch das ein Draht führt; letzterer gestattet, die Nadel in jeder Lage zu arretieren, sowie den App. zu laden, ohne die Ionisationskammer zu öffnen. Die radioaktive Substanz wird durch eine Tür in der Seitenwand eingeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 912—14. [22/11.*] 1909.) BUGGE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Max Born, *Über das Thomsonsche Atommodell.* J. J. THOMSON hat die Gleichgewichtslagen berechnet, die ein System von Elektronen einnehmen kann, wenn die Elektronen gezwungen sind, in einer Ebene zu bleiben. Es bilden sich Systeme von Ringen. Ordnet man die möglichen Systeme mit einem Ring, mit zwei Ringen etc. nach der Zahl der in jedem Ring vorhandenen Elektronen an, so ergibt sich eine Art von periodischem System. Die THOMSONschen Atome zeigen tatsächlich Analogien mit den wirklichen Atomen. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Physik. Ztschr. **10**. 1031—34. 15/12. [7/11.] 1909. Göttingen.) W. A. ROTH-Greifswald.

Alfred Dennys Cowper und **G. Tammann**, *Über die Änderung der Kompressibilität bei der Erweichung eines amorphen Stoffes.* (Vgl. TAMMANN, S. 402.) Vff. beschreiben eine Methode zur *Bestimmung der Kompressibilität von Flüssigkeiten und festen* (besonders amorphen) *Stoffen*, deren Wesen darin besteht, daß man durch Messung der Verschiebung eines dicht schließenden Kolbens das Volumen einer Fl. (Ricinusöl) bestimmt, die in das Untersuchungsgefäß gepreßt werden muß, um den Druck in demselben um einen manometrisch gemessenen Betrag zu steigern, und teilen Messungen an Ricinusöl, krystallisiertem u. amorphem Traubenzucker bei 25—100° u. Drucken von 250—2000 kg/qcm mit. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

Die *Kompressibilität von Ricinusöl* wächst bei konstantem Druck linear mit der Temp., nimmt bei konstanter Temp. mit steigendem Druck erheblich ab. Die des *krystallisierten Traubenzuckers* zeigt nur geringe Abhängigkeit von Druck u. Temp. Die des *amorphen Traubenzuckers* ist etwa doppelt so groß wie die des krystallisierten und wächst linear mit der Temp. und nimmt mit wachsendem Druck etwas

ab. Mit steigender Temp. nimmt die *Viscosität des amorphen Traubenzuckers* (bei 65° für schwache Kräfte nicht beweglich, bei 25° starres Glas) sehr schnell ab. Ähnlich verhält sich auch das *amorphe Betol* (vgl. TAMMANN, Ztschr. f. physik. Ch. **28.** 31; C. **1899.** I. 583); bei 100° leicht bewegliche Fl., bei 0° unbeweglich, bei —20° hartes Glas. Der großen Änderung der *inneren Reibung* mit der Temp. entspricht bei beiden Stoffen keine Änderung der Ausdehnung; die Volumenisobaren verlaufen geradlinig. Die Ursachen der hochgradigen Viscositätsänderung mit der Temp. sind nicht in einer der Viscosität parallel gehenden Änderung des *inneren Druckes* zu suchen; dieser wird sich vielmehr ebenfalls linear mit der Temp. ändern. (Ztschr. f. physik. Ch. **68.** 281—88. 7/12. [6/10.] 1909. Göttingen. Inst. f. physik. Chem.) GROSCHUFF.

A. Dumanski, *Über den Einfluß der Zentrifugalkraft auf das Gleichgewicht chemischer Systeme.* Vorläufige Mitteilung. Durch die Unterss. von DES COUDRES, BREDIG, LOBRY DE BRUYN und VAN CALCAR wurden Konzentrationsverschiebungen in Lsgg. und Gasgemischen unter dem Einflusse der Zentrifugalkraft konstatiert. Vf. hatte ähnliche Verss. mit wss. Lsgg. von CdJ_2, $FeCl_3$ und $HgNO_3$ angestellt und ebenfalls Konzentrationsverschiebungen durch andauerndes Zentrifugieren derselben hervorrufen können. Da aber diese Konzentrationsänderungen auch nach Aufhebung der sie bewirkenden Zentrifugalkraft nicht verschwanden, so glaubt Vf., dieselben auf tiefergehende chemische Veränderungen der untersuchten Systeme zurückzuführen. Im Falle der *Eisenchloridlsgg.*, die bekanntlich durch W. entsprechend der Gleichung: $FeCl_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3HCl$ hydrolysiert werden, soll der Hydrolysegrad durch die Zentrifugalkraft vergrößert werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41.** 1306—8. 24/11. 1909. Kiew. Polytechn. Lab.) v. ZAWIDZKI.

Hans Happel, *Zur Theorie und Prüfung der Zustandsgleichung.* Der Vf. verteidigt seine verbesserte VAN DER WAALSsche Formel (Ann. der Physik [4] **21.** 342; C. **1907.** I. 206) gegen Angriffe und Einwendungen von VAN RIJ (Diss., Amsterdam 1908), der die wichtigen Werte von $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{krit.}$ für die Edelgase nicht in einwandfreier Weise berechnet hat. Die verbesserte VAN DER WAALSsche Gleichung gibt die Werte von $\frac{T_{krit.}}{p_{krit.}}\left(\frac{dp}{dT}\right)_{krit.}$ für *Argon, Krypton* u. auch das weniger genau untersuchte *Xenon* ausreichend richtig wieder, was die Gleichung von VAN RIJ nicht tut. — Alles bisher beigebrachte Beobachtungsmaterial ist mit dem Satze des Vfs., daß Argon, Krypton und Xenon angenähert miteinander korrespondieren, verträglich. (Physikal. Ztschr. **10.** 1026—30. 15/12. [September] 1909. Tübingen.) W. A. ROTH-Greifswald.

M. M. Garver, *Eine kinetische Deutung des osmotischen Druckes.* Eine von Hilfshypothesen freie und einleuchtende Erklärung des osmotischen Druckes ist nach der Ansicht des Vfs. bisher noch nicht gegeben. Der Vf. behandelt das Problem thermodynamisch. Er verdünnt eine Lsg. reversibel u. isothermisch durch den Dampf des Lösungsmittels. Die dabei geleistete Arbeit ist von Anziehungskräften ganz unabhängig; dasselbe gilt auch von der ihr gleichen osmotischen Arbeit. Wenn die Hohlräume in der Wand der osmotischen Zelle von dem Dampf des Lösungsmittels erfüllt sind, verschwindet alles Paradoxe; dann tritt in der Zelle einfach eine isotherme Dest. ein, bis der „Filterdruck" erreicht ist.

Kinetische Vorstellungen helfen über die Schwierigkeiten hinweg, die eintreten, wenn man sich die Zwischenräume nicht von Dampf, sondern mit Fl. angefüllt denkt. Der Vf. leitet aus den kinetischen Grundverstellungen ab, daß die Ver-

teilung der mittleren Geschwindigkeit der Molekeln des Lösungsmittels durch das Auflösen eines nicht dissoziierten Stoffes wie Rohrzucker gegenüber dem reinen Lösungsmittel geändert wird: die Abweichungen vom Mittel werden kleiner; da wenige Molekeln mit größerer Geschwindigkeit vorhanden sind, sinkt der Dampfdruck. Dadurch erklären sich alle Erscheinungen wie Siedepunktserhöhung, Diffusion, Gefrierpunktserniedrigung etc. Auch die LANDSBERGERsche Siedepunktsmethode verliert nach der Anschauung des Vfs. alles Paradoxe. Befinden sich bei gleicher Temp. Lösungsmittel u. Lsg. nebeneinander, so haben beide Oberflächen dasselbe Absorptionsvermögen für Dampf, aber die Lsg. liefert weniger Dampf als das reine Lösungsmittel. Berühren sich beide Oberflächen, so dringen die Molekeln des Lösungsmittels, die größere Geschwindigkeit haben, in die Lsg. ein und können nicht so leicht heraus als herein, wenn nicht ein äußerer hydrostatischer Druck ihnen hilft. Ebenso erklärt sich die *Diffusion*, wenn Lsg. und Lösungsmittel sich berühren. (Journ. of Physical Chem. **13**. 679—90. Dezember. [August] 1909. State College. Pa.) W. A. ROTH-Greifswald.

The Svedberg, *Über die Existenz und die Eigenschaften disperser Systeme im Grenzgebiet zwischen den kolloiden und krystalloiden Lösungen.* II. Mitteilung. (I. Mitteilung Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **4**. 168; C. **1909**. II. 1613.) Vf. teilt zunächst frühere Verss. über die Zunahme der Absorption bei Anwachsen der Teilchengröße und die Herst. u. Eigenschaften *hochdisperser Goldhydrosole* (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **67**. 249; C. **1909**. II. 884) mit. Die (sehr schwach gefärbten) Reaktionsgemische von Goldchlorid, Hydrazinchlorhydrat u. Gelatine werden durch Hg nicht beeinflußt (ähnlich wie kolloides Au; bei Zusatz von $BaCl_2$ wird die Lsg. in normaler Weise rot), während *Goldion* auch bei Ggw. von Gelatine von Hg aufgenommen wird.

Weiter berichtet Vf. über einige spektralphotometrische Messungen der *Lage und Größe des Absorptionsmaximums in Absorptionsspektren von Goldhydrosolen in ihrer Abhängigkeit von der Teilchengröße*, aus denen sich ergibt, daß die *Absorptionskonstante k* nur etwa 6-mal so groß ist wie die des *Goldchlorids*, daß die Lage des Absorptionsmaximums mit abnehmender Teilchengröße sich kontinuierlich nach den kleineren Wellenlängen verschiebt und sich schließlich der des Goldchlorids im äußersten Violett nähert.

Nachtrag. Bei den *Absorptionsspektren von kolloiden Selenlösungen* zeigte sich besonders deutlich, wie die Absorption der kolloiddispersen Lsgg. mit abnehmender Teilchengröße sich derjenigen der molekulardispersen nähert. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **5**. 318—25. Dez. 1909. Upsala. Chem. Lab.) GROSCHUFF.

E. Caudrelier, *Von der Rolle der Kapazität der Elektroden bei der Entladung von Induktoren.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1257; C. **1909**. II. 96.) Der Vf. stellt eine neue Theorie auf zur Erklärung der Lichtstreifen, die bei der *Entladung* von *Induktoren* mit kurzer Funkenstrecke auftreten. Die mathematische Ableitung hat rein physikalisches Interesse. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 919—22. [22/11.* 1909].) BUGGE.

J. F. Spencer und **Margaret Le Pla**, *Eine Elektrode zur Messung der Konzentration der CO_3''-Ionen und der Zustand des Silbercarbonats in Lösung.* Die Vff. benutzten als *Elektrode* einen versilberten Pt-Draht, der mit frisch hergestelltem Ag_2CO_3 bedeckt war. Als bestes Verf. zur Darstellung von *Silbercarbonat* erwies sich langsames Zugießen einer sehr verd. Lsg. von $NaHCO_3$ zu einer konz. Lsg. von $AgNO_3$ unter ständigem Rühren; das so erhaltene $AgCO_3$ ist ein feinkörniges Pulver von schwefelgelber Farbe. Bei Verwendung von konz. Na-Bicarbonat

bekommt man einen weißen Nd., der nach einiger Zeit gelb wird, aber nicht homogen ist und kein konstantes Potential ergibt. Benutzt man normales Na_2CO_3, so fällt AgO mit. Die Vff. bestimmten mit dieser Elektrode das Potential von Lsgg., die genaue Quantitäten reinen Natriumcarbonats enthielten. Aus dem Potential jeder Lsg. wurde die Konzentration der Carbonationen jeder Lsg. berechnet. Die so erhaltene Konzentration der CO_3''-Ionen ermöglicht mit Hilfe der NERNSTschen Gleichung die Ermittlung des Potentials, das durch eine Normallsg. der CO_3-Ionen hervorgebracht wird. Es wurde gefunden: $Ag \cdot Ag_2CO_3 \cdot$ norm. $CO_3'' = +0{,}7545$ Volt. Die Vff. benutzten diesen Wert, um die Konzentration der CO_3''-Ionen in einer gesättigten Ag_2CO_3-Lsg. zu bestimmen und ferner die Löslichkeit des Ag_2CO_3 zu berechnen. Sie fanden $L = 1{,}16 \times 10^{-4}$ Mol. pro Liter W. bei 25°. Aus der Löslichkeit des Ag_2CO_3 und der Konzentration beider Ionen ließ sich der Grad der Hydrolyse feststellen; es zeigte sich, daß *Silbercarbonat* in wss. Lsg. fast vollständig hydrolysiert ist (96,6%). Damit stimmt überein, daß eine Lsg. von Ag_2CO_3 alkal. auf Lackmus und Methylorange reagiert. (Ztschr. f. anorg. Ch. **65**. 10—15. 4/12. [4/10.*] 1909. London. Bedford Coll.) BUGGE.

A. H. Taylor, *Über die Wechselstromvorgänge in der Aluminiumzelle.* Die bisherigen Verss. über das Verhalten von *Aluminiumelektroden* beschränken sich auf die Einw. eines Gleichstroms. Der Vf. arbeitet mit Wechselstrom und nimmt die sogenannte dynamische Charakteristik von Al-Elektroden in Lsgg. von Ammoniumborat bei 20° auf. Auf Grund seiner Ergebnisse gelangt der Vf. zu einer Erweiterung der SCHULZEschen Theorie (Ann. der Physik [4] **22**. 543; C. **1907**. I. 1174.) Die Wrkg. der Al-Zelle beruht auf der B. einer Gasschicht, die zwischen der oxydierten Al-Oberfläche u. einer für die Lsg. durchlässigen aus $Al(OH)_3$ bestehenden schleimigen Haut eingebettet ist. Die Ventilwrkg. erklärt sich durch das Leitendwerden der Gasschicht unter dem Einfluß der aus den Aluminiumoxydkathoden austretenden Elektronen. Mit zunehmender Frequenz des Wechselstroms nimmt die Ventilwrkg. ab, und die Kapazitätswrkg. zu. Entfernung der schleimigen Haut durch Reiben oder Schütteln erhöht die Ventilwrkg. (Ann. der Physik [4] **30**. 987 bis 1023. 14/12. [6/11.] 1909. Göttingen. Inst. f. angew. Elektrizität.) SACKUR.

Karl Lichtenecker, *Zur Widerstandsberechnung mischkrystallfreier Legierungen.* Ist eine Legierung nicht homogen, sondern besitzt sie ein etwa schachbrettartiges Muster aus zwei Materialien, so kann der Widerstand verschieden sein, wenn man sich den Körper nach Platten oder Stäben zerlegt denkt. Der Vf. behandelt den Fall mathematisch und versucht zu entscheiden, ob seine Formeln die Abweichung des spezifischen Widerstandes von der Mischungsregel erklärt, die man bei mischkrystallfreien Legierungen beobachtet hat. Die Übereinstimmung ist befriedigend. Wahrscheinlich rühren also die Abweichungen vom linearen Gesetz, wirklich von den Schwankungen des Stromfadenquerschnittes im Inneren des inhomogenen Leiters her. (Physikal. Ztschr. **10**. 1005—8. 15/12. [September] 1909. Reichenberg.) W. A. ROTH-Greifswald.

Adolf Heydweiller, *Über physikalische Eigenschaften von Lösungen in ihrem Zusammenhang. I. Dichte und elektrisches Leitvermögen wässeriger Salzlösungen.* Durch eine Reihe von systematischen Verss. hofft der Vf. über den noch unvollkommen bekannten Zusammenhang zwischen den verschiedenen physikalischen Eigenschaften der Lsgg. Aufschluß zu erhalten. Die vorliegende Abhandlung enthält Beststs. von Leitfähigkeit und Dichte der Lsgg. starker Elektrolyte bei 18°. Die Leitfähigkeiten wurden nach der KOHLRAUSCHschen Methode bestimmt; die spezifischen Gewichte zum Teil mit einer WESTPHALschen Wage, zum Teil durch Best. des Auftriebes eines Senkkörpers auf der Analysenwage. Die Messungen

erstrecken sich auf folgende Salze: *Lithiumbromid, Natriumbromid, Kaliumbromid, Lithiumjodid, Natriumjodid, Kaliumjodid, Calciumbromid, Strontiumbromid, Bariumbromid, Calciumjodid, Strontiumjodid, Bariumjodid, Ammoniumbromid, Magnesiumbromid, Ammoniumjodid, Magnesiumjodid, Kupferchlorid, Rubidiumchlorid, Cäsiumchlorid, Lithiumnitrat, Magnesiumnitrat, Bariumnitrat, Kaliumacetat, Kaliumchlorat, Kaliumjodat, Kaliumfluorid, Kaliumrhodanid, Kaliumchromat.* Fast bei allen Lsgg. kann man den relativen, äquivalenten Dichtezuwachs der Lsg. gegen Wasser von gleicher Temp. Δ als lineare Funktion des Dissoziationsgrades i darstellen nach einer Gleichung: $\Delta = Ai + B\,(1-i)$. Hierin bedeutet A den Dichtezuwachs für ein Grammäquivalent der Ionen, und B für ein Grammäquivalent der ungespaltenen Molekeln. Aus dem für die Konstanten A und B erhaltenen Zahlenwerte lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Für die gelösten ungespaltenen Molekeln gilt das Additionsgesetz der spezifischen Volumina; nur bei einigen Krystallwasser haltigen Salzen treten bei der Auflösung Kontraktionen auf, die für eine Hydratation innerhalb der Lsg. sprechen. Die Ionisation ist immer mit einem Dichtezuwachs verbunden, und zwar ist dieser letztere um so stärker, je größer die Beweglichkeiten der betreffenden Ionen sind. Für die Ionenwirkung gilt das Additionsgesetz; es lassen sich daher Moduln ableiten, die den Dichtezuwachs für jedes einzelne Ion angeben. (Ann. der Physik [4] **30.** 873—904. 14/12. [16/10.] 1909. Rostock. Phys. Inst.) SACKUR.

Alfred Coehn und Ulrich Raydt, *Über die quantitative Gültigkeit des Ladungsgesetzes für Dielektrika.* Nach COEHN laden sich Stoffe von höherer Dielektrizitätskonstante (DE.) bei der Berührung mit Stoffen von niederer DE. positiv auf (Ann. der Physik [3] **64.** 217; C. **99.** I. 401). Diesem Gesetz wird nunmehr eine quantitative Fassung gegeben. Als Maß für die Aufladung dient die maximale Steighöhe, bis zu welcher die Fll. von verschiedener DE. durch dieselbe elektromotorische Kraft durch eine Glascapillare getrieben werden. Die Einzelheiten des App. können ohne die der Abhandlung beigegebene Abbildung nicht erläutert werden. Die Verss. wurden mit möglichster Sorgfalt ausgeführt, und durch häufige Wiederholung der Messungen mit ein und derselben Fl., nämlich *Aceton*, wurde festgestellt, daß die Beschaffenheit der Capillare sich während der Messungen nicht verändert hatte. Als Stromquelle diente die Lichtleitung von 440 Volt. Die Temp. wurde durch einen Thermostaten konstant gehalten. Die Unters. erstreckte sich auf folgende Fll.: *Wasser, Nitromethan, Nitrobenzol, Acetonitril, Methylalkohol, Nitroäthan, o-Nitrotoluol, Aceton, Acetylaceton, Äthylalkohol, Propylalkohol, i-Butylalkohol, Acetophenon, Methyläthylketon, Äthylnitrat, Methylpropylketon, Benzaldehyd, Pyridin, Äthylenchlorid, Methylacetat, Anilin, Chloroform, Äthylenbromid, Benzol.* Bezeichnet man die beobachtete Steighöhe für eine Fl. von der DE. D mit h_D, so ergab sich mit großer Genauigkeit folgendes Gesetz: $\frac{h_D}{h_{\text{Eichfl.}}} = \frac{D - D_{\text{Glas}}}{D_{\text{Eichfl.}} - D_{\text{Glas}}}$.

Die Aufladung, die eine Fl. bei der Berührung mit Glas erfährt, ist also direkt proportional der Differenz der DE. von Fl. und Glas. Bestimmt man die DE. von Flüssigkeitsgemischen nach diesem Verf., das allgemein zur Best. von DE. Anwendung finden kann, so erhält man für die DE. der Mischungen einen schwach gekrümmten kontinuierlichen Verlauf. Der Einfluß gel. Elektrolyten auf die Steighöhe richtet sich nicht nach Maßgabe der Leitfähigkeit, vielmehr scheinen spezifische Wrkgg. der Ionen vorhanden zu sein. KOH z. B. verändert die Steighöhe des W. nicht, HCl dagegen erniedrigt sie stark.

Schließlich wurde auch der Temperaturkoeffizient der Steighöhe, bezw. der DE. untersucht. Die Resultate stehen mit anderen Erfahrungen über die Tempe-

raturabhängigkeit der DE. in guter Übereinstimmung. Eine theoretische Deutung des Ladungsgesetzes gelingt zurzeit noch nicht. Ionenbildung scheint nicht vorzuliegen, denn der Ersatz der Glascapillare durch Quarz oder durch Diamant, also durch Stoffe, die sicherlich keine Ionenbildner sind, beeinflußte die Gültigkeit des Gesetzes nicht. Die DE. von *Diamant* liegt zwischen 5,18 und 8,0. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1909**. 263—88; Ann. der Physik [4] **30**. 777—804. 30/11. [Juli] 1909. Göttingen. Inst. f. physik. Chem.) SACKUR.

H. Greinacher, *Über die Erhöhung der Leitfähigkeit flüssiger Dielektrika durch α-Strahlen.* Der Vf. hat früher (Le Radium **6**. 291; C. **1909**. I. 1111) bei festen Dielektricis keine nennenswerte Leitvermögenserhöhung durch α-Strahlen gefunden, wohl weil sich die Ionen zu rasch wieder vereinigen. Bei Vorverss. mit *flüssigem Paraffin* beobachtet der Vf. unter dem Einfluß der Strahlen eines Poloniumpräparates eine deutliche, wenn auch nicht sehr konstante Leitvermögenszunahme. Mit einem Präzisionsapparat und reinem Paraffinöl erhält der Vf. deutliche, konstante Ausschläge am Elektrometer, die von der Stromrichtung so gut wie unabhängig sind. Die Beweglichkeiten der erzeugten positiven und negativen Ionen sind also wenig verschieden. Mit steigendem Elektrodenabstand nimmt der Effekt ab, weil sich mehr Ionen wieder vereinigen. Die Ionen können weit über den Ionisierungsbereich der α-Strahlen hinaus verfolgt werden. Die komplizierte Abhängigkeit des Leitvermögenszuwachses von der angelegten Spannung läßt sich nach RUTHERFORD erklären. Eine Verfolgung der Kurve bis zur Sättigung war nicht möglich, weil bei höheren Spannungen Störungen auftreten. Bei *Petroläther* war diese von der Theorie geforderte Sättigung leichter bei verhältnismäßig kleinen Spannungen zu konstatieren. Die Sättigung tritt mit steigender Potentialdifferenz nur langsam ein, wie bei Luft. Bei Paraffinöl stellt sich auch der definitive Ausschlag nur langsam ein, wohl weil die gleichmäßige Verteilung der Ionen in der zähen Fl. Zeit braucht. — In Luft erhält man ceteris paribus einen weit größeren Effekt als in Fll., und sofortige Sättigung. In Petroläther erzeugt ein α-Teilchen etwa 2000, in Paraffinöl etwa 1000 mal weniger Ionen als in Luft. Der Vff. gibt eine einfache Demonstrationsanordnung für den untersuchten Effekt an. (Physikal. Ztschr. **10**. 986—97. 15/12. [Okt.] 1909. Zürich. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

de Broglie und **Brizard**, *Chemische Reaktionen und Ionisation der Gase.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1596; C. **1909**. II. 1299.) Die Vff. berichten über neue Verss., bei denen sie besonders darauf achteten, die Ablagerung von leitendem Staub auf der Oberfläche der Nichtleiter, sowie die Konvektionsvorgänge zwischen den Platten des Kondensators auszuschließen. Unter diesen Umständen wurde niemals eine *Leitfähigkeit* beobachtet, weder für Ammoniumchlorid, noch für nitrose Dämpfe. Bei der Oxydation von frisch geschnittenem *Natrium* wurde eine sehr schwache Leitfähigkeit konstatiert, die aber wohl auf die oberflächliche B. von mkr. sichtbaren Gasbläschen zurückzuführen ist. Bei der Einw. von *Ozon* auf *Ammoniak* entstehen Nebel, die ebenfalls nicht geladen sind. Diese Verss. bestätigen die von den Vff. schon früher ausgesprochene Ansicht, daß, wenn nicht physikalische Ursachen vorliegen (z. B. hohe Tempp., Zerreißen von Flüssigkeitsoberflächen beim Austreten von Gasen etc.), das umgebende Gas bei chemischen Rkk. nicht ionisiert wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 923—24. [22/11.* 1909].) BUGGE.

A. Sommerfeld, *Über die Verteilung der Intensität bei der Emission von Röntgenstrahlen.* Die Röntgenstrahlung entsteht zum Teil durch Bremsung der Kathodenstrahlenelektronen, zum Teil ist sie eine Art Fluorescenzstrahlung. Bei

kleinem At.-Gew. des Antikathodenmaterials (z. B. Kohle wie bei STARK, S. 230) überwiegt die Bremsstrahlung. Das PLANCKsche Elementarquantum spielt nur bei dem Fluorescenzanteil, nicht beim Bremsanteil mit; nur bei ersterem kann man von einer Wellenlänge sprechen. Der Vf. zeigt, daß die STARKschen Beobachtungen für den Bremsanteil auch aus der reinen elektromagnetischen Theorie heraus zu verstehen und abzuleiten sind, da diese ebenfalls Dyssymmetrien voraussehen läßt. Der Vf. zieht auch andere Arbeiten als die „mehr qualitativen" Verss. von STARK heran, die ähnliche Erscheinungen gelehrt haben, z. B. BASSLER, Ann. der Physik [4] **28**. 808; C. **1909**. I. 1532. Deren Diskussion bestätigt die Auffassung des Polarisationsanteiles der Röntgenstrahlen als Bremsanteil quantitativ und stärkt das Vertrauen in die Gültigkeit der elektromagnetischen Theorie auch für die Elementarprozesse des elektrischen Feldes, das durch die Lichtquantenspekulation zum Teil erschüttert schien. (Physikal. Ztschr. **10**. 969—76. 15/12. [6/12.] 1909.)
W. A. ROTH-Greifswald.

D. Isitani, *Photographische Wirkung einer gebrannten Holzfläche sowie einiger Flüssigkeiten.* Daß warmes Holz die photographische Platte beeinflußt, ist länger bekannt. Während Holz bei gewöhnlicher Temp. in 7 Tagen kaum ein Bild gibt, erhält man mit angebranntem in derselben Zeit ein sehr deutliches. Zwischen Holz und Platte läßt man am besten eine Luftschicht von einigen Zehntelmillimetern. Das von der gebrannten Fläche abgekratzte Pulver ist aktiv, gewöhnliche Holzkohle inaktiv. Die wirksame Schicht scheint die Übergangsschicht von Holz und Kohle zu sein. Papier läßt die Strahlung hindurch, Glas und Metallfolie nicht, dünnes Al-Pulver verstärkt sie. Zwischen Holz und Platte gebrachte Spalte zeigen, daß es sich um eine diffuse Strahlenwirkung handelt. Bringt man auf die aktive Fläche W. oder A., so erhält man keine Wrkg., Glycerin steigert die Wrkg. ein wenig, Kalilauge hemmt sie, Ammoniak erhöht sie; wegen der Einzelheiten der Verss. mit Ammoniak sei auf das Original verwiesen. (Physikal. Ztschr. **10**. 1003—5. 15/12. [4/10.] 1909. Tokyo. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Fritz Weigert, *Über chemische Lichtwirkungen. V. Photochemische Erscheinungen an Farbstofflösungen.* (IV. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 850; C. **1909**. I. 1137.) Da die Veränderung der chemisch außerordentlich verschieden zusammengesetzten Farbstoffe nicht auf eine einheitliche chemische Ursache zurückgeführt werden kann, hat Vf. eine gemeinsame, einfachere photochemische Erscheinung eingehend untersucht, nämlich die Vergrößerung der Gaslöslichkeit in bestrahlten Lsgg., als deren Ursache er im Lichte entstandene Kondensationskerne annimmt. — Um eine die Verhältnisse komplizierende, chemische Rk. zu vermeiden, wurde als Gas sauerstofffreier *Stickstoff* benutzt. Die Bestrahlungsgefäße bestanden aus weiten, horizontalen Glasröhren, die zum Teil mit der Farbstofflsg., zum Teil mit N_2 gefüllt waren. An einem Ende des weiten Rohres war eine Capillare mit mm-Skala angeschmolzen, welche unter der Flüssigkeitsoberfläche endigte, so daß die Flüssigkeitssäule in derselben den Druck des Gases in dem Rohr angab. Es wurden stets mehrere Gefäße gleichzeitig belichtet, unter denen eines mit W. u. N_2 gefüllt war. Die Druckdifferenz zwischen den Farbstoffgefäßen und dem Wassergefäß zeigt dann die Veränderung des Druckes in ersteren. N_2 ändert seine Löslichkeit in W. unter dem Einfluß des Lichtes nicht. Während der Bestrahlung schüttelte man die Gefäße; abgelesen wurde erst nach 5 Min. langem Schütteln im Dunkeln.

Es wurden untersucht *Uranin*, *Erythrosin*, $G(Br_4Cl_2)$, Erythrosin $J(J_4)$, *Phloxin*, (Br_4Cl_4), ferner *Methylviolett* und *Malachitgrün*. Mit Ausnahme des letzteren, das offenbar nur in geringem Maße die Linien des Quecksilberlichtes absorbierte, zeigten alle untersuchten Farbstoffe die gemeinsame Eigenschaft, daß der Gasdruck während

der Bestrahlung abnahm. Zunächst geschieht dies mit konstanter Geschwindigkeit, dann allmählich langsamer; bei längerer Belichtung tritt eine Art Ermüdung ein. Erythrosin J zeigte eine deutliche Umkehr im Licht. Außer bei dem sehr unempfindlichen Methylviolett beobachtete man bei allen Farbstoffen im Dunkeln nach einigen Tagen eine Druckzunahme, die beim Erythrosin J ca. 60% der maximalen Druckabnahme betrug; der Anfangswert wurde jedoch in keinem Falle wieder erreicht. Der Vorgang ist also nicht vollständig reversibel, oder die Rückverwandlung verläuft außerordentlich langsam. — Daß wahrscheinlich chemische Vorgänge nebenhergehen, beweist die Veränderung der Farbe der Lsgg. in einigen Fällen. Phloxin z. B. wurde gelblicher u. verlor die Fluorescenz fast vollkommen, ebenso Uranin, das gleichzeitig dunkler wurde.

Bezüglich der N_2-Aufnahme verhalten sich die einzelnen Farbstoffe verschieden. Eine Tabelle (im Orig.) enthält die Konzentration des untersuchten Farbstoffes (0,025—0,1%), die maximale Löslichkeitsvergrößerung in % gegen die Löslichkeit in W. bei 14,5° und die maximale Druckabnahme pro Stde. in mm W. — Während der Bestrahlung war die Quarzlampe (150 Volt, 3 Amp.) ca. 16 cm von der Fl. entfernt. — Für einige Verss. ist die Veränderung des Stickstoffdrucks mit der Zeit in einem Diagramm veranschaulicht. — Es wurde auch versucht, den absorbierten N_2 durch Erhitzen der Lsg. wieder auszutreiben. Der hierzu benutzte App. (Differentialadsorptiometer) ist im Original abgebildet; er gestattet die schnelle Feststellung kleiner Löslichkeitsdifferenzen. Mit Hilfe dieses App. ermittelte man, daß die belichteten Farbstofflsgg. eine um 10—20% größere Gaslöslichkeit besitzen als reines W. oder die unbelichteten Lsgg. Die großen Löslichkeitsunterschiede, welche man aus den Druckdifferenzen berechnet hatte, konnten hier nicht beobachtet werden; der N_2 scheint sich nur schwer vollständig aus der Lsg. auskochen zu lassen. — Erklärlich wird die Löslichkeitsvergrößerung nur durch die Annahme von Kondensationskernen, die den N_2 in sehr großer Konzentration auf ihrer Oberfläche kondensieren können, wodurch die mittlere Konzentration des Gases wächst. In Übereinstimmung mit diesen Tatsachen geht aus manchen älteren, in der Literatur beschriebenen Verss. (Gros) hervor, daß beim Schütteln von Farbstofflsgg. mit O_2 im Lichte bisweilen ca. 50% mehr als die zur Oxydation erforderliche O_2-Menge verbraucht wurde. Der von Gros scheinbar erbrachte Beweis, daß das Ausbleichen der Farbstoffe auf einem Oxydationsvorgang beruht, wird durch die Auffindung der rein physikalischen Löslichkeitsvergrößerung im Licht hinfällig. — Die gleichen Erscheinungen wie bei Farbstofflsgg., konnten auch bei anderen photochemisch interessanten Substanzen beobachtet werden, z. B. Chininsulfat, Blutlaugensalz und Uranylnitrat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 164—72. 22/1. 1910. [14/12. 1909] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) Jost.

Alfred Coehn und **Hans Becker**, *Studien über photochemische Gleichgewichte. III. Das Lichtgleichgewicht des Phosgens.* (II. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3183; C. **1909**. II. 1303.) Bei allen durch Licht beeinflußten Rkk. in homogenen, gasförmigen Systemen scheint Licht geeigneter Wellenlänge auch Gleichgewichtsverschiebungen herbeizuführen. Wie (l. c.) für HCl, weisen Vff. dies nun auch für die *Phosgen*rk., $CO + Cl_2 = COCl_2$ nach. Weigert (Ann. der Physik [4] **24**. 55; C. **1907**. II. 1737) hat, obwohl er bei 500° arbeitete, eine Veränderung des Gleichgewichtszustandes nicht feststellen können, weil das Glasgefäß, in welchem die Rk. stattfand, die allein wirksamen ultravioletten Strahlen abblendete. — Da nun HCl schon bei Zimmertemp. durch Licht zerlegt wird, so war vorauszusehen, daß für Phosgen, das allein durch Wärme schon bei 500° zu 67% zers. ist, eine Erhöhung der Temp. nicht erforderlich sein würde. Die Versuchsanordnung war folgende: Man ließ das in einer gläsernen Bombe enthaltene Phosgen durch eine

sehr enge Capillare absieden; die Dämpfe traten in ein Quarzrohr von 20 cm Länge und 0,5 cm Weite und gelangten durch eine geschwärzte Capillare in den Absorptionsapp. In ca. 2 cm Abstand vom Quarzrohr lag parallel das Leuchtrohr einer Quecksilberquarzlampe.

In W. geleitet, zerfällt Phosgen: $COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCl$. Sammelt sich also über einer mit KOH gefüllten Vorlage kein Gas mehr an, so ist keine Luft, sondern nur $POCl_3$ im Quarzrohr vorhanden. Wird nun aber die Lampe eingeschaltet, so tritt wieder Gas auf, das sich als *Kohlenoxyd* erweist. Eine angesäuerte KJ-Lsg. bleibt zunächst ungefärbt; unter dem Einfluß der Bestrahlung scheiden die austretenden Dämpfe Jod ab. Damit ist die Entstehung von CO und Cl_2 aus Kohlenoxychlorid im Lichte erwiesen. Die Best. des Gleichgewichtes für verschiedene Lichtstärken ließ sich in sehr einfacher Weise manometrisch durchführen. Der Grad der Zersetzung wird in folgender Weise bestimmt. Man mißt das in einer bestimmten Zeit entwickelte CO_2; nach Einschalten der Lampe besteht ein Teil des Gases aus CO; das Volumen bleibt dasselbe. Fängt man nun über KOH auf, so bleibt nur CO übrig. Passierte z. B. in 1 Min. 1 ccm Phosgengas das Quarzrohr, und sammelte sich über W. entsprechend CO_2 an, so bedurfte es nach Ersatz des W. durch KOH zum Auffangen von 1 ccm CO der Zeit von 25—30 Min.; die Zers. betrug mithin 3,3—4%. Der Effekt ist wesentlich durch sehr kurzwellige, ultraviolette Strahlen bedingt; in Uviolglas war die Zers. nur 0,46—0,5%; im gewöhnlichen Glase 0. — Bei den bisher untersuchten Fällen vollzieht sich eine Verschiebung des Dunkelgleichgewichtes (Arbeitsleistung) nur im Ultraviolett. Die Wrkg. des sichtbaren Lichtes bei HCl und $COCl_2$ ist lediglich eine katalytische; das damit erreichte Gleichgewicht ist identisch mit dem gewöhnlichen Dunkelgleichgewicht. — Durch ultraviolettes Licht erfährt auch *Wasser*dampf eine erhebliche Zerlegung in seine Bestandteile. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 130—33. 22/1. [3/1.] Göttingen. Photochem. Abt. d. Inst. f. phys. Chem.)
JOST.

F. Emich, *Über Mikrochemie, mit besonderer Berücksichtigung der Arbeiten von H. Behrens.* Zusammenfassender Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 10—45. 22/1. 1910. [27/11.* 1909].)
JOST.

L. Brüninghaus, *Über eine Beziehung zwischen der Absorption und der Phosphorescenz.* (Vgl. G. URBAIN. S. 10.) Es läßt sich häufig die Beobachtung machen, daß die Phosphorogene absorbierende, die Verdünnungsmittel lichtdurchlässige Substanzen sind; man kann daher annehmen, daß zwischen dem Absorptionsspektrum eines Phosphorogens und seinem Phosphorescenzspektrum eine Wechselbeziehung besteht. Um zu erfahren, wie weit diese Hypothese zutreffend sei, hat Vf. die Absorptions- und Phosphorescenzspektren verschiedener seltener Erden und gebräuchlicher Phosphorogene miteinander verglichen und dabei folgendes gefunden. — 1. Seltene Erden. In den Absorptionsspektren dieser Substanzen unterscheidet man Absorptionszonen und Transparenzzonen, in den Phosphorescenzspektren Emissionszonen und dunkle Zonen. Die mittleren Emissionszonen sind im allgemeinen wenig entfernt von den mittleren Absorptionszonen. Die Emissionszonen fallen nicht mit den Absorptionszonen, sondern im Gegenteil mit den Transparenzzonen zusammen; es wechseln daher im allgemeinen die Absorptionsbänder mit den Phosphorescenzbändern ab.

2. Gebräuchliche Phosphorogene. Auch hier liegen die Phosphorescenzzonen zwischen den Absorptionszonen, denn diese Substanzen phosphorescieren im allgemeinen in einer von ihrer Reflexions- oder Transparenzfarbe wenig verschiedenen Nuance. — Diese Erscheinungen treten in einer Weise auf, als ob das Licht von den in der Tiefe der phosphorescierenden Materie befindlichen Phos-

phorogenen ausginge und darauf durch die Oberfläche absorbiert würde derart, daß die an der äußeren Schicht der Materie wahrzunehmenden Strahlen gerade diejenigen sind, für welche das Phosphorogen relativ durchlässig ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1124—27. [13/12.* 1909.].) DÜSTERBEHN.

A. Dufour, *Dissymmetrien beim Zeemaneffekt bestimmter Emissionsbanden von Dämpfen.* (Vgl. Le Radium **6**. 298; C. **1909**. II. 2060). Untersucht wurden verschiedene Banden im Spektrum der Dämpfe von *Calciumfluorid, Strontiumchlorid* u. *Strontiumfluorid.* Man findet für einige magnetische Komponenten Intensitätsdissymmetrien wieder, die den früher beim Cr-Spektrum beobachteten entsprechen. Außerdem lassen sich in einigen Fällen Dissymmetrien in der Schärfe zwischen den Komponenten von entgegengesetzter Zirkularschwingungsrichtung konstatieren. Diese Dissymmetrien sind vom Sinn des magnetischen Feldes abhängig. Die magnetischen Dupletts, welche die Randlinien der meisten Banden liefern, sind im allgemeinen symmetrisch zur ursprünglichen Lage. Eine Ausnahme hiervon macht die Bande D'' (λ = 6064,5) des CaF_2. Weitere Einzelheiten über die magnetische Zerlegung von Banden, bei denen positive und negative Dupletts entstehen, müssen im Original nachgelesen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 917—19. [22/11.*] 1909.) BUGGE.

T. Royds, *Anhang zur Arbeit von Herrn F. Paschen über: „Die Seriensysteme in den Spektren von Zink, Cadmium und Quecksilber".* (Vgl. S. 407.) PASCHEN hat vermutet, daß die einfachen Linien einiger Serien einen normalen Zeemaneffekt zeigen. Der Vf. hat diese Annahme bestätigt, allerdings erwies sich der Effekt nur bei wenigen Linien als so scharf, daß eine quantitative Messung möglich war. Aus den Messungen berechnet sich für e/m der Wert $1{,}77 \cdot 10^7$, in Übereinstimmung mit dem Kathodenstrahlwerte. (Ann. der Physik [4] **30**. 1024. 14/12. [23/11.] 1909.) SACKUR.

Peter Paul Koch, *Über Methoden der photographischen Spektralphotometrie.* Die bisherige Spektralphotometrie gründet sich auf die subjektive Best. gleicher Helligkeit zweier gefärbter Felder. Dieses Verf. ist ungenau und setzt vor allem das Vorhandensein größerer farbiger Flächen voraus, ist also zur Photometrierung von Spektrallinien ungeeignet. Der Vf. arbeitet daher ein photographisches Verf. aus, das auf folgender Grundlage beruht: Man belichtet eine photographische Platte mit der zu photometrierenden Erscheinung u. bringt auf dieselbe Platte eine Reihe von „Intensitätsmarken", deren Intensitäten bekannt sind, und deren Wellenlänge die gleiche ist wie die der zu photometrierenden Lichtquelle. Die Intensitätsmessung erfolgt dann durch Ausmessung der Schwärzung. — Durch eingehende Verss. werden die Anwendbarkeit der Methode, die Herst. der Vergleichsmarken bekannter Intensität und auch die Fehlerquellen erörtert. (Ann. der Physik [4] **30**. 841—72. 14/12. [16/10.] 1909. München. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

Edm. van Aubel, *Über die Bildung von Ozon unter dem Einfluß von ultraviolettem Licht.* Eine Porzellanschale mit *Olivenöl* wurde in den Bereich einer Quarzquecksilberlampe gebracht. Nach 2stdg. Bestrahlung war das Öl entfärbt; eine Probe gab nach dem Erkalten mit einer Lsg. von Jodkaliumstärke bald Blaufärbung. Ebenso ließ sich in käuflichem *Petroleum*, das 5 Stdn. bestrahlt worden war, deutlich *Ozon* nachweisen. In beiden Fällen gab die nicht bestrahlte Fl. mit Jodkaliumstärkelsg. keine Blaufärbung. Danach ist die B. von Ozon unter dem

Einfluß von ultravioletten Strahlen außer Zweifel. Da W. mit O_3 Wasserstoffperoxyd liefert, konnte in mit ultraviolettem Licht bestrahltem W. H_2O_2 nachgewiesen werden (mittels der photographischen Methode). — Auf dem Boden einer flachen Porzellanschale wurde ein Stück Filtrierpapier gelegt, das mit KJ-Stärkelsg. getränkt war. Darüber wurde in 1,2 mm Entfernung eine 4 mm dicke Quarzplatte angebracht, und zwar so, daß das Filtrierpapier von ihr nicht ganz bedeckt war. Die Schale wurde den Strahlen einer Hg-Quarzlampe ausgesetzt. Es trat bald an den nicht von der Quarzplatte bedeckten Stellen Blaufärbung ein, während der von ihr bedeckte Teil keine Blaufärbung zeigte, da die ozonisierte Luft schwierig in den Raum unter der Platte eindringen konnte. Der Versuch beweist, daß das Jod nicht etwa durch die direkte Wirkung der ultravioletten Strahlen (die die Quarzplatte durchdringen) in Freiheit gesetzt wird, sondern durch das Ozon, das zunächst gebildet wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 983—85. [29/11.*] 1909.) BUGGE.

L. Marino, *Zur Kenntnis der peroxydierten Verbindungen. Selenige S.* läßt sich weder vom Luftsauerstoff, noch vom H_2O_2 in saurer Lsg., noch von Ozon, noch schließlich von der BERTHELOTschen Fl. (Ann. Chim. et Phys. [5] **21**. 176), die H_2O_3 enthalten soll, oxydieren, *schweflige S.* wurde durch letztere dagegen sofort vollständig in H_2SO_4 verwandelt. Wenn sich bei Einw. von H_2O_2 auf Chromsäure eine peroxydierte Verb. tatsächlich bildet, was nicht zweifelhaft sein kann, u. diese Verb. sich durch bloßes Schütteln zers., so muß man nach Vf. auch annehmen, daß bei der analogen Rk. zwischen H_2O_2 und $KMnO_4$ eine *peroxydierte Verb.* entsteht, die schon bei niedriger Temp. unter Abspaltung von O zerfällt. Es handelt sich um eine wirkliche Zers. einer recht unbeständigen Verb., die oxydierende Eigenschaften besitzt. Daß es sich dabei um H_2O_3 handelt, wie BERTHELOT annimmt, ist wenig wahrscheinlich. Man müßte vermuten, daß H_2O durch $KMnO_4$ in H_2O_3 verwandelt wird, während doch selbst energischere Oxydationsmittel diese Wrkg. keineswegs besitzen. Eher dürfte die B. einer höheren, allerdings farblosen *Manganverb.* angenommen werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **65**. 25—31. 4/12. [5/10.] 1909. Florenz. Allgem. Chem. Lab. del R. Inst. di Studii Superiori.) ROTH-Cöthen.

Otto Scheuer, *Dichte des Chlorwasserstoffs und das Atomgewicht des Chlors.* Die Ergebnisse seiner schon früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 599; C. **1909**. II. 1836) kurz mitgeteilten Verss. beschreibt Vf. genauer. 1. Die Best. der DD. von HCl wurde nach der Ballonmethode mit einer größeren Anzahl von Ballons an sorgfältig gereinigtem und trocknem Gas durchgeführt, das aus NaCl u. H_2SO_4 dargestellt war. 2. In 7 Versuchsreihen mit 28 Resultaten ergab sich als Gewicht des l HCl bei $t = 0^0$, $H = 760$ mm, $h = 0$, $\lambda = 45^0$

$L_{HCl} = 1{,}6394$ oder auf Luft (1,29278) bezogen: 1,2681, auf Sauerstoff (1,4290): 1,1472.

3. Aus den DD. des HCl wurde als At.-Gew. für Cl der vorläufige Wert 35,45 berechnet. 4. Die Verss. ließen nicht erkennen, daß eine Kondensation des HCl an den Glaswänden oder im Hahnfett des Ballons auftritt, die eine Korrektur der Dichtezahl involvieren würde. In einem Nachwort setzt sich Vf. mit den Versuchsresultaten von GRAY u. BURT (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1633; C. **1909**. II. 2121) die nach Abschluß seiner Arbeit erschienen sind, ausführlich auseinander. (Ztschr. f. physik. Ch. **68**. 575—615. 24/12. [19/10.] 1909. Genf. Univ.-Lab. f. techn. u. physik. Chemie.) LÖB.

E. Cornec, *Über die Formel der Unterphosphorsäure.* (Forts. von S. 144.) Die Kryoskopie der freien Unterphosphorsäure und ihrer Kaliumsalze, sowie der Ver-

gleich der Leitfähigkeit des neutralen Na-Salzes mit derjenigen des Natriumpyrophosphats veranlassen den Vf., der Unterphosphorsäure die doppelte Formel, $H_4P_2O_6$, zuzuerteilen. Von den verschiedenen Beweisen zugunsten der einfachen Formel scheint bei einer kritischen Nachprüfung nur einer, nämlich die Tonometrie der Ester, bestehen zu bleiben. Bevor man aber annehmen kann, daß die S. $H_4P_2O_6$ Ester von der Formel R_2PO_3 liefert, müssen diese Ester von neuem studiert werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 1121—26. 20/12. 1909. Rennes. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

S. Tanatar, *Bemerkung zur Abhandlung der Herren E. H. Riesenfeld und B. Reinhold über: „Die Existenz echter Percarbonate und ihre Unterscheidung von Carbonaten mit Krystallwasserstoffperoxyd"*. Nach RIESENFELD, REINHOLD (S. 4) unterscheiden sich die echten Percarbonate von den Carbonaten mit Krystall-H_2O_2 dadurch, daß sie aus neutralem KJ sofort Jod ausscheiden. Dies beweist aber nichts, denn in der Lsg. des Kaliumpercarbonats von CONSTAM, HANSEN ist neben H_2O_2 Kaliumdicarbonat vorhanden, während die Lsg. des Natriumpercarbonats des Vf. kein Dicarbonat enthält. Da nun die Dicarbonate von K und Na Jodlsg. nicht entfärben, Carbonate dagegen sofort unter B. von Salzen der unterjodigen S., so scheidet H_2O_2 aus KJ in Ggw. von Dicarbonaten sofort Jod aus; in Ggw. von Carbonaten ist die Jodausscheidung nicht sichtbar. Sekundär erfolgt hierauf die beobachtete O_2-Entw. durch Umsetzung der *unterjodigen Säure* mit H_2O_2. Durch Ansäuern mit H_2SO_4 wird dann natürlich kein Jod mehr ausgeschieden. Lag $K_2C_2O_6$ vor, so vermehrte sich durch H_2SO_4 die Jodausscheidung; schließlich wurde nicht die Jodmenge bestimmt, welche durch Einw. des Percarbonats auf KJ frei wird, sondern die, welche bei der Einw. von Percarbonat (oder H_2O_2) auf Jodwasserstoff entsteht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 127—28. 22/1. 1910. [20/12. 1909.] Odessa. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

Ludwig Weiss und **Theodor Engelhardt**, *Über die Stickstoffverbindungen des Siliciums*. Die Vff. besprechen zunächst ausführlich die Literatur der *Stickstoffverbindungen* des *Siliciums*. Diese Verbb. sind insofern von besonderem Interesse, als sie voraussichtlich für die Lsg. des Problems der Bindung des Luftstickstoffs in Betracht kommen werden. Zur *Darst. von reinem Silicium* reduzierten die Vff. Kieselfluorkalium mit Al, indem sie in einem Tiegel aus hessischem Ton die Si-Verb. mit einem Al-Barren (35 g Al auf 100 g Salz) erst auf schwache Rotglut, dann $^1/_2$ Stde. bei voller Glut eines Gas- oder Windofens erhitzten. Mit fein verteiltem Al erhält man nur schwierig einen Regulus. Die Ausbeute betrug 95 bis 117% Si (über 100% infolge Reduktion des Tiegelmaterials). Die Reguli werden von anhaftender Schlacke befreit u. zur weiteren Reinigung im wesentlichen nach der von VIGOUROUX angegebenen Methode gereinigt. Das mit käuflichem Al hergestellte Si (= I) enthielt 98,52% Si, 0,37% Fe, 0.12% Cu und 0,72% SiO_2. Bei Verwendung von elektrolytischem 99,5%ig. Al wurde Silicium (= II) erhalten, das 97,4% Si, 1,51% Al, 0,26% Fe, 0,12% Cu und 0,41% SiO_2 enthielt. Der Gehalt an Fe scheint demnach aus den Tiegeln zu stammen. Von beiden Si-Proben wurden mit dem MUTHMANNschen Pyknometer Beststs. des spezifischen Gewichts vorgenommen, wobei Tetrachlorkohlenstoff als Pyknometerflüssigkeit Verwendung fand, da W. schon bei gewöhnlicher Temp. stark von Si unter Gasentw. zers. wird. Für Si I ergab sich als spez. Gew. **2,3013**, für Si II 2,3391; Mittel aus beiden Beststs. 2,3391. Die Reaktionsfähigkeit des krystallisierten Si gegen Sauerstoff ist nur gering; noch bei 700° bleibt es im O-Strom unverändert.

Zur Darstellung der Stickstoffverbindungen des Si wurde das in einem Schiffchen aus Berliner Porzellan befindliche Si in einem Strom von reinem N in einem Platinfolienröhrenofen von HERAEUS erhitzt. Hierbei wurde sowohl die Temp.

(mittels Thermoelement) gemessen als auch die N-Aufnahme quantitativ verfolgt. Die Bildungstemp. des Siliciumstickstoffs scheint zwischen 1240—1300° zu liegen. Bei dieser Temp. ist die Reaktionsgeschwindigkeit verhältnismäßig gering. Doch konnte bei höheren Tempp. die zu erwartende raschere Bldg. von Nitrid nicht beobachtet werden. Im MOISSANschen Ofen erhält man weiße und braune Sublimate (SiO, Siliciummonoxyd?), die frei von Nitrid und Cyan sind. Wiederholte Verss. zeigten, daß beim Erhitzen des krystallisierten Si im N-Strom mehrere Substanzen nebeneinander entstehen. Das grauweiße Rohprod. ist sehr voluminös, fühlt sich wie Kork an und wird von elektropositiven Körpern angezogen. Es enthält noch sehr viel unveränderliches Si. Je nachdem man die Entfernung des letzteren durch Kochen mit Ätzkalilsg. oder durch Behandeln mit Salpeterflußsäuregemisch bewirkt, kann man 2 verschiedene Körper erhalten. Im ersteren Fall entsteht *Siliciumsesquinitrid*, Si_2N_3, das mit dem von SCHÜTZENBERGER und COLSON hergestellten Nitrid identisch ist (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **92b** [1881] 1508; C. **81**. 520). Im zweiten Fall bildet sich SiN, *Silicocyan*. Erhitzt man das Si im N-Strom bis zur Sättigung, so nähert sich die Zus. der so entstehenden Prodd. immer mehr der Formel Si_3N_4, die nach 7-stdg. Erhitzen erreicht wird. Dieses eigentliche „*Siliciumnitrid*" erleidet keine Veränderung, wenn man es mit Ätzkalilösung und HF behandelt. Durch Behandlung mit einem Gemisch von Salpeter- und Flußsäure erleidet es eine teilweise Zers., während Si_2N_3 unter den gleichen Verhältnissen N abspaltet und in Silicocyan übergeht.

Alle 3 Nitride sind weiße amorphe Substanzen. Das spezifische Gewicht beträgt für SiN **3,17**, für Si_3N_4 **3,44** u. für Si_2N_3 **3,64**, ist also dem N-Gehalt direkt proportional. Gegen chemische Einflüsse zeigen sich die Nitride sehr widerstandsfähig. Verd. SS., außer HF, sind ohne Einw. Konz. H_2SO_4 zers. bei anhaltendem Erhitzen teilweise unter B. von Ammoniumsulfat. Beim Schmelzen der Nitride mit Ätzkali findet Zers. unter NH_3-Entw. statt. Pb-Chromat, -superoxyd, und -oxyd werden unter N-Entw. reduziert. Mit Wasserdampf werden, auch bei höheren Tempp., nur Spuren von NH_3 entwickelt. — DEVILLE u. WÖHLER erhielten durch Erhitzen von krystallisiertem Si im Koksfeuer eine Verb., die sie als reines Nitrid ansahen (Journ. f. prakt. Chemie **77**. 499; C. **59**. 570). SCHÜTZENBERGER u. COLSON wiesen nach, daß die so erhaltene Substanz C-haltig war; sie nahmen die Existenz einer Verb. Si_2C_2N, des *Carbazotsiliciums*, an. Die Vff. haben den DEVILLE-WÖHLERschen Vers. wiederholt, wobei sich am geeignetsten die Anwendung eines Graphittiegels erwies, in dem das Si 2 Stdn. auf nahezu Weißglut erhitzt wurde. Der so erhaltene Regulus wurde mit Ätzkalilsg. und mit HF behandelt und gab dann eine grüne Substanz. Die Analysen des Rohprod. u. des gereinigten Körpers sprechen dafür, daß in den durch Erhitzen von Si in den Flammengasen eines Kohlenfeuers erhaltenen Prodd. wahrscheinlich ein *Tricarbosiliciumstickstoff*, Si_3C_3N, vorhanden ist. Starke HF führt diesen Körper unter N-Abspaltung über in das grün gefärbte, dem Carborund analog zusammengesetzte *Carbosilicium*. Die Einzelheiten der Analyse der untersuchten Substanzen, insbesondere von technischem *Silicium*, müssen im Original nachgelesen werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **65**. 38—104. 4/12. [19/10.] 1909. München. anorg. Lab. der techn. Hochschule.) BUGGE.

L. Bruner und **J. Zawadzki**, *Über die Gleichgewichte bei der Schwefelwasserstoffällung der Metalle.* (Ztschr. f. anorg. Chem. **65**. 136—51. 23/12. [29/10.] 1909. — C. **1910**. I. 5.) BLOCH.

Lecoq de Boisbaudran, *Über die Bandenspektra des Bariums und des Aluminiums.* Der Vf. ist der Ansicht, daß sehr viele sogenannte „*Oxydbanden*" in Wirklichkeit den Metallen zukommen (vgl. BÖRSCH, Ztschr. f. wiss. Photographie,

Photophysik u. Photochemie **7**. 297; C. **1909**. II. 1199). Er stützt seine Anschauung auf den Nachweis zahlenmäßiger Beziehungen zwischen den Wellenlängen der Banden des Barium- u. Aluminiumspektrums und den Wellenlängen der Spektrallinien bei hoher Temp. Die Einzelheiten seiner Berechnungen lassen sich nicht auszugsweise wiedergeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 899—903. [22/11.*] 1909.) BUGGE.

W. O. Robinson und **W. H. Waggaman**, *Basische Magnesiumchloride.* Die bisherigen, stark widerspruchsvollen Angaben über basische Magnesiumsalze werden zusammengestellt. Der Vf. bestimmt die Löslichkeit von Magnesiumhydroxyd in verschieden konz. Magnesiumchloridlsgg. bei 25°. 6 Monate lang werden verschieden konz. $MgCl_2$-Lsgg. mit verschieden großen Portionen von MgO geschüttelt; alsdann ist vollständige Konstanz erreicht. In den verd. Lsgg. bleibt ein amorpher Nd., in konz. ist er krystallinisch; Rückstand und Lsg. werden in bezug auf $MgCl_2$ und MgO analysiert. Eine Aufzeichnung der Analysenresultate der Rückstände in dem Dreiecksdiagramm H_2O, HCl, MgO ergibt, daß bis zu einer Lsg. von ca. 10 g $MgCl_2$ in 100 ccm Lsg. eine unbestimmte feste Lsg. in $MgCl_2$ u. H_2O vorliegt, von dieser Konzentration aufwärts bis zur gesättigten $MgCl_2$-Lsg. existiert ein *basisches Magnesiumchlorid von bestimmter Zus.*: $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 10H_2O$. (Journ. of Physical. Chem. **13**. 673—78. Dez. 1909. Washington D. C. Bureau of Soils. U. S. Departm. of Agricult.) W. A. ROTH-Greifswald.

N. Gutowsky, *Zur Theorie des Schmelz- und Erstarrungsprozesses der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen.* (Vgl. GOERENS und GUTOWSKY, Metallurgie **5**. 137; C. **1908**. I. 1952; GUTOWSKY, Metallurgie **5**. 463; C. **1908**. II. 1300.) Vf. untersuchte zur Nachprüfung des von CARPENTER u. KEELING (Journ. of the Iron and Steel Inst. **1904**. I. 224) aufgestellten Diagramms thermisch und mkr. Legierungen von 0,04—4,94% C, die er im Kryptolofen in Magnesiatiegeln (je ca. 150 g) aus schwedischem Nageleisen, bezw. schwedischem Roheisen und reinem Graphit herstellte. Insbesondere wurden die Tempp. der beginnenden Erstarrung mittels Abkühlungskurven, die Tempp. der beginnenden Schmelzung nach der Abschreckmethode, die Zeiten der eutektischen Krystallisation nach der Methode von TAMMANN möglichst genau bestimmt. Die Liquiduskurve entspricht den Angaben von CARPENTER und KEELING; F. von reinem Fe 1505° (CARPENTER, Metallurgie **22**. 679. [1908]); eutektischer Punkt [Mischkrystalle + Fe_3C] 4,2% C bei 1134°. Die Soliduskurve liegt viel tiefer als bisher angenommen; die eutektische Linie bei 1134° erstreckt sich bis 1,7% C. Die Erscheinung, daß die eutektischen Haltepunkte auf den Abkühlungskurven um so tiefer liegen, je geringer der Kohlenstoffgehalt der Schmelze, ist auf Unterkühlung zurückzuführen. — Nach Zementierungsverss. erstreckt sich die Kurve der *Löslichkeit von Zementit in Eisen* vom Eutektoid 9,5% C bei 700° bis zum Mischkrystall 1,7% C bei 1134°. — Ferner untersuchte Vf., unter Benutzung der Abschreckmethode, die Veränderung der Struktur und chemischen Zus. von Roheisen bei langsamem Erhitzen und fand, daß in *grauem Roheisen* (2,2% Graphit und 1,38% gebundener C) die *zementierende Wirkung des Graphits* erst oberhalb 1000° nachweisbar wird und ihren größten Wert zwischen 1120 und 1150° erreichte (oberhalb 1160° ist kein Graphit mehr vorhanden), u. daß bei langsamem Erhitzen von *weißem Roheisen* ein plötzlicher *Zerfall von Zementit* unterhalb der eutektischen Temp. stattfindet unter B. eines Gemisches von elementarer Kohle (Graphit und Temperkohle) und Eisen mit 1,7% gebundener Kohle. — Die Abhandlung ist mit vielen Tabellen, Kurvenbildern und Mikrophotographien versehen. (Metallurgie **6**. 731—36. 22/11. u. 737—43. 8/12. 1909. Tomsk u. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

G. **Wyroubow**, *Ein neues Doppelnitrat der seltenen Erden.* Wurde das bei 115° getrocknete wasserhaltige *Didymammoniumnitrat* in absol. A. gel. und bei 50° langsam eingedampft, so entstanden ziemlich große, wasserfreie, rhombische Krystalle, welche zur Schonung der Oberfläche nach dem Abgießen der Mutterlauge bei ihrer Bildungstemp. getrocknet werden mußten. Dieselben stellen das neue Salz $5DiON_2O_5, 6NO_3NH_4$ dar. Der Vergleich mit den bereits bekannten Doppelsalzen, also dem Hydrat u. dem kubischen Anhydrid, zeigt, daß bestimmten Tempp. bestimmte Verhältnisse der beiden Nitrate entsprechen. Auffällig daran ist nur, daß die Umwandlungen ebensogut in den Lsgg. wie in den bereits gebildeten Krystallen erfolgen. Das kubische Salz wird bei gewöhnlicher Temp. mehr oder weniger rasch doppeltbrechend, und auf einem aus einem rhombischen Krystall geschnittenen Blättchen sieht man beim Erwärmen isotrope Flecke entstehen, durchspickt von kleinen, doppeltbrechenden Punkten, dem bei der Umwandlung eliminierten Ammoniumnitrat. Die ziemlich stark doppeltbrechenden, rhombischen Krystalle haben 0,4806 : 1 : 0,9451. (Bull. Soc. franç. Minéral. **32**. 365—68. Aug. 1909.) ETZOLD.

G. **Wyroubow**, *Über einige Uranverbindungen. Uranosulfat.* Es existieren zwei Sulfate, wie beim Thor, von denen das Octohydrat das stabilere ist, während das andere von seinen $9H_2O$ leicht an der Luft eins abgibt. Darst.: 1. Zur k. Lsg. des Uranisulfats bringt man Natriumhydrosulfid, bis ein Nd. entsteht, den man mit möglichst wenig H_2SO_4 löst. Nach dem Filtrieren fällt man mit 90%ig. A. und dekantiert das grüne Präcipitat mit A., bis letzterer farblos bleibt. Nach erneutem Filtrieren löst man in möglichst wenig verd. H_2SO_4 u. krystallisiert über konzentrierter. Die Ausbeute ist schlecht u. mit Na-Sulfat verunreinigt, man erhält aber ein sehr wenig saures Uranosulfat mit $9H_2O$, das man auf die zweite Methode nie bekommt. — 2. Man erhitzt Uranisulfat oder U_3O_8 mit A. u. überschüss. konz. H_2SO_4. Wenn sich die grün werdende M. nicht rühren läßt, fügt man nach Bedarf A. u. H_2SO_4 zu. Nach 2—3 Stdn. ist das Uranosulfat fertig. Dasselbe wird in W. mit etwas H_2SO_4 gel. u. durch Abfiltrieren sowie Ausfällen mit A. gereinigt und ist das neutrale Uranosulfat. Um dasselbe in W. ll. zu machen, muß es wie das Thorsulfat erst bei 200° entwässert werden. Bei gewöhnlicher Temp. über H_2SO_4 erhält man dann stets das Hydrat mit $8H_2O$. Die Krystalle können nicht ohne teilweise Zers. völlig entwässert werden, sie verlieren bei 200° $7^1/_2H_2O$, sind monoklin, dem Thorsulfat völlig isomorph und haben 0,7190 : 1 : 0,56965, β = 93° 24′. Bei 35° erhält man mit dem Thorsulfat leicht Mischkrystalle. — *Uranoseleniat* ist sehr wenig stabil und kann nicht genügend rein erhalten werden. Bei diesen vergleichenden Unterss. stellte Vf. übrigens fest, daß das *Thoriumseleniat-octohydrat* (vgl. ROSATI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 220; C. **1907**. I. 1309), welches sich identisch mit den entsprechenden U- u. Th-Salzen mit $9H_2O$ verhalten sollte, als solches nicht existiert, sondern stets auch $9H_2O$ enthält; es muß nur darauf geachtet werden, daß die Entwässerung u. die Zers. des Anhydrids erst in hoher Temp. vor sich geht. Die Darst. eines Octohydrats gelang überhaupt nicht. — Das noch nie gemessene Salz $UO_3N_2O_5 \cdot 3H_2O$ wird leicht in großen, triklinen Krystallen erhalten, wenn man eine neutrale Lsg. bei 65° abdampft, die Mutterlauge abdekantiert und bei 65° trocknet. Die Krystalle werden rasch trüb und gehen in das Hexahydrat über. 1,7753 : 1 : 1,4104, α = 85° 35′, β = 94° 12′, γ = 81° 44′. — Fügt man zur Lsg. von neutralem Uranylsulfat 5 Mol. H_2SO_4 und dampft bei 60° ab, so erhält man das *saure Uranylsulfat*, $(UO_3SO_3)_2SO_4H_2 \cdot 5H_2O$, in sehr stark fluorescierenden und zerfließlichen Würfeln (in Wirklichkeit pseudoquadratisch) mit vollkommener Spaltbarkeit nach der Basis.

Uranyloxalate stellte Vf. in folgenden vier Typen dar: $UO_3R_2O \cdot 2C_2O_3$, $UO_3 \cdot$

$2R_2O \cdot 3C_2O_3$, $2UO_3 \cdot 3R_2O \cdot 5C_2O_3$, $2UO_3 \cdot R_2O \cdot 3C_2O_3$. I. Typus. 1. $UO_3K_2O \cdot 2C_2O_3 \cdot 3H_2O$ (ROSENHEIM, Ztschr. f. anorg. Ch. **20**. 281; C. **99**. II. 23, erhielt ein Salz mit $4H_2O$). Monokline Platten, 0,49133 : 1 : 1,0734, $\beta = 90^0\,58'$. — 2. $UO_3(NH_4)_2O \cdot 2C_2O_3 \cdot 2H_2O$. Verliert bei 110° sein W. Rhombisch, 0,6890 : 1 : 1,2059, sehr starke Doppelbrechung. — 3. $UO_3Rb_2O \cdot 2C_2O_3 \cdot 2H_2O$, Isomorph dem Ammoniumsalz, 0,6619 : 1 : 1,1903, sehr starke Doppelbrechung. — 4. $UO_3Cs_2O \cdot 2C_2O_3 \cdot 2H_2O$ entsteht erst nach langem Abdampfen, verliert bei 126° sehr langsam 1 Mol. H_2O. Isomorph dem vorigen, 0,65355 : 1 : 1,1743, sehr starke Doppelbrechung. — 5. $UO_3Tl_2O \cdot 2C_2O_3 \cdot 2H_2O$, isomorph dem vorigen, immer nach der a-Achse verlängert, 0,66315 : 1 : 1,1626, sehr starke Doppelbrechung. — 6. $UO_3Na_2O \cdot 2C_2O_3 \cdot 6H_2O$ (ROSENHEIM erhielt l. c. ein Salz mit $4H_2O$). Verliert bei 120° 5 Mol. H_2O. Trikline Platten, 0,70545 : 1 : 2,5612, $\alpha = 85^0\,2'$, $\beta = 99^0\,57'$, $\gamma = 89^0\,52'$. — 7. $UO_3Li_2O \cdot 2C_2O_3 \cdot 5H_2O$ verliert bei 120° 4,5 Mol. H_2O (ROSENHEIM fand überhaupt bloß 4,5 Mol. H_2O und gibt das monokline System an). Unmeßbare Krystalle. — II. Typus. 1. $UO_3 \cdot 2(NH_4)_2O \cdot 3C_2O_3$ bildet große, monokline Krystalle, 0,8672 : 1 : 1,2362, $\beta = 101^0\,43'$. — 2. $UO_3 \cdot 2Tl_2O \cdot 3C_2O_3$, isomorph der Ammoniumverb., 0,8637 : 1 : 1,1129, $\beta = 100^0\,37'$. Entsteht in der Mutterlauge nach der Verb. $2UO_3Tl_2O \cdot 3C_2O_3$. — III. Typus. 1. $2UO_3 \cdot 3K_2O \cdot 5C_2O_3 \cdot 10H_2O$ entsteht, wenn man $UO_2K_2O \cdot 3C_2O_3 \cdot 5H_2O$ an der Luft der Oxydation überläßt. Verliert bei 110° 8,5 Mol. H_2O. Trikline Tafeln, 1,9974 : 1 : 2,0276, $\alpha = 100^0\,21'$, $\beta = 120^0\,14'$, $\gamma = 87^0\,1'$. — 2. $2UO_3 \cdot 3Na_2O \cdot 5C_2O_3 \cdot 13H_2O$ bildet sehr kleine, nicht bestimmbare Krystalle, die bei 120° 11 Mol. H_2O verlieren. — IV. Typus. 1. $2UO_3K_2O \cdot 3C_2O_3 \cdot 4H_2O$ entsteht, wenn man die Mutterlauge, aus der sich $UO_3K_2O \cdot 2C_2O_3 \cdot 3H_2O$ abgeschieden hat, bei 40° abdampft, verliert bei 110° $3H_2O$ und bildet unbestimmbare Krystalle. — 2. $2UO_3Tl_2O \cdot 3C_2O_3$ bildet sich aus der nach der Formel zusammengesetzten Lsg., ist swl. und bildet, selbst bei 75° krystallisiert, nur mkr. kleine, hellgelbe Prismen. Von sämtlichen Salzen sind Analysen beigegeben. (Bull. Soc. franç. Minéral. **32**. 340—65. Aug. 1909.) ETZOLD.

Chr. Winther, *Über die Edersche Flüssigkeit.* Unter der EDERschen Fl. versteht man eine Lsg. von *Ammoniumoxalat und Mercurichlorid*, die sich im Lichte unter Abscheidung von Kalomel und Entw. von CO_2 zers. Über den Mechanismus dieser Rk. und ihre Beeinflussung durch positive u. negative Katalysatoren liegen in der Literatur eine Reihe von widersprechenden Angaben vor. Die vorliegende Arbeit behandelt eingehend den Einfluß von *Ferro- und Ferrisalzen auf die Rk.* Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch Wägung des ausgeschiedenen Kalomels nach bestimmten Zeiten verfolgt. Der Zusatz von kleinen Mengen von Ferrisalz erhöht die Lichtempfindlichkeit, größere Mengen hemmen sie dagegen. Für eine bestimmte Ferrisalzkonzentration ist also die Lichtempfindlichkeit ein Maximum. Die Ggw. von Sauerstoff verzögert die Rk. und verschiebt die Lage dieses Ferrisalzoptimums.

Eine Aufklärung dieser Verhältnisse ergab sich durch die Unters. von Ferrosalzen. Diese besitzen nämlich auch im Dunkeln die Fähigkeit, Mercurichlorid zu reduzieren. Ferner wird Ferrioxalat rasch im Lichte zu Ferrosalz und CO_2 umgesetzt. Sauerstoff oxydiert das Ferrosalz u. muß daher die Rk. hemmen. Andererseits wird die Kalomelfällung durch Ferrosalze durch die Ggw. von Ferrisalzen gehemmt, und diese Tatsache erklärt das Optimum der Ferrisalzkonzentration.

Die Kalomelfällung durch Ferrosalze ist in sauerstoffarmen Lsgg. ein sehr scharfes *Reagens für Ferrosalze*, und ihr Ausbleiben bei Ggw. von *Sauerstoff* ein Reagens auf diesen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **7**. 409—40. Dez. [Juli] 1909. Kopenhagen.) SACKUR.

H. Baubigny, *Über die Wirkung der Wärme auf Silbersulfit und seine Alkalidoppelsulfite. Bildung von Dithionat.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 4—8. 5/1. 1910. [30/11. 1909.] — C. **1910**. I. 244.) BLOCH.

A. Gutbier und **M. Rieß**, *Über Hexahalogenoirideate.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3905; C. **1909**. II. 2067.) Beim Eintropfen der Lsgg. von Bromiden organischer Ammoniumverbb. in eine mit verd. HCl angesetzte Iridechloridlsg. scheiden sich die entsprechenden Hexachloroirideate aus. Sie sind identisch mit den früher (Ztschr. f. physik. Ch. **69**. 304; C. **1909**. II. 2066) aus Wasserstoffiridechlorid und den Chloriden erhaltenen Verbb. Über ergänzende krystallographische Notizen für die umkrystallisierten Verbb. von H. LENK vgl. das Original und den experimentellen Teil. — Beim Kochen der rohen Chlorosalze mit verd. HBr oder Erhitzen der Iridechloridlsg. während des Eintropfens der Bromidlsg. zum Sieden, indem man gleichzeitig etwas HBr hinzufügt, färbt sich die ursprünglich rotbraune Fl. über Gelblichbraun zunächst grünlich und dann tiefblau, indem das Chlorosalz in Hexabromoirideat übergeht. Durch Umkrystallisieren aus verd. HBr unter gleichzeitiger Einw. von Br-Dampf auf das Filtrat werden sie gereinigt. Die gleichen Verbb. werden auch durch direkte Kuppelung von den Bromiden mit $IrBr_4$ (vgl. l. c.) bei Ggw. von verd. HBr erhalten, desgleichen nach dem Verf. von BIRNBAUM (LIEBIGS Ann. **133**. 161). Die Bromosalze sind tief dunkelblaue bis blauschwarze Krystalle, l. in W. und verd. HBr zu blaugefärbten Fll.; sie sind bei weitem nicht so beständig wie die Alkalihexabromoirideate u. besonders gegen andauernde Belichtung empfindlich.

Experimenteller Teil A. Hexachloroirideate. Nachzutragen ist folgendes: *Monoäthylammoniumhexachloroirideat*, u. Mk. Spieße u. Platten. — *Diäthylammoniumhexachloroirideat*, u. Mk. sechseckige Platten und Spieße. — *n-Propylammoniumhexachloroirideat*, augenscheinlich reguläre Oktaeder und Würfel. — *n-Butylammoniumhexachloroirideat*, Blättchen von regelmäßig sechsseitigem Umriß; hexagonal oder rhombisch. — *Isobutylammoniumhexachloroirideat*, sechsseitig umgrenzte Täfelchen. — *Äthylendiammoniumhexachloroirideat*, swl. — *Propylendiammoniumhexachloroirideat*, swl. in W. — *Pyridiniumhexachloroirideat*, tafelige, teilweise säulenförmige Krystalle, monoklin (oder rhombisch?). — *α-Picoliniumhexachloroirideat*, monoklin oder rhombisch-hemiedrisch.

B. Hexabromoirideate. Die Angaben beziehen sich auf die umkrystallisierten Präparate. *Monomethylammoniumhexabromoirideat*, $C_2H_{12}N_2Br_6Ir = [CH_3 \cdot NH_3]_2IrBr_6$, sechsseitige Täfelchen und teilweise verzerrte, reguläre Oktaeder. — *Dimethylammoniumhexabromoirideat*, $C_4H_{16}N_2Br_6Ir = [(CH_3)_2NH_2]_2IrBr_6$, Nadeln, wahrscheinlich rhombisch. — *Trimethylammoniumhexabromoirideat*, $C_6H_{20}N_2Br_6Ir = [(CH_3)_3NH]_2IrBr_6$, Nadeln und Spieße. — *Monoäthylammoniumhexabromoirideat*, $C_4H_{16}N_2Br_6Ir = [C_2H_5 \cdot NH_3]_2IrBr_6$, reguläre Blättchen. — *Diäthylammoniumhexabromoirideat*, $C_8H_{24}N_2Br_6Ir = [(C_2H_5)_2NH_2]_2IrBr_6$, monokline Prismen. — *Triäthylammoniumhexabromoirideat*, $C_{12}H_{32}N_2Br_6Ir = [(C_2H_5)_3NH]_2IrBr_6$, Platten, vielleicht monoklin. — *n-Propylammoniumhexabromoirideat*, $C_6H_{20}N_2Br_6Ir = [C_3H_7 \cdot NH_3]_2IrBr_6$, sechsseitige Blättchen. — *Isopropylammoniumhexabromoirideat*, Nadeln. — *n-Butylammoniumhexabromoirideat*, $C_8H_{24}N_2Br_6Ir = [C_4H_9 \cdot NH_3]_2IrBr_6$, sechsseitige Täfelchen. — *Isobutylammoniumhexabromoirideat*, Platten, Spieße und Prismen, anscheinend monoklin. — *Äthylendiammoniumhexabromoirideat*, $C_2H_{10}N_2Br_6Ir = [C_2H_4 \cdot N_2H_6]IrBr_6$, würfelähnliche Krystalle und Prismen von rhombendodekaedrischem Habitus. — *Propylendiammoniumhexabromoirideat*, $C_3H_{12}N_2Br_6Ir = [C_3H_6 \cdot N_2H_6]IrBr_6$, u. Mk. Prismen von rhombendodekaedrischem Habitus. — *Pyridiniumhexabromoirideat*, $C_{10}H_{12}N_2Br_6Ir = [C_5H_5 \cdot NH]_2IrBr_6$, Blättchen, u. Mk. Krystallschüppchen, die zum Teil sechsseitige Umrisse aufweisen. — *α-Picoliniumhexabromoirideat*, $C_{12}H_{16}N_2Br_6Ir =$

$[CH_3C_5H_4 : NH]_2IrBr_6$, u. Mk. Krystalle mit sechsseitigem Umriß und sechsseitige, wahrscheinlich monokline Krystalltäfelchen mit rauher Oberfläche. — *Chinoliniumhexabromoirideat*, $C_{18}H_{16}N_2Br_6Ir = [C_9H_7 : NH]_2IrBr_6$, Nädelchen. — *Benzylammoniumhexabromoirideat*, $C_{14}H_{20}N_2Br_6Ir = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_3]_2IrBr_6$, sechsseitig begrenzte Krystallschüppchen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4770—77. 29/12. [6/12.] 1909. Erlangen. Chem. Lab. der Univ.) BUSCH.

F. Wüst, *Über die Schwindung der Metalle und Legierungen.* Vf. beschreibt einen *Apparat zur Bestimmung des linearen Ausdehnungskoeffizienten* (Abbildung s. im Original), bei welchem die Längenveränderung mit der Temp. statt durch Hebel auf hydraulischem Wege übertragen wird, bespricht die Anwendung desselben zur Unters. der Schwindung der Metalle und teilt Verss. an verschiedenen technisch wichtigen Metallen und Legierungen mit; letztere wurden zu diesem Zweck besonders aus ihren Komponenten hergestellt und ebenso wie die Metalle analytisch und mikrographisch genau definiert. Gleichzeitig mit den Schwindungskurven wurden auch Abkühlungskurven aufgenommen. Die für die Schwindungskoeffizienten gefundenen Zahlen weichen zum Teil erheblich von denen ab, welche man auf Grund der geltenden Formeln für die Ausdehnungskoeffizienten berechnen kann. Eine Gesetzmäßigkeit zwischen F. u. Schwindung läßt sich nicht erkennen. Legierungen, deren Komponenten im festen Zustand unl. ineinander sind, besitzen eine geringere Schwindung als jede ihrer Komponenten; die eutektische Legierung hat den geringsten Schwindungskoeffizienten. Legierungen, welche nach der Erstarrung aus einer oder mehreren festen Lsgg. bestehen, schwinden stärker als jede ihrer Komponenten.

Blei (Handelsblei mit 1,27% Sn). Beim Übergang aus dem festen in den fl. Zustand erfolgt Kontraktion. E. 326°. Schwindungskoeffizient im Mittel 0,82%. — *Zink* (mit 2,67% Fe) erstarrt unter Volumenverminderung. E. 416°. Schwindungskoeffizient 1,40%. — *Zinn.* Beim Erstarren erfolgt Volumenverminderung. E. 225°. Schwindungskoeffizient von Bankazinn (reines Sn) 0,44%, GOLDSCHMIDTschem Zinn (99,8% Sn) 0,55%. — *Aluminium* (99,16% Al). Während der Erstarrung scheint eine geringe Kontraktion stattzufinden. E. 683°. Schwindungskoeffizient 1,78%. — *Kupfer* (elektrolytisches mit 99,16% Cu). Die beim Erstarren beobachtete Volumenvermehrung ist wahrscheinlich auf die Ausscheidung von gelösten Gasen zurückzuführen. E. 1060°. Schwindungskoeffizient 1,42%. — *Wismut* (99,8% Bi) dehnt sich beim Erstarren aus. E. 261°. Schwindungskoeffizient 0,29%. — *Antimon* (mit 0,34% Sn, 1,30% Fe, 0,56% Cu). E. 621°. Für den Schwindungskoeffizienten wurden bei mehreren aufeinanderfolgenden Verss. außerordentlich stark voneinander abweichende Werte (0,29—0,66) erhalten, welche vielleicht durch die in verschiedenen krystallographischen Richtungen verschiedene Ausdehnung des (anisotropen) Antimons erklärt werden kann.

Blei-Zinn-Legierungen. Schwindungskoeffizient des Eutektikums 0,44%. — *Blei-Antimon-Legierungen.* Eutektikum 13% Sb bei 232°; Schwindungskoeffizient desselben 0,55%. — *Zinn-Zink-Legierungen.* Während der Erstarrung tritt weder Ausdehnung, noch Zusammenziehung auf. Die Schwindungserscheinungen beginnen erst mit der eutektischen Erstarrung. Schwindungskoeffizient der Legierung mit 14,5% Zn 0,46%, mit 4,8% Zn 0,49%. Die Cu- und Pb-haltigen technischen Legierungen verhalten sich ähnlich wie die reinen. — *Kupfer-Zink-Legierungen.* Während der Erstarrung findet eine geringe Ausdehnung statt, welche, sobald die Erstarrung beendet, einer Schwindung Platz macht. Legierung mit 16,24% Zn (*Tombak*) Beginn der Erstarrung bei 993°, der Ausdehnung 1000°, der Schwindung 973°, Schwindungskoeffizient 2,17%; Legierung mit 36,24% Zn (*Gelbguß*) Beginn der Erstarrung 874°, der Ausdehnung 928°, der Schwindung 877°, Schwindungs-

koeffizient 1,97%. — *Kupfer-Zinn-Legierungen* (*Bronzen*) verhalten sich ähnlich wie die Cu-Zn-Legierungen. Legierung mit 10,23% Sn Beginn der Erstarrung bei 996°, der Ausdehnung 980°, des Schwindens 706°, Schwindungskoeffizient 1,44%. — *Kupfer-Nickel-Zink-Legierungen* (*Neusilber*) verhalten sich ebenfalls ähnlich wie Cu-Zn-Legierungen. Die Schwindungskoeffizienten sind alle sehr hoch (in der Nähe von 2%). — *Kupfer-Zinn-Zink-Blei-Legierungen* (*technische Bronze-, Rotguß- und Messingarten*). Die untersuchten Legierungen zeigen sehr verwickelte Abkühlungs- und Erstarrungsvorgänge. Die Ausdehnungs- und Schwindungserscheinungen sind ähnlich wie bei den reinen Bronzen. — *Weißmetall* und *Britanniametall*. Der Schwindungsvorgang erfolgt stoßweise; auf der Schwindungskurve treten 2 Knicke auf, denen auf den Abkühlungskurven 2 Haltepunkte entsprechen. — *Wismut-Legierung* (32,47% Pb, 49,88% Bi, 17,38% Sn). Die Erstarrung geht zunächst unter Kontraktion vor sich, auf welche eine Ausdehnung folgt, die an Größe die vorherige Kontraktion übertrifft; der Schwindungskoeffizient ist also negativ. — Der Abhandlung sind zahlreiche Tabellen, Kurvenzeichnungen, Mikrophotographien beigegeben. (Metallurgie **6**. 769—92. 22/12. 1909. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

Iwan Ostromisslensky, *Bemerkung zu A. Werners Mitteilung: „Zur Frage nach den Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution"*. Die gleichen experimentellen Beobachtungen wie WERNER (S. 15) hat Vf. schon vor längerer Zeit gemacht u. im Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 731 kurz mitgeteilt; auch die gezogenen Schlußfolgerungen waren dieselben. Vf. stellte für die Nitroalkylate eine Strukturformel auf und zeigte, daß das *Tetranitromethan* nicht nur als sehr empfindliches Farbenreagens auf Äthylenverbindungen benutzt werden kann, sondern auch als charakteristisches Kriterium für die tautomeren Formen $\cdot CO \cdot CH_2 \cdot$, bezw. $\cdot C(OH) : CH$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 197—98. 22/1. 1910. [20/12. 1909].) JOST.

Luigi Mascarelli, *Über die Ringschließung mit mehrwertigem Jod*. Die Arbeit enthält eine kurze Zusammenfassung der im einzelnen bereits mitgeteilten Versuchsergebnisse des Vfs. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 562. **17**. II. 580. **18**. II. 190; C. **1908**. I. 133. **1909**. I. 374. II. 2005.) (Chem.-Ztg. **34**. 9. 6/1.) ROTH-Cöthen.

W. Manchot und **W. Brandt**, *Über die Cuproverbindungen des Äthylens und des Kohlenoxyds*. Wie früher (MANCHOT, FRIEND, LIEBIGS Ann. **359**. 100; C. **1908**. I. 1767) gezeigt worden ist, beruht das Bindungsvermögen des Kupferchlorürs für Kohlenoxyd auf der B. der dissoziablen Verb. $CuCl, CO, 2H_2O$, in der an Stelle von W. auch NH_3 u. Aminbasen treten können. Die Verb. läßt sich nicht durch direkte Absättigung der ungesättigten Valenz des Cuproatoms u. des CO-Moleküls, sondern nur durch Anlagerung auf Grund der dem ganzen Komplex anhaftenden Gesamtaffinität erklären. Als weitere Stütze für diese Auffassung hat sich ergeben, daß das Kohlenoxyd durch ein analoges, d. h. ebenfalls mit zwei ungesättigten Valenzen behaftetes Molekül, nämlich durch *Äthylen* ersetzt werden kann. In den Einzelheiten sind jedoch die am Äthylen gemachten Beobachtungen nicht den beim Kohlenoxyd erhaltenen analog. In ähnlicher Weise wie früher, wurde das Gasbindungsvermögen wss., salzsaurer und ammoniakalischer Kupferchlorürlsg. für reines Äthylen bestimmt. Die zahlenmäßigen Resultate müssen in den Tabellen u. Kurven des Originals eingesehen werden. Sie ergeben, daß Kupferchlorür und Äthylen sich zu einer *Verb.* $CuCl, C_2H_4$ vereinigen, die leicht dissoziiert. Die

Vereinigung erfolgt nur bei Ggw. von W., Ammoniak oder Aminbasen. (LIEBIGS Ann. **370**. 286—96. 3/12. [11/10.] 1909. Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

M. Scholtz, *Die Eisendoppelsalze organischer Basen.* (Vgl. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **18**. 44. 308; C. **1908**. I. 1466; II. 885.) Um die allgemeine Anwendung der Eisensalze zur Charakterisierung von Basen zu zeigen, hat Vf. neuerdings eine größere Zahl dargestellt. Einige niedrig molekulare, primäre, aliphatische Amine, wie Äthylamin, geben auch in konz. HCl ll. Eisensalze, so daß sie auf diesem Wege nicht zu erhalten sind. Die Darst. der Eisendoppelsalze durch Fällung mit HCl muß ferner in den Fällen versagen, wo das Chlorhydrat der Base in HCl schwerer l. ist, als das Eisendoppelsalz. Aus diesem Grunde sind die Eisendoppelsalze vieler aromatischer Basen nicht darstellbar. Sehr gut sind dagegen durchweg die Eisendoppelsalze der quartären Ammoniumverbb. zu erhalten. Während die zweisäurigen Alkaloide nur 1 Mol. $FeCl_3$ an das salzsaure Salz addieren, treten die Chloride der aus o-Xylylenbromid u. tertiären aliphatischen Basen erhältlichen Diammoniumverbb. mit 2 Mol. $FeCl_3$ zusammen. Wahrscheinlich sind die Doppelsalze der zweisäurigen Alkaloide mit 2 Mol. $FeCl_3$ in konz. HCl leichter l., als diejenigen mit einem Mol. $FeCl_3$, so daß letztere ausfallen müssen. — In bezug auf Darst. und Eigenschaften gleichen die neuen Eisendoppelsalze den l. c. beschriebenen.

Diäthylaminhydrochlorideisenchlorid, $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl \cdot FeCl_3$, durch Lösen von Diäthylamin in rauchender HCl und Zutropfenlassen von 50%ig. $FeCl_3$-Lsg., grünlichgelbe, gedrungene, sll. Säulen, F. 128°. — *Triäthylaminhydrochlorideisenchlorid*, $(C_2H_5)_3N \cdot HCl \cdot FeCl_3$, grüngelbe, sehr hygroskopische Nadeln. — *Tetraäthylammoniumchlorideisenchlorid*, $(C_2H_5)_4NCl \cdot FeCl_3$, hellgelbe Nadeln, die oberhalb 240° allmählich zusammensintern. — *Tripropylmethylammoniumchlorideisenchlorid*, $(C_3H_7)_3(CH_3)NCl \cdot FeCl_3$, gelbe, rhombische Krystalle, F. 80°. — *Tributylaminhydrochlorideisenchlorid*, $(C_4H_9)_3N \cdot HCl \cdot FeCl_3$, gelbe Nadeln, F. 171°, in W. schwerer l., als die zuerst genannten Doppelsalze. — *Amylaminhydrochlorideisenchlorid*, $C_5H_{11}NH_2 \cdot HCl \cdot FeCl_3$, gelbe, sll. Nadeln. — *Diamylaminhydrochlorideisenchlorid*, $(C_5H_{11})_2NH \cdot HCl \cdot FeCl_3$, erhalten wie das Diäthylamindoppelsalz, gelbes Krystallpulver, welches oberhalb 170° sintert u. dann allmählich schm. — *Triamylaminhydrochlorideisenchlorid*, $(C_5H_{11})_3N \cdot HCl \cdot FeCl_3$, erhalten wie das vorhergehende Salz, gelbe Nadeln. — *Dibenzylaminhydrochlorideisenchlorid*, $(C_7H_7)_2NH \cdot HCl \cdot FeCl_3$, gelbe Prismen, F. 145°. — *Methylpyridiniumchlorideisenchlorid*, $(CH_3)(C_5H_5)NCl \cdot FeCl_3$, gelbe Nadeln. — *Piperidinhydrochlorideisenchlorid*, $C_5H_{11}N \cdot HCl \cdot FeCl_3$, durch Auflösen von trocknem Piperidinhydrochlorid in 50%ig. $FeCl_3$-Lsg. und Zutropfen von rauchender HCl, gelbe, sehr hygroskopische Prismen, F. 163°.

Benzyläthylconiniumchlorideisenchlorid, $C_{17}H_{28}NCl \cdot FeCl_3$; α-Verb., gelbe Nadeln, F. 92°; β-Verb., kompakte, oktaedrische, gelbe Krystalle, F. 116°. — *Dibenzylconiniumchlorideisenchlorid*, $C_{22}H_{30}NCl \cdot FeCl_3$, gelber, aus mkr. Tafeln bestehender Nd., F. 141°. — *Tetrahydrochinolinhydrochlorideisenchlorid*, $C_9H_{11}N \cdot HCl \cdot FeCl_3$, orangerote, rhombische Krystalle, F. 144°. — *Tropinchlorbenzylateisenchlorid*, $C_{15}H_{22}ONCl \cdot FeCl_3$, orangegelbe Nadeln, F. 109°. — *Sparteinhydrochlorideisenchlorid*, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot 2HCl \cdot FeCl_3$, hellgelber, undeutlich krystallinischer Nd., der sich bei 190° zu bräunen und zu sintern beginnt. — *Sparteinchlormethylateisenchlorid*, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot CH_3Cl \cdot HCl \cdot FeCl_3$, gelbe Nadeln, die sich oberhalb 240° allmählich zersetzen. — *o-Xylylendipyridiniumchlorideisenchlorid*, $C_{18}H_{18}N_2Cl_2 \cdot 2FeCl_3$, gelbe Nadeln, F. 102°. — *o-Xylylenchloridditriäthylamineisenchlorid*, $C_{20}H_{38}N_2Cl_2 \cdot 2FeCl_3 = C_6H_4[CH_2Cl \cdot (C_2H_5)_3N \cdot FeCl_3]_2$, gelbe Nadeln, F. 80°. (Arch. der Pharm. **247**. 534—41. 22/12. 1909. Greifswald. Pharm. Abt. d. chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

B. Karandejew, *Über die Krystallform und die optischen Eigenschaften des Bleiformiates, $Pb(COOH)_2$.* An zwei Typen von Krystallen, nämlich einmal solchen mit vorherrschenden {101}-Flächen, dann solchen mit linken Sphenoiden {1$\bar{1}$2} bestätigt Vf. das rhombische System und bestimmt 0,74538 : 1 : 0,84656. Negative Doppelbrechung, Dispersion der optischen Achsen $\varrho > v$. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1910**. 17—24. 1/1. Berlin.) ETZOLD.

F. Kaufler, *Berichtigung zur Abhandlung von Kaufler, Herzog: Zur Elektrolyse der Carbonsäuren.* Richtigstellung von Literaturangaben in der genannten Abhandlung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3858; C. **1909**. II. 1729). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 266. 22/1. 1910. [23/11. 1909].) JOST.

A. Parrozzani, *Die Calciumsalze der Citronensäure und deren hydrolytische Umlagerungen.* Vf. stellte eine Reihe von Verss. an über das *Verhalten der Calciumcitratlösungen* und den Einfluß der Temp. und der Konzentration auf die B. der Ca-Salze. Eine Reihe von Unterss. wurde ausgeführt, wobei auf 1 Mol. S. ein halbes Mol. Ca benutzt wurde. Die Ca-Salze wurden 1. durch Auskrystallisieren der Lsg. erhalten; 2. durch vollständige Fällung mit A.; 3. durch Aufkochen der h. Lsg. ausgefallen; 4. durch Fällung des von Nr. 3 erhaltenen Filtrates. Die Fällungen wurden aus Lsgg. von 3,24%, 6,57%, 10,48% u. 66,90% Monocalciumcitrat ausgeführt. Die Analyse der Calciumsalze zeigte nachstehende Resultate:

Konzentration der Lsg. %	Calciumcitrat erhalten nach			
	Methode 1	Methode 2	Methode 3	Methode 4
3,24	Bicalciumcitrat	Tricalciumcitrat	Tricalciumcitrat	Tricalciumcitrat
6,57	„	„	„	„
10,48	„	Bicalciumcitrat	„	„
66,90	Monocalciumcitrat	„	„	„

Die Verss. zeigen, daß Lsgg. von Monocalciumcitrat zu hydrolytischen Spaltungen neigen, unter B. von Bicalciumcitrat und freier Citronensäure, wobei das Bicalciumcitrat sich auch bei Mangel an letzterer in das Tricalciumcitrat umlagert. Je verdünnter die Lsg., und je höher die Temp., desto größer die hydrolytische Spaltung. Es läßt sich auch hier beobachten, daß sich die ll. nicht stabilen Formen in die wl. stabileren Formen umlagern. Bei Lsgg., die Citronensäure u. Calcium im Verhältnis des Bicalciumcitrats enthalten, zeigt sich noch deutlicher die Eigenschaft dieses Salzes, sich in das stabilere Tricalciumcitrat umzulagern. Dieselben Verss. mit Barytsalzen zeigten, daß dieselben beständiger sind. Von den Mono- und Dicalciumcitraten bestimmte Vf. noch die Dissoziationskonstante und konnte zeigen, daß dieser Wert mit zunehmender Konzentration u. Temp. wächst. (Staz. sperim. agrar. ital. **42**. 965—98. Rom. Landw.-chem. Vers.-Stat.) BRAHM.

L. Bouveault und René Locquin, *Darstellung und Beschreibung der Kondensationsprodukte der Natriumderivate der Acyloine mit den Essigestern.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1907**. II. 36.) Nachzutragen ist folgendes. Die im Sinne der Gleichung:

$$R \cdot C(ONa) : C(R) \cdot ONa + CH_3 \cdot COOC_2H_5 = C_{10}H_{15}O_2Na + C_2H_6O + NaOH$$

entstehenden SS. fassen Vff. jetzt als Lactone vom Typus I. auf, während sie den Estern und deren Derivaten die Trimethylenformel II. zuerteilen. Die Gründe zu dieser Konstitutionsauffassung sind folgende. Die SS. besitzen einen äußerst

schwachen Säurecharakter, fixieren leicht Brom u. spalten sich unter dem Einfluß der Luft oder von ozonisiertem O in die entsprechende Fettsäure und das korrespondierende substituierte Bernsteinsäureanhydrid:

$$\begin{array}{l} R\cdot CH_2\cdot CH{-}CH_2 \\ R\cdot CH:C\cdot O\cdot CO \end{array} + O_3 = R\cdot COOH + \begin{array}{l} R\cdot CH_2\cdot CH{-}CH_2 \\ CO\cdot O\cdot CO \end{array}.$$

Die Ester werden durch Na u. A. zu den gesättigten s. Homologen des Cyclopropancarbinols (III.), farblose, sehr flüchtige Fll. von starkem Minzengeruch, reduziert.

$$\text{I.}\ \begin{array}{l} R\cdot CH_2\cdot CH{-}CH_2 \\ R\cdot CH:C\cdot O\cdot CO \end{array} \quad \text{II.}\ \begin{array}{l} R\cdot CH_2\cdot CH \\ R\cdot CH_2\cdot C{=} \end{array}\!\!>C\cdot COOCH_3 \quad \text{III.}\ \begin{array}{l} R\cdot CH_2\cdot CH \\ R\cdot CH_2\cdot CH \end{array}\!\!>CH\cdot CH_2OH$$

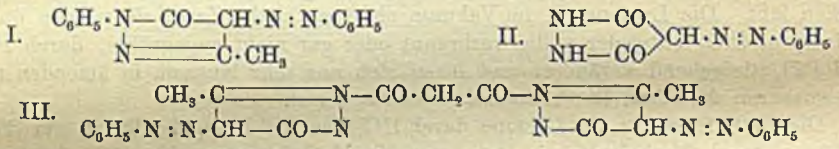
Die Lactone I. erhält man am besten in der Weise, daß man als Verdünnungsmittel bei der Einw. des Na auf den Fettsäureester Bzl. an Stelle des wasserfreien Ä. verwendet, den Essigsäureäthylester durch Essigsäureamylester ersetzt, nach Entfernung des Bzl. die M. im Kochsalzbade weiter erhitzt, bis sie rötlich und durchscheinend geworden ist, darauf mit Wasserdampf behandelt, mit Ä. ausschüttelt, ansäuert u. fraktioniert. Als Nebenprod. erhält man bei der Dest. neben etwas freier Fettsäure eine geringe Menge der entsprechenden disubstituierten Glykolsäure. Die Ausbeute an Lacton beträgt 45—55%; sie wird qualitativ verbessert, wenn man den Essigester auf das trockne Acyloinnatriumderivat einwirken läßt. Die Lactone sd. im Vakuum ohne merkliche Zers., sie werden durch $KMnO_4$ u. CrO_3 entweder völlig verbrannt oder gar nicht angegriffen, durch PCl_3 und PCl_5 tiefgehend verändert und lösen sich nur sehr langsam in ätzenden und kohlensauren Alkalien; ihre Alkalisalze sind in Ä. zl.

Die Esterifizierung der Lactone durch HCl-Gas und Holzgeist liefert nur 33%, diejenige durch Methylsulfat in Ggw. von Na-Methylat etwa 40—45% Ausbeute, während eine solche mit Hilfe von Diazomethan etwa 80% Ausbeute ergibt. Man verfährt in der Weise, daß man das in dem 3—4-fachen Volumen Ä. gel. Nitrosomethylurethan in einen mäßig erwärmten Kolben tropfen läßt, welcher eine zur vollständigen Verseifung des Urethans ausreichende Menge methylalkoh. Kalilauge enthält, das sich entwickelnde Diazomethan durch einen gut wirkenden Rückflußkühler von den mitgerissenen Ätherdämpfen befreit und darauf in die mit Eis gekühlte äth. Lsg. des Lactons eintreten läßt. Diese Ester, bei deren B. sich also eine molekulare Umlagerung vollzogen haben muß, sind sehr bewegliche Fll. ohne charakteristischen Geruch, die bei der Dest., selbst im Vakuum, teilweise verseift werden, mit wss. NH_3 langsam, rascher mit fl. NH_3 das korrespondierende Amid bilden.

Brenztraubensäureester des s. Diäthylcyclopropancarbinols, $Kp._{15}$ 120°. — *Lacton*, $C_{10}H_{16}O_2$, aus Butyroin, $Kp._{20}$ 210—215°, Krystalle aus sd. W., F. 116°. *Äthylester*, $C_{12}H_{20}O_2$, $Kp._{18}$ 160°. *Methylester*, $Kp._{10}$ 143—148°. *Amid*, $C_{10}H_{17}ON$, F. bei langsamem Erhitzen 63—64°, auf dem Hg-Bad 83°, krystallisiert aus verd. A. mit einem Mol. Krystallwasser. *s. Dipropylcyclopropancarbinol*, $Kp._8$ 96—98°, $Kp._{12}$ 104—105°; *Acetat*, besitzt genau denselben Kp. wie das Carbinol selbst; *Pyruvat*, $Kp._8$ 125°; *Semicarbazon des Pyruvats*, F. 97—98°. — *Lacton* $C_{10}H_{16}O_2$ aus dem Isobutyroin, $Kp._{25}$ 200—210°, erstarrt nur teilweise. Ausbeute weniger gut. — *Lacton* $C_{14}H_{24}O_2$ aus dem Capronoin, $Kp._{20}$ 250—260°, Krystalle aus PAe., F. 111° unter vorherigem (100°) Sintern. *Methylester*, $C_{15}H_{26}O_2$, $Kp._{19}$ 205°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 1136—44. 20/12. [April] 1909. Lab. f. org. Chem. d. Sorbonne.) DÜSTERBEHN.

Carl Bülow und **C. Bozenhardt**, *Über die Bildung und die Aufspaltung der symmetrischen Bisazoverbindungen der Bisacetessigestermesoxalylarylhydrazondihydrazone*

und des Bisacetessigestermalonyldihydrazons. Bisacetessigestermalonyldihydrazon gibt bei der Einw. von Diazobenzol in essigsaurer Lsg. neben kleinen Mengen von Anilinazoacetessigester, Cyclomalonylhydrazid und 3-Methyl-4-anilinazopyrazolon (5) das *Bisanilinazoacetessigestermesoxalylphenylhydrazondihydrazon*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C[CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(N : N \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ (BÜLOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 654; C. **1908**. I. 1262). Diese Verb. zerfällt mit Phenylhydrazin in *1-Phenyl-3-methyl-4-anilinazopyrazolon (5)* (I.), *4-Anilinoazo-3,5-pyrazolidon* (II.) u. Hydrazin, beim Kochen mit verd. KOH in 3-Methyl-4-anilinazopyrazolon (5) und Mesoxalsäurephenylhydrazon, durch sd. Eg. in 3-Methyl-4-anilinazopyrazolon (5), Anilinazoacetessigester u. *4-Anilinazo-3,5-pyrazolidon.* Letztere Verb. wird glatt beim Kochen von *Mesoxalylphenylhydrazondihydrazid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$, mit Eg. erhalten. Das Bisanilinazoacetessigestermesoxalylphenylhydrazondihydrazon läßt sich aus seinen Spaltungsprodd. wieder aufbauen, indem man Benzoldiazoniumchlorid mit Malonsäureester kuppelt, das erhaltene Mesoxalsäureesterphenylhydrazon in Mesoxalylphenylhydrazondihydrazin überführt und dieses mit 2 Mol. Anilinazoacetessigester kondensiert; ferner kann es durch Kombination von diazotiertem Anilin mit *Bisanilinazoacetessigestermalonyldihydrazon*, $[C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH(N : N \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3) : N \cdot NHCO]_2CH_2$, dargestellt werden. Letztere Verb. erhält man durch Kondensation von 2 Mol. Anilinazoacetessigester mit 1 Mol. Malonyldihydrazid. Sie geht beim Erhitzen oberhalb ihres F. unter Abspaltung von A. in das *1,1-Malonylbis-3-methyl-4-anilinazopyrazolon* (III.) über.



Aus Bisacetessigestermalonyldihydrazon in alkoh.-essigsaurer Lsg. erhält man mittels diazotiertem p-Toluidin das *Bis-p-toluidinazoacetessigestermesoxalyl-p-methylphenylhydrazondihydrazon*, $C_{36}H_{42}O_6N_{10}$; orangerote Nadeln aus Chlf. + Lg., F. 209 bis 210°, ll. in Chlf., Bzl., wl. in Eg., A., unl. in Ä., Lg. — Der Mesoxalsäurephenylhydrazondimethylester, der nach BÜLOW u. GANGHOFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 4170; C. **1904**. II. 1702) aus Malonsäureester und Benzoldiazoniumchlorid dargestellt wird, liefert beim Kochen seiner alkoh. Lsg. mit 60%ig. Hydrazinhydratlsg. das *Mesoxalylphenylhydrazondihydrazid*; bronzefarbene Nadeln aus A., F. 164°; zl. in A., Chlf., Eg., wl. oder kaum l. in Ä., Bzl., Lg. u. W. — *Diacetylverb.*, $C_{13}H_{16}O_4N_6$. Gelbe Nadeln, F. 246—247°, zl. in A., Eg., wl. in Ä., Bzl., Lg., W. — Mischt man unter Vermeidung von Erwärmung die abgekühlte Lsg. von Mesoxalylphenylhydrazondihydrazid von Anilinazoacetessigester in Eg., so erhält man das *Bisanilinazoacetessigestermesoxalylphenylhydrazondihydrazon*; goldgelbe Nadeln aus Eg., F. 222,5°. — Kocht man dieses Hydrazon mit Phenylhydrazin in Eg., so scheidet sich beim Erkalten das *1-Phenyl-3-methyl-4-anilinazopyrazolon (5)* (I.) aus; orangefarbene Nadeln mit blauem Reflex, F. 154—155°. Gibt man zu der essigsauren Mutterlauge des Pyrazolons W., so scheidet sich das *4-Anilinazo-3,5-pyrazolidon* (II.) aus, das neben Hydrazin auch beim Kochen des Mesoxalylphenylhydrazondihydrazids mit Eg. erhalten wird; gelbe Nadeln aus Eg., F. 266°; l. in Eg., weniger l. in A., sonst swl. oder unl.

Das *Bisanilinazoacetessigestermalonyldihydrazon* wird aus 2 Mol. Anilinazoacetessigester und 1 Mol. Malonyldihydrazid in Eg. bei 5° erhalten; Nadeln aus Bzl. + Lg.; schm. bei 128°, wird unter Gasentw. wieder fest u. schm. schließlich bei 217 bis 218°; ll. in h. Eg., Bzl., Chlf., Aceton, CCl_4, wl. in A., unl. in Lg. und W. Spaltet sich beim Kochen mit A. in 3-Methyl-4-anilinazopyrazolon (5) u. Malonsäure-

ester, durch Eg. in Cyclomalonylhydrazid (x) u. dasselbe Pyrazolon, durch Phenylhydrazin in Cyclomalonylhydrazid (x) und 1-Phenyl-3-methyl-4-anilinazopyrazolon (5), durch h. Kalilauge in 3-Methyl-4-anilinazopyrazolon (5) und Malonsäure u. gibt mit HNO_3 neben anderen Prodd. p-Nitroanilinazoacetessigester. — Erhitzt man das Bisanilinazoacetessigestermalonyldihydrazon über seinen F., so erhält man neben 3-Methyl-4-anilinazopyrazolon (5) das *1,1-Malonylbis-3-methyl-4-anilinazopyrazolon (5)* (III.); gelbrote Krystalle aus Pyridin, F. 225,5°. Das Pyrazolon gibt beim Kochen mit Kalilauge, NH_3 oder Pyridin 3-Methyl-4-anilinazopyrazolon (5) und Malonsäure. — *Bis-p-toluidinazoacetessigestermalonyldihydrazon*, $C_{29}H_{36}O_6N_8$. Aus p-Toluidinazoacetessigester und Malonyldihydrazid in Eg. Orangerote Nadeln aus A., F. 114—115°, ll. in h. A., Chlf., Bzl., Eg., wl. in Ä., unl. in Lg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 234—42. 22/1. 1910. [22/12. 1909].) SCHMIDT.

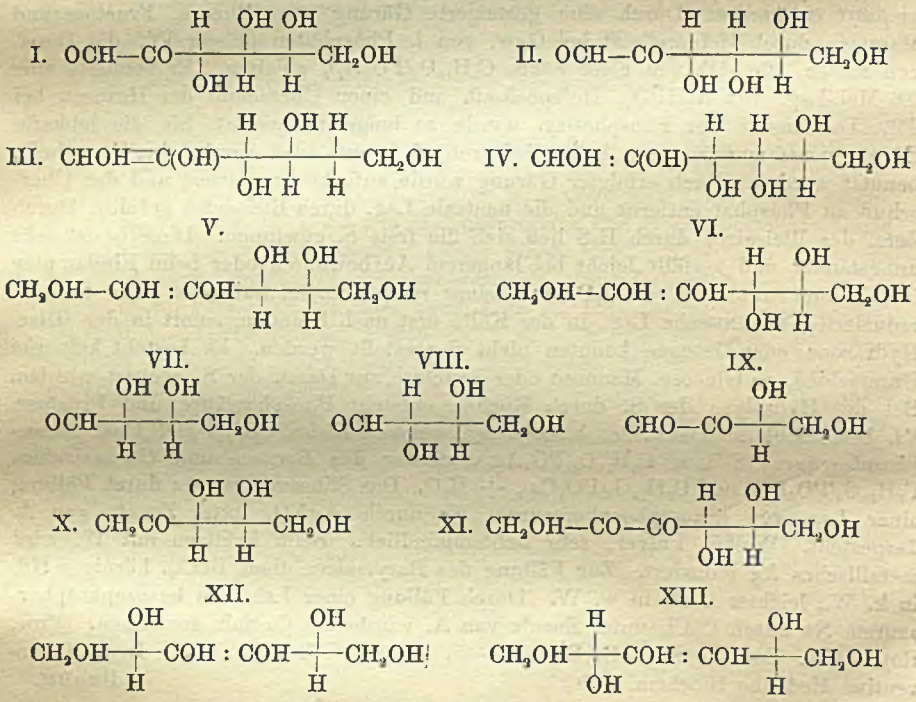
Walther Brasch, *Weitere Untersuchungen über den bakteriellen Abbau primärer Eiweißspaltprodukte.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **18**. 380; C. **1909**. II. 512.) Bei dem *Abbau von Asparaginsäure* mit Fäulnislsg. u. mit Bac. putrificus konnte Ameisensäure, Propionsäure und Bernsteinsäure erhalten werden. Beim *Abbau des Serins* wurde bei der Fäulnis Ameisensäure u. Propionsäure gefunden. Aus dem *Tyrosin* konnte unter dem Einfluß des *Bac. putrificus* kein p-Oxyphenyläthylamin erhalten werden, hingegen *p-Oxyphenylpropionsäure.* Durch Einw. vom Bac. putrificus konnte gewonnen werden aus Glykokoll Essigsäure, aus Alanin Propionsäure, aus Aminobuttersäure Buttersäure. (Biochem. Ztschr. **22**. 403—8. 30/11. [30/9.] 1909. München. 1. med. Klinik d. Univ.) RONA.

W. J. Young, *Über Hexosephosphat, aus Hexosen und Phosphaten durch Hefepreßsaft entstanden.* Durch eine gesteigerte Gärung von Glucose, Fructose und Mannose durch Hefepreßsaft bei Ggw. von l. Phosphaten gelang Vf., die Darst. von Salzen, die sich von einer Säure $C_6H_{10}O_4(PO_4H_2)_2$ ableiten. Er benutzte eine 0,6 Mol.-Lsg. von K_2HPO_4, Hefepreßsaft und einen Überschuß der Hexosen bei 25°. Der Zusatz der Phosphatlsg. wurde so lange fortgesetzt, bis die lebhafte Gärung verschwunden war. Außer Hefepreßsaft konnte auch *Zymin*, eine Dauerhefe, benutzt werden. Nach erfolgter Gärung wurde aufgekocht, filtriert und der Überschuß an Phosphat entfernt und die neutrale Lsg. durch Bleiacetat gefällt. Durch Zers. des Bleisalzes durch H_2S ließ sich die freie S. gewinnen. Dieselbe ist sehr unbeständig und zerfällt leicht bei längerem Aufbewahren oder beim Eindampfen im Vakuum unter B. von P_2O_5 und einer reduzierenden Substanz. Die freie S. reduzierte FEHLINGsche Lsg., in der Kälte erst nach Stunden, sofort in der Hitze. Hydrazone oder Osazone konnten nicht dargestellt werden. Es besteht keinerlei Unterschied, ob Glucose, Mannose oder Fructose zur Darst. der S. benutzt wurden. Bei der Hydrolyse der S. durch Kochen entsteht Phosphorsäure und Fructose. Vf. beschreibt die Darst. des *hexosephosphorsauren Bleies*, $C_6H_{10}O_4(OP_4Pb)_2$, *hexosephosphorsauren Silbers*, $C_6H_{10}O_4(PO_4Ag_2)_2$, ferner des *Barium-* und *Calciumsalzes*, $C_6H_{10}O_4(PO_4Ba)_2$ und $C_6H_{10}O_4(PO_4Ca)_2 + H_2O$. Das Silbersalz wurde durch Fällung einer Lsg. von hexosephosphorsaurem Na durch $AgNO_3$ unter Zusatz von A. dargestellt. Weißes Pulver, sehr lichtempfindlich. Beim Erhitzen mit W. wird metallisches Ag reduziert. Zur Fällung des Barytsalzes dient $BaCl_2$, körniger Nd. in k. W., leichter l. als in w. W. Durch Fällung einer Lsg. von hexosephosphorsaurem Na durch $CaCl_2$ unter Zusatz von A. wurde das Ca-Salz gewonnen. (Proc. Royal Soc. London Serie B. **81**. 528—45. 23/11. [30/7. 1909]. Lister Inst. of Preventive Medicine Biochem. Lab.) BRAHM.

Walther Löb, *Zur Kenntnis der Elektrolyse des Traubenzuckers, Glycerins und Glykols.* (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 1—9. — C. **1909**. I. 1807. 1925.) LÖB.

Ernest Anderson, *Über die Einwirkung von Fehlingscher Lösung auf Galaktose.* NEF (LIEBIGS Ann. **357**. 259; C. **1908**. I. 236) hat gezeigt, daß bei der Oxydation von d-Glucose, d- Mannose und d-Fructose durch alkal. Cuprihydroxydlsgg. neben isomeren Hexonsäuren, CO_2, Ameisensäure, Glykolsäure, d- und l-Glycerinsäure, l-Threonsäure und d-Erythronsäure gebildet werden. Während die Glieder der d-Glucosereihe viel d-Gluconsäure, kleinere Mengen d-Mannonsäure und wahrscheinlich auch, was von NEF übersehen worden ist, etwas α-Oxymethyl-d-arabonsäure liefern, gibt *d-Galaktose* nach quantitativen Verss., die Vf. auf Veranlassung von NEF ausgeführt hat, und über welche er in der vorliegenden Abhandlung berichtet, viel d-Galaktonsäure, verhältnismäßig kleine Menge d-Talonsäure u. wahrscheinlich auch, was aber experimentell nicht bewiesen werden konnte, kleine Mengen α-Oxymethyl-d-lyxonsäure. Aus den Unterss. des Vfs. geht hervor, daß bei der Einw. von alkal. Cuprihydroxyd auf die genannten Hexosen nur zwei von den vier möglichen Trioxybuttersäuren gebildet werden, und zwar l-Threonsäure und d-Erythronsäure. NEF schließt aus den Verss. des Vfs., daß er infolge der Schwierigkeit, die betreffenden SS. scharf zu trennen, die Menge der Trioxybuttersäuren, die bei der Oxydation der gewöhnlichen Hexosen entstehen, überschätzt, die Menge der gebildeten d- und l-Glycerinsäure dagegen unterschätzt habe. Er interpretiert die Vorgänge bei der Einw. von FEHLINGscher Lsg. auf die gewöhnlichen Hexosen nun in der folgenden Weise:

Die Glieder der d-Glucose- und der d-Galaktosereihe geben durch Oxydation der der Carbonylgruppe benachbarten Alkoholgruppe die entsprechenden Hexosone (I. und II.), aus denen durch Benzilumlagerung die entsprechenden Hexonsäuren entstehen. Das der Mannose, Glucose und Lävulose gemeinsame 1,2-Dienol (III.),



sowie das der d-Talose, d-Galaktose und d-Tagatose gemeinsame Dienol (IV.) können sich nicht in merkbarem Grade in Oxymethylen u. die betreffende Pentose

d-Arabinose, bezw. d-Lyxose spalten, da die B. einer Pentonsäure bei der Einw. von FEHLINGscher Lsg. auf Hexoselsgg. bisher nicht nachgewisen werden konnte. Die B. von 2,3-Dienolen und deren darauffolgende Spaltung, sowie die B. von 3,4-Dienolen ist die notwendige Voraussetzung für die B. monobasischer SS. mit 1—4 Atomen C, sowie für die B. der neuen Hexonsäuren α-Oxymethylen-d-arabonsäure und α-Oxymethylen-d-lyxonsäure.

Das der d-Fructose und der d-Pseudofructose (2-Ketohexosen), sowie der α- u. β-d-Glutose (3-Ketohexosen) gemeinsame 2,3-Dienol (V.), sowie das der d-Tagatose und l-Sorbose (2-Ketohexosen) und der α- und β-d-Galtose (3-Ketohexosen) gemeinsame 2,3-Dienol (VI.) zerfallen durch einfache Methylendissoziation in Diose, CH_2OHCHO, und d-Erythrose (VII.), bezw. l-Threose (VIII.). Diose wird dann durch die FEHLINGsche Lösung zu Glyoxal oxydiert, während die beiden Tetrosen dasselbe d-Tetroson (IX.) geben. Aus diesen beiden Osonen entstehen durch Benzilumlagerung einerseits Glykolsäure, andererseits die beiden Trioxybuttersäuren l-Threonsäure und d-Erythronsäure. Ein Teil der gebildeten Diose dissoziiert wahrscheinlich infolge der Bildung des Dienols, CHOH : CHOH, in 2 Mol. Oxymethylen, die durch weitere Oxydation in Ameisensäure übergehen. Die 3-Ketohexosen α- und β-d-Glutose, sowie α- und β-d-Galtose, welche bei der Einw. von Alkalien auf die entsprechenden Aldohexosen entstehen, gehen intermediär in die 2,3-Osone (X., bezw. XI.) über, und aus diesen entsteht dann durch vollkommene asymmetrische Benzilumlagerung α-Oxymethyl-d-arabonsäure, bezw. α-Oxymethyl-d-lyxonsäure. Die 3-Ketohexosen sind schließlich auch die Zwischenprodd. für die B. der aus allen Aldohexosen bei der Einw. von FEHLINGscher Lsg. entstehenden d- und l-Glycerinsäure. Die der α-d-Glutose und der α-d-Galtose, sowie der β-d-Glutose und der β-d-Galtose gemeinsamen 3,4-Dienole (XII. u. XIII.) müssen in allen Fällen sofort nach ihrer B. spontan in 2 Mol. d- oder l-Glycerinaldehyd dissoziieren. Aus dem Glycerinaldehyd entsteht durch Oxydation hauptsächlich Glyceroson, $CH_2OHCOCHO$, das durch Benzilumlagerung gleiche Mengen d- und l-Glycerinsäure gibt. Aus den Gliedern der d-Glucosereihe entsteht relativ mehr Glycerinsäure, als aus den Gliedern der d-Galaktosereihe, und zwar aus dem gleichen Grunde, aus dem die ersteren bei der Einw. kaustischer Alkalien mehr d,l-Milchsäure geben, als die letzteren. Im ersteren Falle wird mehr 3,4-Dienol gebildet, das durch darauffolgende spontane Dissoziation in 2 Mol. Triose übergeht.

Die B. kleiner Mengen CO_2 und Oxalsäure aus Hexosen bei der Einw. alkal. Cuprihydroxydlsg. kann am besten durch die Annahme erklärt werden, daß die verschiedenen Osone teilweise zu α-Ketosäuren oxydiert werden, die dann CO_2 abspalten und in einen niedriger homologen Zucker übergehen, zum Teil aber auch durch Enolbildung und darauffolgende Dissoziation Glyoxylsäure geben.

Betreffs der experimentellen Daten sei auf das Original verwiesen. (Amer. Chem. Journ. **42**. 401—31. November 1909. Univ. of Chicago. Kent Chem. Lab.)

ALEXANDER.

A. J. Ultée, *Über Kaffein.* Mit verschiedenen Phenolen, insbesondere mit Pyrogallol und Phloroglucin, gibt *Kaffein* wohlcharakterisierte Additionsverbb., die durch Vermischen äquimolekularer Mengen der Komponenten in w., konz. wss. Lsg. zu erhalten sind. Die *Kaffein-Pyrogallolverb.*, $C_8H_{10}O_2N_4 \cdot C_6H_6O_3 + 4H_2O$, krystallisiert aus w. W. in nadelförmigen Krystallen vom F. ca. 70°; sie ist in wss. Lsg. zum Teil dissoziiert, und es läßt sich aus ihr das Kaffein mittels Chlf. extrahieren. — Die *Kaffein-Phloroglucinverb.* schm. bei ca. 185° und hat die Zus. $C_8H_{10}O_2N_4 \cdot C_6H_6O_3 + 2H_2O$. — Theobromin läßt sich leicht in Kaffein überführen, indem man es in überschüssiger verd. NaOH auflöst, mit einigen Tropfen Dimethylsulfat schüttelt und schwach erwärmt. (Chemisch Weekblad **7**. 32—34. 8/1. Klaten, Java.)

HENLE.

H. J. H. Fenton, *Notiz über eine Reaktion des Titans.* (Vgl. PICCARD, S. 95.) Das Verhalten der Titanverbb. gegen Dihydroxymaleinsäure hat Vf. bereits früher (Journ. Chem. Soc. London **93**. 1064; C. **1908**. II. 497) als empfindliche Probe auf vierwertiges Ti empfohlen. Nimmt man mit PICCARD an, daß die auftretende Farbenerscheinung durch dreiwertiges Ti veranlaßt wird, das sich durch die reduzierende Wrkg. der Dihydroxymaleinsäure bildet, so lassen sich ohne Zweifel gewisse Schwierigkeiten in der Deutung dieser Vorgänge umgehen. Neuere Verss. des Vf. beweisen jedoch, daß dreiwertige Ti-Verbb. sich gegen die *Dihydroxymaleinsäure* wesentlich anders verhalten, als die Derivate des vierwertigen Ti. In mäßig verdünnten Lsgg. rufen die Verbb. des letzteren eine leuchtende Orangefärbung hervor, während die des dreiwertigen Ti nur ein stumpfes, gelbliches Braun erzeugen, das erst durch den Luftsauerstoff in das glänzende Orange übergeht. Die zuerst beschriebene Farbenrk. dürfte also dem vierwertigen Metall eigen sein. — *Dihydroxyweinsäure* zeichnet sich durch starke Oxydationskraft aus, sie macht Br aus HBr frei. Unter ihrer Einw. geht das Metall in den sechswertigen Zustand über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 267—68. 22/1. 1910. [27/12. 1909].) JOST.

A. F. Holleman, *Studien über die gleichzeitige Bildung isomerer Substitutionsprodukte des Benzols.* XII. Mitteilung. **J. E. Van den Arend**, *Nitrierung des Toluols und des p-Chlortoluols.* (Forts. von Rec. trav. chim. Pays-Bas **27**. 260; C. **1908**. II. 2011.) Die quantitative Nitrierung des *Toluols* mit konz. HNO_3 (D. 1,475) bei —30° lieferte, wie E.- und Dichtebeststs. des Reaktionsprod. ergaben, 55,6% o-, 2,7% m- und 41,7% p-Nitrotoluol; die Nitrierung bei 0° lieferte 56% o-, 3,1% m- und 40,9% p-Nitrotoluol; bei 30° resultierten 56,9% o-, 3,2% m-, 39,9% p-Nitrotoluol, und bei 60° 57,5% o-, 4% m-, 38,5% p-Nitrotoluol. — Die quantitative Nitrierung des *p-Chlortoluols* mit HNO_3 von der D. 1,48 bei 0° ergab 58% 3-Nitro-4-chlortoluol und 42% 2-Nitro-4-chlortoluol; bei höheren Tempp. bilden sich Polynitroverbb. — *p-Nitrotoluol* hat E. 54,4°, $D.^{80}$ 1,0981; *2-Nitro-4-chlortoluol* hat E. 38,2°, $D.^{80}$ 1,2559; *3-Nitro-4-chlortoluol* hat E. 5,8°, $D.^{80}$ 1,2296. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **28**. 408—23. 15/12. 1909. Amsterdam. Organ.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

M. Padoa und **F. Graziani**, *Untersuchung neuer phototroper Substanzen.* II. Mitteilung. a) *Phenylhydrazon des Zimtaldehyds*, $C_6H_5NHN : CHCH : CHC_6H_5$, nach E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 575) bereitet, gelbes Krystallpulver (aus A.), F. 171°, schwach phototropisch, nimmt an der Sonne in einigen Minuten eine Braunfärbung an, die im Dunkeln in einigen Tagen zurückgeht. b) *Phenylhydrazon von Piperonal.* Nadeln (aus A.), F. 106° (RUDOLPH (LIEBIGS Ann. **248**. 103), F. 102 bis 103°), nicht phototropisch. c) *Phenylhydrazon des p-Toluylaldehyds*, $C_6H_5NHN : CHC_6H_4CH_3$, gelbes Krystallpulver (aus A.), F. 121°, schwach phototropisch; wird an der Sonne in wenigen Minuten rosa, entfärbt sich sofort beim Erhitzen auf 105 bis 110°. — In Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen, daß die in o-Stellung zum N substituierten Derivate nicht phototropisch sein können, daß die m- und p-Substitutionen aber die Phototropie begünstigen, zeigte es sich, daß die p-Tolylhydrazone phototropisch sind, ebenso, aber in schwächerem Grade, die m-Tolylhydrazone, daß dagegen die o-Isomeren ohne Phototropie waren. Zur Darst. der im folgenden beschriebenen Hydrazone wurde das betreffende Tolylhydrazinchlorhydrat, aus dem entsprechenden Toluidin durch Diazotierung und Behandlung mit $SnCl_2$ in konz. HCl bereitet, mit den verschiedenen Aldehyden und Natriumacetat in Rk. gebracht.

m-Tolylhydrazone a) des *Benzaldehyds*, $CH_3C_6H_4NHN : CHC_6H_5$, gelblichweiße Nädelchen (aus A.), F. 100°, phototropisch; b) des *Anisaldehyds*, $CH_3C_6H_4NHN : CHC_6H_4OCH_3$, gelbes Krystallpulver (aus A.), F. 111°, ohne Phototropie; c) des

Cuminols, $CH_3C_6H_4NHN : CHC_6H_4CH(CH_3)_2$, gelbliche Nädelchen (aus A.), F. 136°, an der Luft sich rot färbend, schwach phototropisch; d) des *Zimtaldehyds*, $CH_3C_6H_4N_2H : CH \cdot CH : CHC_6H_5$, gelbes Krystallpulver (aus A.), F. 131°, schwach phototropisch; e) des *Piperonals*, $CH_3C_6H_4NHN : CHC_6H_3(O_2)CH_2$, gelbe Nädelchen (aus A.), F. 131°, phototropisch; färbt sich an der Sonne in 3 Minuten fast rot; die Färbung verschwindet im Dunkeln in 3—4 Tagen oder beim Erhitzen auf 115—120°; f) des *p-Toluylaldehyds*, $CH_3C_6H_4NHN : CHC_6H_4CH_3$, gelbes Krystallpulver (aus A.), F. 121°, ohne Phototropie.

o-Tolylhydrazone a) des *Benzaldehyds*. Diese bereits von REUTT u. PAWLEWSKI (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1903**. 502; C. **1903**. II. 1432) beschriebene Verb., F. 102°, ist entgegen diesen Forschern nicht phototropisch; b) des *Anisaldehyds*, $CH_3C_6H_4NHN : CHC_6H_4OCH_3$, weiße Schuppen (aus A.), F. 94°, sehr veränderlich an der Luft, ohne Phototropie; c) des *Cuminols*, $CH_3C_6H_4N_2H : CHC_6H_4CH(CH_3)_2$, gelbliche Schuppen (aus A.), F. 91°, ohne Phototropie, an der Luft sich verändernd; d) des *Zimtaldehyds*, $CH_3C_6H_4N_2H : CH \cdot CH : CHC_6H_5$, gelbe Schuppen (aus A.), F. 118°, ohne Phototropie; e) des *Piperonals*, $CH_3C_6H_4N_2H : CHC_6H_3(O_2)CH_2$, gelbe Schuppen (aus A.), F. 87°, ohne Phototropie und f) des *Toluylaldehyds*, $CH_3C_6H_4N_2H : CHC_6H_4CH_3$, gelbe Schuppen (aus A.), F. 109°, ohne Phototropie, an der Luft sich rötend. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. II. 559—64. 5/12. 1909.)

ROTH-Cöthen.

Bernard Dunstan Wilkinson Luff und **Frederic Stanley Kipping**, *Die Spaltung asymmetrischer Derivate der Phosphorsäure.* CAVEN (Journ. Chem. Soc. London **81**. 1362; C. **1902**. II. 1197) hat aus den Resultaten seiner Unters. über das Phosphoroxychlorid und seine Derivate den Schluß gezogen, daß bei verschiedenartiger Substitution des Cl im $POCl_3$ enantiomorphe Molekeln entstehen müssen, doch gelang es ihm nicht, einen experimentellen Beweis hierfür zu erbringen. Die Wiederholung von Spaltungsverss. mit der Anilino-p-toluidinophosphorsäure, $PO(NH \cdot C_6H_5)(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot OH$, gab nun ebenfalls ein negatives Resultat. Da nun schon CAVEN als Ursache des Mißlingens dieser Verss. die Möglichkeit von Tautomerie zwischen O: und ·NH· oder ·OH in Betracht gezogen hatte, was aber anscheinend nicht zutrifft, so wurde, um diese Möglichkeit einzuschränken, die Phenyl-p-tolylphosphorsäure, $PO(OC_6H_5)(OC_6H_4 \cdot CH_3) \cdot OH$, dargestellt, die aber durch fraktionierte Krystallisation ihrer Salze mit aktiven Basen ebenfalls nicht in aktive Komponenten zerlegt werden konnte. In diesem Falle wäre nun Tautomerie nur bei eintretender Hydrolyse der Salze möglich; wenn aber die Spaltung auch bei Krystallisationen der Salze aus nichthydrolysierenden Lösungsmitteln ausbleibt, so wird man die Tautomerie nicht mehr als Grund hierfür ansehen können. Schließlich führte die Übertragung des von KIPPING und HALL (Journ. Chem. Soc. London **79**. 444; C. **1901**. I. 1008) zur Spaltung des d,l-Hydrindamins angewandten Verf. zu einem positiven Ergebnis, denn aus Phenyl-p-tolylphosphorylchlorid und d,l-Hydrindamin wurden zwei inaktive Hydrindamide, wahrscheinlich die Kombinationen d-Säure-d-Base, l-Säure-l-Base und d-Säure-l-Base, l-Säure-d-Base, und weiterhin aus Phenyl-p-tolylphosphorylchlorid und d-Hydrindamin zwei aktive Hydrindamide erhalten. Das Verhalten des l-Menthylamids dieser S. bestätigte dieses Resultat. Die freien aktiven SS. konnten wegen der großen Beständigkeit der Amide nicht erhalten werden. Besonders hervorzuheben ist noch der Unterschied im Verhalten der Salze und Amide bei den Spaltungsverss., deren Gelingen gerade bei den Amiden gegen die von CAVEN vermutete Tautomerie spricht, und ferner, daß in diesen Verbb. das Phosphoratom, als Träger der Asymmetrie, zweiwertig mit O verbunden ist.

Experimentelles. Die Salze der nach CAVEN (l. c.) dargestellten *Anilino-p-toluidinophosphorsäure* wurden durch Umsetzung des NH_4-Salzes mit den Salzen

der Alkaloide gewonnen. — Strychninanilino-p-toluidinophosphat, Nadeln aus wss. Methylalkohol, F. 137—138°, $[\alpha]_D$ = — 7,3° (1,349 g in 25 ccm der methylalkoh. Lsg.), ll. in Aceton, Chlf., A., wl. in Bzl., fast unl. in PAe. — Cinchonidinsalz, Krystalle aus wss. Methylalkohol, F. 203°, wird leicht hydrolysiert. — Chininsalz scheint trimorph zu sein, denn es bildet Prismen aus wss. Methylalkohol, F. 180 bis 181°, oder Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 155—156°, oder ein aus k. Chlf. durch PAe. gefälltes Öl, das zu einer glasigen M., F. ca. 130°, erstarrt; $[\alpha]_D$ = —131,0° (0,7398 g in 25 ccm der methylalkoh. Lsg.).

Phenyl-p-tolylphosphorylchlorid, $C_{13}H_{12}O_3ClP = PO(OC_6H_5)(OC_6H_4 \cdot CH_3)Cl$, aus 1 Mol. Phenylphosphorylchlorid in Ä. beim Eintragen einer äth. Suspension von 1 Mol. p-Kresolnatrium, farblose Fl., $Kp._{35}$ 244—248°, ist relativ beständig. — Beim Schütteln des Chlorids bei ca. 60° mit überschüssigem 10%ig. wss. NaOH und Ansäuern der entstandenen Lsg. erhält man *Phenyl-p-tolylphosphorsäure*, $C_{13}H_{13}O_4P = PO(OC_6H_5)(OC_6H_4 \cdot CH_3) \cdot OH$, Nadeln aus einem Gemisch von Bzl. und PAe., F. 54°, fast unl. in W., PAe., l. in Chlf., Bzl., A., wird erst durch langes Kochen mit Alkali hydrolysiert. — *Phenyldi-p-tolylphosphat*, $C_{20}H_{19}O_4P = PO(OC_6H_4 \cdot CH_3)_2(OC_6H_5)$, entsteht in geringer Menge als Nebenprod. bei der Darst. des Phenyl-p-tolylphosphorylchlorids, rechtwinklige Tafeln aus PAe., F. 54°, l. in A., Bzl., PAe. — Cinchonidinphenyl-p-tolylphosphat, Nadeln aus wss. A., F. 195—196°, l. in Essigester, Chlf., Aceton, A., unl. in PAe., $[\alpha]_D$ = —77,3° (0,291 g in 25 ccm der methylalkoh. Lsg.). — Chininsalz, mkr. Nadeln aus wss. A., F. 170°, l. in organischen Fll. außer PAe., $[\alpha]_D$ = —120,6° (0,2446 g in 25 ccm der methylalkoh. Lsg.). — l-Menthylaminsalz, Nadeln aus wss. A., F. 198—200°, l. in organischen Fll., $[\alpha]_D$ = —16,0° (0,1064 g in 20 ccm der methylalkoh. Lsg.). — Strychninsalz, Nadeln aus wss. A., F. 150—151°, l. in Aceton, Chlf., A., unl. in PAe., $[\alpha]_D$ = —10,1° (0,335 g in 20 ccm der methylalkoh. Lsg.). — Brucinsalz, Prismen aus Essigester + wenig Methylalkohol, F. 168—169°, scheidet sich aus wss. Fll. als Öl ab, das langsam zu wasserhaltigen Prismen erstarrt, die nach Vertreiben des W. bei 116—118° schm., l. in Chlf., Aceton, A., unl. in PAe., Essigester, Bzl., $[\alpha]_D$ = —6,1° (0,821 g in 20 ccm der methylalkoh. Lsg.). — Cinchoninsalz, Nadeln aus wss. A., F. 194—195°, l. in Chlf., Aceton, Bzl., A., unl. in PAe., $[\alpha]_D$ = +120,9° (0,214 g in 25 ccm der methylalkoh. Lsg.). — d-Methylhydrindaminsalz, Krystalle aus einem Gemisch von Essigester und Ä., F. 135—137°, die bisweilen schon bei 124—125° schm. oder sintern, sll. in Methylalkohol, l. in h. Essigester, h. Aceton, wl. in Ä., unl. in k. W., $[\alpha]_D$ = +16,9° (0,467 g in 20 ccm der methylalkoh. Lsg.). — d-Hydrindaminsalz, Prismen aus wss. Methylalkohol, F. 128—129°, scheint dimorph zu sein, l. in Methylalkohol, h. Essigester, wl. in k. Ä., k. W.

Die beiden *d,l-Hydrindamide der Phenyl-p-tolylphosphorsäure*, $C_{22}H_{22}O_3NP$ — $PO(OC_6H_5)(OC_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_9H_9$, wurden aus 1 Mol. Phenyl-p-tolylphosphorylchlorid und 2 Mol. d,l-Hydrindamin in Ä. dargestellt; nach 12 Stdn. filtriert man und krystallisiert den Rückstand aus wss. Methylalkohol; das weniger l. α-Isomere bildet Prismen, F. 98—100°, und schm. nach dem Wiedererstarren beim Abkühlen bei 104—105°, sll. in Methylalkohol, Chlf., Essigester, wl. in sd. Ä., swl. in sd. PAe., unl. in k. W.; das β-Isomere bildet Nadeln, F. 85—87°; beide Amide sind gegen w. wss. NaOH ziemlich beständig. — *d-Hydrindamide der Phenyl-p-tolylphosphorsäure*, $C_{22}H_{22}O_3NP$, aus dem Säurechlorid und d-Hydrindamin in Ä. dargestellt, werden durch Krystallisation aus wss. Methylalkohol getrennt; das weniger l. α-Isomere bildet Krystalle, F. 127°, $[\alpha]_D$ = —17,4° (0,3744 g in 20 ccm der methylalkoh. Lsg.); das β-Isomere bildet nach Krystallisationen aus PAe. Krystalle aus wss. Methylalkohol, F. 82—86°, $[\alpha]_D$ = —21,2° (0,423 g in 20 ccm der methylalkoh. Lsg.); die Gewinnung der SS. aus den beiden Isomeren gelang nicht. — *l-Menthylamide der Phenyl-p-tolylphosphorsäure*, $C_{23}H_{32}O_3NP$, analog dargestellt,

werden durch Krystallisation aus wss. Methylalkohol getrennt; das α-Isomere bildet Nadeln, F. 109—110°, l. in A., Essigester, Chlf., wl. in Ä., PAe., $[\alpha]_D = -32,3°$ (0,26 g in 20 ccm der Lsg. in Methylalkohol); das β-Isomere bildet Krystalle aus wss. A., F. 85—86°, $[\alpha]_D = -37,9°$ (0,2214 g in 20 ccm der methylalkoh. Lsg.). (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1993—2009. Dezember 1909. Nottingham. Univ. College.) FRANZ.

Thomas Slater Price und **Douglas Frank Twiss**, *Über die Darstellung von Disulfiden.* VII. Teil. *Die Nitrobenzylmercaptane und -disulfide.* (VI. vgl. Journ. Chem. Soc. London **95**. 1489; C. **1909**. II. 1739.) Die aus den Nitrobenzylthiosulfaten mit Na_2CO_3 dargestellten o- und m-Nitrobenzyldisulfide stimmen in ihren Eigenschaften mit den Angaben der früheren Beobachter überein; nur die erhaltene p-Verb. war ganz verschieden von der von STRAKOSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **5**. 692) als p-Nitrobenzyldisulfid beschriebenen Substanz. Die Wiederholung der Darstellungsmethode von STRAKOSCH (Einw. von alkoh. Schwefelammonium auf p-Nitrobenzylchlorid) ergab, daß das so erhaltene Prod. ein Gemisch von p-Nitrobenzylmonosulfid, -disulfid und -mercaptan ist. Daß die von den Vff. erhaltene Verb. tatsächlich p-Nitrobenzyldisulfid war, stellten sie auf folgende Weise fest: Mit Mineralsäuren liefern die Natriumalkylthiosulfate nach BUNTE und PURGOTTI die entsprechenden Mercaptane; aus diesen wurden mit Jod die Disulfide hergestellt und identisch befunden mit den aus den Natriumnitrobenzylthiosulfaten und Alkali erhaltenen. — In bezug auf die *Konstitution der Thioschwefelsäure* haben GUTMANNS kürzliche Resultate (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 228; C. **1909**. I. 636) keine besondere Beweiskraft. Die Auffindung von Disulfid und SO_2 bei der Hydrolyse von Na- oder K-Äthylthiosulfat erklärt sich leicht durch thermische Zers. der beiden Verbb. Erhitzt man z. B. eine wss. Lsg. von *Na-Äthylthiosulfat* oder sogar des beständigeren *Na-Benzylthiosulfats*, so werden Disulfid und Dithionat gebildet nach: $2NaO \cdot SO_2 \cdot SR = R_2S_2 + NaO \cdot SO_2 \cdot SO_2 \cdot ONa$. In Ggw. von SS. zers. sich Dithionat unter Entw. von SO_2. Diese Nebenrk. erklärt alle Befunde von GUTMANN.

Experimentelles. Zur Darst. der Mercaptane wurden 10 g des Nitrobenzylchlorids mit 15 g $Na_2S_2O_3$ in 30 ccm 95%ig. A. und 30 ccm W. etwa 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, das nach dem Abkühlen der klaren Lsg. auskrystallisierende Natriumnitrobenzylthiosulfat wurde mit wenig A. gewaschen, dann in W. gel. u. mit 7 ccm konz. H_2SO_4 etwa 8 Stdn. bei einer Temp. gerade unter dem Kp. der Fl. gehalten, und die Mercaptane (Ausbeute etwa 80%) in einer CO_2-Atmosphäre im luftverd. Raum destilliert. Sie haben wenig charakteristischen Geruch; die o- und p-Verbb. geben mit alkoh. Bleiacetat einen orangeroten, die m-Verb. einen schlüsselblumenfarbigen Nd. — *o-Nitrobenzylmercaptan*, $C_7H_7O_2NS$; hellgelbe Krystalle; F. 29,5°; Kp.$_{15}$ 149,5°; gibt mit Jod das *Disulfid*, F. 110°. — *m-Nitrobenzylmercaptan*; hellgelbe Krystalle, F. 14°; Kp.$_{18}$ 164°; gibt mit Jod das *Disulfid* vom F. 103°. — *p-Nitrobenzylmercaptan*; gelbe Nadeln, F. 52,5°; Kp.$_{15}$ 164°; gibt mit Jod das *Disulfid*, $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2$, vom F. 126,5°. — *p-Nitrobenzylsulfid*, $C_{14}H_{12}O_4N_2S$, Krystalle (aus Pyridin und A.), F. 156—157°. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1725—29. November 1909. Chem. Dep. Mun. Techn. School Birmingham.) BLOCH.

Thomas Slater Price und **Lionel Manfred Jones**, *Über Benzyl- und Nitrobenzylselenosulfate und Benzyl- und Nitrobenzyldiselenide.* Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. **24**. 134; C. **1909**. I. 1861. Die Vff. haben die dort angegebene Methode zur Darst. von Nitrobenzyldiseleniden angewendet, dabei aber gefunden, daß die beim Erhitzen von Natriumselenosulfat mit p-Nitrobenzylchlorid erhaltene Lsg. sehr unbeständig ist und viel Se abscheidet. Sie wendeten daher das beständige Kaliumselenosulfat, d. h. Kaliumsulfit an und erhitzten dieses mit der

alkoh. Lsg. des Alkylchlorids über der freien Flamme am Rückflußkühler nicht länger als 10 Min. Der entstehende Nd. enthielt stets, besonders bei der Benzylverb., Diselenid beigemengt. Die Selenthiosulfate sind noch unbeständiger als die entsprechenden Schwefelverbb. (vgl. vorstehendes Referat) und zers. sich zu einem großen Teil nach $2KO \cdot SO_2 \cdot SeR = R_2Se_2 + KO \cdot SO_2 \cdot SO_2 \cdot OK$. Eine Entw. von SO_2 wurde nur im Falle des Benzyldiselenids bei Anwendung von Natriumselenosulfat beobachtet; seine B. ist wahrscheinlich auf die Hydrolyse durch Wasser zu RSeH und $NaHSO_4$ und Einw. von $NaHSO_4$ auf das überschüssige Sulfit oder auf das durch Wärmewrkg. entstehende Dithionat zurückzuführen. Die Mutterlauge enthält noch beträchtliche Mengen der Verb., aus welcher sich leicht Diselenide darstellen lassen, entweder durch Jod in alkoh. Lsg. oder gelöst in KJ oder nach Zusatz von $KHCO_3$ durch elektrolytische Reduktion in einer geteilten Zelle. Durch elektrolytische Reduktion ließ sich nicht nur Dibenzyldiselenid, sondern (zum Unterschied von den entsprechenden Disulfiden) auch p- u. m-Nitrobenzyldiselenide darstellen. o-Nitrobenzyldiselenid konnte nur mittels Jod erhalten werden, die Elektrolyse führte zur Abscheidung von Se (sterische Hinderung wie bei den Disulfiden). Bei den Diseleniden übt die Substitution von Benzyl durch Nitrobenzyl in bezug auf den F., auch die Stellung der Nitrogruppe einen bedeutend geringeren Einfluß aus als bei den Disulfiden. m-Nitrobenzyldiselenid schm. höher als die o-Verb., was bei den Disulfiden umgekehrt ist. Die Substitution von S durch Se steigert den F. bei den Benzylverbb. um 21—22°, bei der m-Nitrobenzylverb. um 3°, bei der o- u. p-Verb. erfolgt ein Fallen um 6, bezw. 19°. — Die K-Nitrobenzylselenosulfate sind leichter darzustellen als die entsprechenden Benzylselenosulfate; sie sind weniger ll. in W. (ähnlich den entsprechenden Thiosulfaten). Alle Selenosulfate und Diselenide werden vom Licht beeinflußt und scheiden Se ab, die Benzylverbb. sind die unbeständigsten, die p-Nitrobenzylverbb. die beständigsten.

Experimentelles. *K-Salz des p-Nitrobenzylselenosulfats*, $K \cdot C_7H_6O_5NSSe = KO \cdot SO_2 \cdot Se \cdot C_7H_6 \cdot NO_2$; man kocht 2,3 g fein gepulvertes Se mit einer Lsg. von 6 g K_2SO_3 in 50 ccm W. $^3/_4$ Stde. lang, filtriert heiß, erhitzt mit einer Lsg. 5 g p-Nitrobenzylchlorid in 50 ccm 95%ig. A. über freier Flamme unter Rückfluß 10 Min. lang und kühlt rasch; cremefarbige Platten (aus 95%ig. A.), ll. in W.; gibt mit Na_2CO_3 oder NaOH einen gelben Nd. des Diselenids, mit HCl ein Gemisch von Selenomercaptan u. Diselenid. Zur Analyse wurde das Salz bis zur vollständigen Zers. für sich erhitzt und der Rückstand mit konz. H_2SO_4 eingedampft, und weiter wurde mit Jodlsg. oxydiert. — *p-Nitrobenzyldiselenid*, $C_{14}H_{12}O_4N_2Se_2 = (NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot Se)_2$; kanariengelbe Krystalle (aus A.), F. 107,5°, färbt sich mit alkoh. NaOH in der Wärme tiefrot. — *K-Salz des m-Nitrobenzylselenosulfats;* farblose Platten; sll. in W. — *m-Nitrobenzyldiselenid;* flache, schwach gelbe Nadeln (aus A.), F. 106°; wird am Licht nur langsam rot; gibt mit alkoh. NaOH beim Erwärmen rote Färbung. — *K-Salz des o-Nitrobenzylselenosulfats;* farblose Platten (aus A.). — *o-Nitrobenzyldiselenid;* gelbe Platten (aus A.), F. 103,5°; gibt beim Erwärmen mit alkoh. NaOH eine tiefrote Färbung. — *K-Salz des Benzylselenosulfats*, $K \cdot C_7H_7O_3SSe = KO \cdot SO_2 \cdot Se \cdot CH_2C_6H_5$; aus 3 g Se, 8 g K_2SO_3, 40 ccm W. u. 40 ccm A. wie bei den Nitrobenzylverbb.; farblose Platten (aus A. mehrfach krystallisiert); gibt mit Jod oder bei elektrolytischer Reduktion das *Benzyldiselenid*, $C_{14}H_{14}Se_2 = (C_6H_5CH_2 \cdot Se)_2$; gelbe Nadeln (aus Alkohol), F. 92—93°; wird am Licht schon nach einer Stunde rot. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1729—38. November 1909. Chem. Dep. Mun. Techn. School Birmingham.) BLOCH.

Karl W. Rosenmund, *Über p-Oxyphenyläthylamin.* Veranlaßt durch die Mitteilung von BARGER und WALPOLE (vgl. S. 170) veröffentlicht Vf. in vorliegender Arbeit eine Synthese des p-Oxyphenyläthylamins, zu der schon vor geraumer Zeit

bei Arbeiten zur Synthese des Hordenins geführt wurde. — Anisaldehyd wird mit Nitromethan zum p-Methoxynitrostyrol kondensiert u. dieses auf folgendem Wege: $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot NO_2 \longrightarrow CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot OH \longrightarrow CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \longrightarrow OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ in die Base übergeführt, die man so völlig rein in einer Ausbeute, die die von BARGER um das $2^1/_2$—3-fache übertrifft, erhält.

Experimenteller Teil. *p-Methoxy-ω-nitrostyrol*, $C_9H_9O_3N = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot NO_2$, B. aus 45 g Anisaldehyd, 21 g Nitromethan in 70 ccm absol. A. und 45 g 50%ig. KOH in 60 ccm A. bei 0—5°, Zufügen von 300 ccm W. und Gießen der Lsg. in 10%ig. HCl; intensiv gelbe, derbe Nadeln, aus wenig A., F. 86—87°; wl. in k. A., Ä., Bzl., ll. in h. A.; l. in Alkalihydroxyden, wobei die gelbe Farbe verschwindet. — Gibt bei der Reduktion in Ä. mit Aluminiumamalgam unter Eiskühlung neben öligen Kondensationsprodd. und wenig p-Methoxyphenyläthylamin das *Oxim des p-Methoxyphenylacetaldehyds*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot OH$, aus A. u. W., F. 120°. Eine bessere Ausbeute an Oxim erhält man bei der Reduktion des Styrols mit Zn-Staub und 40 Tln. A. + 20 Tln. Eg. — Bei der Reduktion des Oxims (6 g) in 30 ccm A. u. 30 ccm Eg. mit 300 g 3%ig. Natriumamalgam erhält man ohne Nebenrk. das *p-Methoxyphenyläthylamin*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$; farbloses, leichtes Öl, Kp.$_{18}$ 136—138°; hat ausgesprochen basische Eigenschaften, fischartigen Geruch und verwandelt sich beim Stehen an der Luft in das wl. Carbonat. Das salzsaure Salz bildet weiße Schuppen, F. 207°; zll. in W., h. A., wl. in k. A. und Aceton. — Gibt beim Erhitzen mit starker, entfärbter HJ unter gleichzeitigem Durchleiten von CO_2 zum Sieden das jodwasserstoffsaure Salz des *p-Oxyphenyläthylamins*, $C_8H_{11}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$; schwach gelbe, derbe Nadeln. Beim Lösen in wenig w. W. und Zufügen von Ammoniak im Überschuß erhält man die freie Base: weiße Blättchen oder Nadeln, aus Bzl. oder Xylol, F. 160°. — Die direkte Reduktion des p-Methoxy-ω-nitrostyrols zum p-Methoxyphenyläthylamin gelang durch Eintragen desselben mit Zn-Staub in 1 Tl. Eg. + 3 Tln. A. und Zufügen von 3%ig. Natriumamalgam zu dem Filtrat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4778—83. 29/12. [7/12.] 1909. Berlin. Pharmaz. Inst. der Univ.)

BUSCH.

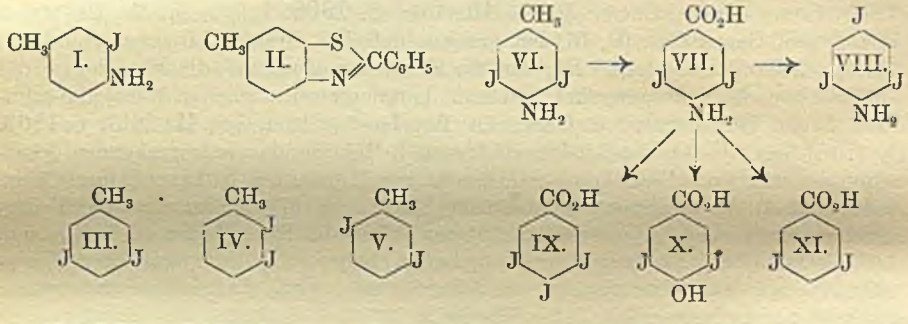
Henry L. Wheeler und **Leonard M. Liddle**, *Untersuchungen über Halogenaminosäuren: Derivate des p-Toluidins; 3,5-Dijod-4-aminobenzoesäure.* 6. Mitteilung. (5. Mitteilung Amer. Chem. Journ. **40**. 454; C. **1909**. I. 70.) A. W. HOFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **5**. 157) hat gezeigt, daß bei direkter Einw. von Jod auf Anilin p-Jodanilin entsteht. Die direkte Einw. von Jod auf die Homologen des Anilins ist noch nicht untersucht worden. Von den zwei möglichen Monojod-p-toluidinen haben WILLGERODT u. GARTNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2813; C. **1908**. II. 1167) 1-Methyl-4-amino-2-jodbenzol durch Reduktion des entsprechenden Nitrojodtoluols erhalten. Ein Dijod-p-toluidin ist von MICHAEL u. NORTON (Amer. Chem. Journ. **1**. 264) durch Einw. von Jodmonochlorid auf p-Toluidinhydrochlorid dargestellt worden, das die genannten Autoren, ohne die Konstitution zu bestimmen, als 1-Methyl-3,5-dijod-4-aminobenzol angesehen haben. In entsprechender Weise entsteht aus p-Aminobenzoesäure ein Dijodderivat. Daß diese Dijodbenzoesäure 3,5-Dijod-p-aminobenzoesäure ist, schlossen MICHAEL u. NORTON aus der schwachen Basizität dieser S., da nur bei in o-Stellung durch Halogen substituierten Benzoesäuren die Basizität stark herabgesetzt zu sein pflegt. Vff. fanden, daß p-Toluidin glatt mit 2 Atomen Jod unter B. eines Monojodtoluidins reagiert. Dieses Monojodderivat ist nicht identisch mit dem von WILLGERODT u. GARTNER (l. c.) dargestellten Verb. Es muß *1-Methyl-3-jod-4-aminobenzol* (I.) sein, weil bei Einw. von Kaliumthiobenzoat eine Anhydrobase entseht, die identisch ist mit der von HESS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**. 493) bei der Einw. von Benzoylchlorid auf p-Amiod-

toluol-m-sulfhydrat erhaltenen Anhydrobase (II.). Wird 1-Methyl-3-jod-4-aminobenzol mit 2 Atomen Jod vermischt, oder wirken 2 Mol. J_4 bei Ggw. von W. und $CaCO_3$ auf p-Toluidin ein, so entsteht in guter Ausbeute das von MICHAEL u. NORTON (l. c.) beschriebene Dijod-p-toluidin. Aus den teerigen Nebenprodd. konnte p-Azotoluol isoliert werden. Aus diesem Dijodtoluidin entsteht beim Diazotieren in schwefelsaurer Lsg. und Kochen mit A. ein Dijodtoluol, das, da 1 Atom Jod sich in 3-Stellung befindet, eine der drei noch nicht beschriebenen Verbb. III., IV., V. sein muß. *1-Methyl-2,3-dijodbenzol* (IV.) stellten Vff. dar aus 3-Nitro-2-amino-1-methylbenzol (REVERDIN, CRÉPIEUX, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33.** 2498; C. **1900.** II. 812), indem sie diese Verb. durch Diazotieren u. Behandeln mit KJ in 3-Nitro-2-jod-1-methylbenzol überführten, die Nitrogruppe durch $FeSO_2$ u. NH_3 zur Aminogruppe reduzierten und diese wiederum durch Diazotieren und Behandeln mit KJ durch Jod ersetzten. Durch Darst. des 3-Amino-2-jod-1-methylbenzols ist die Liste der vier theoretisch möglichen Monoaminoderivate des o-Jodtoluols vervollständigt. *2,5-* (oder *3,6-*)*Dijodtoluol* (V.) wurde dargestellt aus 1-Methyl-2-amino-5-jodbenzol (wird später beschrieben) durch Ersatz der Aminogruppe durch Jod. Da IV. u. V. mit dem aus Dijodtoluidin erhaltenen Dijodtoluol nicht identisch sind, muß letzteres die Konstitution III. besitzen.

Oxydiert man das Acetylderivat des aus p-Toluidin dargestellten Monojodtoluidins mit $KMnO_4$ in Ggw. von $MgSO_4$, so entsteht *3-Jod-4-acetylaminobenzoesäure.* Die isomere 2-Jod-4-acetaminobenzoesäure geht nach WILLGERODT u. GARTNER (l. c.) beim Kochen mit konz. HCl in 2-Jod-4-aminobenzoesäure über. Bei der 3-Jod-4-acetaminobenzoesäure dagegen verläuft die Rk. in eigentümlicher Weise. Die Acetylgruppe wird gleichfalls abgespalten, aber statt der erwarteten Monojodaminosäure werden äquimol. Mengen einer Dijodaminosäure u. p-Aminobenzoesäure gebildet. Die Rk. verläuft demnach nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_3J(NHCOCH_3)CO_2H + 2\,H_2O =$$
$$C_6H_2J_2(NH_2)CO_2H + C_6H_4(NH_2)CO_2H + 2\,CH_3CO_2H.$$

Bei einem der Verss. wurde auch eine kleine Menge *3-Jod-4-aminobenzoesäure* erhalten, die leichter aus p-Aminobenzoesäure durch Einw. von JCl dargestellt werden kann. 3-Jod-p-acettoluid gibt beim Kochen mit HCl *3,5-Dijod-p-toluidin* (VI.)



Die Dijodaminobenzoesäure, die aus 3-Jod-4-acetaminobenzoesäure bei der Einw. von HCl entsteht, ist identisch mit der von MICHAEL u. NORTON (l. c.) dargestellten S. Daß sie tatsächlich *3,5-Dijod-4-aminobenzoesäure* (VII.) ist, geht daraus hervor, daß sie auch aus 3,5-Dijod-p-acettoluid durch Oxydation mit $KMnO_4$ erhalten werden kann. Die MICHAEL u. NORTONsche Methode eignet sich am besten für die Darst. der S. Erhitzt man das K-Salz in wss. Lsg. mit J, so entwickelt sich CO_2, u. es entsteht *2,4,6-Trijodanilin* (VIII.) (F. 184°) J tritt bei dieser Rk. an die Stelle der

CO_2H-Gruppe. In entsprechender Weise reagiert p-aminobenzoesaures K bei gewöhnlicher Temp. mit J unter B. von p-Jodanilin. Aus 3,5-Dijod-4-aminobenzoesäure wurden durch Diazorkk. dargestellt: *3,4,5-Trijodbenzoesäure* (IX.), *3,5-Dijod-4-oxybenzoesäure* (X.) (identisch mit der von PELTZER, LIEBIGS Ann. 146. 294. aus p-Oxybenzoesäure durch direkte Jodierung dargestellten Dijodsäure) u. *3,5-Dijodbenzoesäure* (XI.). Dieselbe Dijodbenzoesäure kann, wie später gezeigt werden wird, aus 3,5-Dinitrobenzoesäure erhalten werden, woraus sich ergibt, daß die Verbb. die angegebene Struktur besitzen.

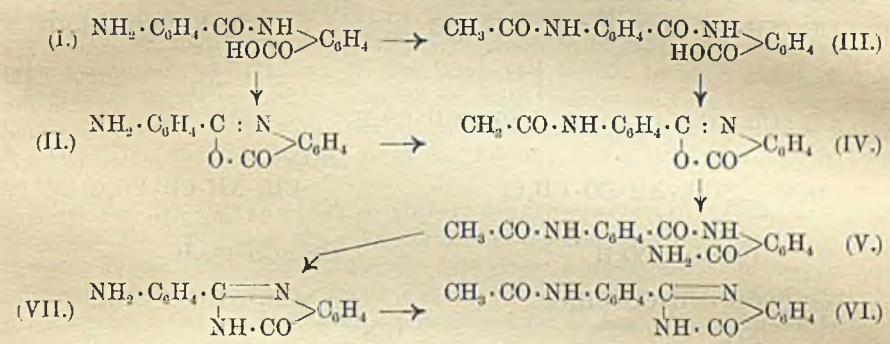
Experimentelles. *3-Jod-p-toluidin*, C_7H_8NJ (I.). B. Äquimolek. Mengen p-Toluidin und Jod, etwas W., ein wenig Ä. und überschüssiges gefälltes $CaCO_3$ erwärmt man unter Rückfluß auf dem Dampfbade, bis das Jod verschwunden ist, und destilliert mit Wasserdampf. Das ölige Monojodderivat (Ausbeute 83,6 % der Theorie) erstarrt bei langem Stehen in Form langer, farbloser Prismen, F. 40°, sll. in A., Ä., Chlf., Bzl., PAe. Zers. sich beim Dest. unter vermindertem Druck. Die Salze werden durch W. zers. Hydrochlorid, $C_7H_8NJ \cdot HCl$, entsteht beim Auflösen der Base in konz. HCl. Dicke, farblose Prismen, F. 188° bei schnellem Erhitzen unter Zers. Oxalat, $(C_7H_8NJ)_2 \cdot C_2H_2O_4$, dicke Prismen (aus A.), F. 119—120° unter Zers. — *3-Jod-p-tolylharnstoff*, $C_7H_6JNHCONH_2$. B. 5 g 3-Jod-p-toluidin werden in 20 ccm Eg. schnell unter Kühlung mit W. mit einer Lsg. von 3,6 g KCNO in 10 ccm W. versetzt. Nadeln (bei 1-maliger Krystallisation aus A.), dünne Platten (nach mehrmaliger Krystallisation aus A.), F. 187°. — *3-Jod-p-acettoluid*, $C_7H_6JNH \cdot COCH_3$, aus der Base und Essigsäureanhydrid, Nadeln (aus W.), Prismen (aus A.), F. 133° ohne Aufbrausen. — Erwärmt man äquimol. Mengen 3-Jod-p-toluidin und Thibenzoesäure auf dem Dampfbade, so wird H_2S entwickelt, und es entsteht *3-Jod-p-benztoluid*, $C_7H_6JNHCOC_6H_5$. Lange Nadeln (aus A.), F. 161° ohne Aufbrausen. — *Benzenyl-4-amino-3-thiocresol*, $C_{14}H_{11}NS$ (II.), erhält man, wenn man 5 g 3-Jod-p-toluidin und 10 g Kaliumthiobenzoat im Ölbade $1^1/_2$ Stdn. lang auf 240 bis 250° erhitzt, den gebildeten Kuchen mit h. W. extrahiert und den unl. Rückstand in konz. HCl mit Tierkohle behandelt. Hellgelbe Krystalle, F. 123—124°. Pt-Doppelsalz, $(C_{14}H_{11}NS \cdot HCl)_2PtCl_4 \cdot H_2O$, gelbe Nadeln (aus verd. HCl). — *3-Jod-5(?)-nitro-p-acettoluid*, $C_7H_6J(NO_2)NHCOCH_3$, entsteht, wenn man 3-Jod-p-acettoluid in HNO_3 (D. 1,5) unter Eiskühlung löst. Die Lsg. gießt man auf Eis. Krystallisiert aus A. zuerst in Nadeln, dann in Prismen, F. 202—203°, wl. in k. verd. Alkali. — *3,5-Dijod-p-toluidin* (VI.). B. Ein Gemisch aus etwas mehr als 1 Mol. p-Toluidin und 2 Mol. J_4 erwärmt man bei Ggw. von etwas W., Ä. und gefälltem $CaCO_3$. Das Reaktionsgemisch wird mehrfach mit sd. A. extrahiert. Ausbeute 79 % der Theorie. Lange Nadeln, F. 125°. — *3,5-Dijod-p-acettoluid*, $C_7H_5J_2NHCOCH_3$, dicke, farblose Prismen (aus A.), F. 226°. — *3,5-Dijodtoluol*, $C_7H_6J_2$ (III.). Gelbe Nadeln (aus dem Reaktionsgemisch durch Dest. mit Wasserdampf isoliert, Ausbeute 60 % der Theorie, Büschel hellgelber Stifte (aus A.), F. 44,5—45,5°, unl. in W., SS., Alkali. — *3,4,5-Trijodtoluol*, $C_7H_5J_3$ (Ausbeute 88 % der Theorie), farblose, seidenglänzende Nadeln (aus A.), F. 122—123°. — *2-Jod-3-nitrotoluol*, $C_7H_6O_2NJ$, geht bei der Dest. des Reaktionsgemisches mit Wasserdampf als hellgelbes Öl über. Ausbeute 85 % der Theorie. Hellgelbe Platten (aus A.), F. 67—68°. — *2-Jod-3-aminotoluol*, C_7H_8NJ, Ausbeute ca. 50 % der Theorie. Farblose, flache Prismen (durch Auflösen in H_2SO_4 u. Fällen mit NH_3 gereinigt), F. 41—42°, ll. in A., Ä., fast unl. in W. Ist mit den Lösungsmitteln flüchtig. Hydrochlorid u. Sulfat sind wl. in W. — *2-Jod-3-acettoluid*, $C_9H_{10}ONJ$, farblose Nadeln (aus W.), F. 135°, ll. in A., sublimiert in langen, seidenglänzenden, haarförmigen Krystallen. — *2,3-Dijodtoluol*, $C_7H_6J_2$ (IV.), farblose Platten (aus A. beim Abkühlen in einer Kältemischung), F. 31—32°, ll. in organischen Lösungsmitteln. — *3-Jod-4-acetaminobenzoesäure*, $C_9H_8O_3NJ$, Büschel von Nadeln (aus W.), farblose Prismen (aus A.),

F. 230°, sll. in h. A., verd. Alkali, wl. in h. W. — *2-Jod-3-acetaminobenzoesäure*, $C_9H_8O_3NJ$, aus 2-Jod-3-acettoluid durch Oxydation mit $KMnO_4$. Nadelförmige Prismen (aus A.), F. 199°. Ausbeute ca. 55% der Theorie. — *3,5-Dijod-4-aminobenzoesäure*, $C_7H_5O_2NJ_2$ (VII.). B. aus 3-Jod-4-acetaminobenzoesäure beim Kochen mit konz. HCl, oder aus 3,5-Dijod-p-acettoluid durch Oxydation mit $KMnO_4$ bei Ggw. von $MgSO_4$. Kleine Nadeln (aus NH_3 durch Essigsäure gefällt), schm. nicht bei 350°, unl. in W., A., Ä. Na-Salz, $Na \cdot C_7H_4O_2NJ_2 \cdot 5H_2O$, farblose, glänzende Nadeln (vgl. MICHAEL, NORTON, l. c.). — *3,5-Dijod-4-aminobenzoesäureäthylester*, $C_9H_9O_2NJ_2$, bei Einw. von C_2H_5J auf die Dijodaminosäure. Büschel farbloser Nadeln (aus A.), F. 148°. — *3-Jod-4-aminobenzoesäure*, $C_7H_6O_2NJ$. B. durch Einleiten der äquimol. Menge JCl-Dampf in eine Lsg. von p-Aminobenzoesäure in wenig k. HCl. Büschel hellgelber, hexagonaler Prismen (scheidet sich langsam aus einer Lsg. in NH_3 nach dem Ansäuern mit Essigsäure aus), F. 201—202°. Läßt man 1 Mol. JCl auf eine Lsg. von p-Aminobenzoesäure in viel verd. HCl in der Wärme einwirken, so entsteht 3,5-Dijod-4-aminobenzoesäure. — *3,4-Dijodbenzoesäure*, $C_7H_4O_2J_2$, aus 3-Jod-4-aminobenzoesäure durch Diazotieren und Behandeln mit KJ. Verzweigte Nadeln, F. 257°, ll. in A., unl. in W. — *3,5-Dijodbenzoesäure*, $C_7H_4O_2J_2$ (XI.), aus 3,5-Dijod-4-aminobenzoesäure durch Diazotieren und Kochen mit A. Schwach gelbe Prismen (aus 50%ig. A.), F. 235°, ll. in A., unl. in W. — *3,4,5-Trijodbenzoesäure*, $C_7H_3O_2J_3$ (IX.), aus 3,5-Dijod-4-aminobenzoesäure durch Diazotieren und Behandeln mit KJ. Büschel nadelförmiger Prismen (aus starkem A.), F. 288°, ll. in A., unl. in W. Na-Salz, $Na \cdot C_7H_2O_2J_3 \cdot 2^1/_2 H_2O$, farblose Nadeln, mäßig l. in W. — *3,5-Dijod-4-oxybenzoesäure*, $C_7H_4O_3J_2$ (X.), aus 3,5-Dijod-4-aminobenzoesäure durch Diazotieren und Erwärmen mit W. Wurde durch Überführen in den Methylester u. Verseifen des Esters gereinigt. Gibt oberhalb 220° J ab und zers. sich bei ca. 260° unter Aufbrausen.

Mit **S. H. Clapp.** 3,5-Dijod-4-oxybenzoesäure erhält man am besten aus p-Oxybenzoesäure durch Einw. der berechneten Menge Jod auf eine 4 Mol. KOH enthaltende wss. Lsg. des S. Ausbeute 80—87% der Theorie. *3,5-Dijod-4-oxybenzoesäuremethylester*, $C_8H_6O_3J_2$, weiße prismatische Nadeln, F. 166—167°, ll. in A., verd. NaOH, unl. in W. — *3,5-Dijod-p-anissäure*, $C_8H_6O_3J_2 = C_6H_2J_2(OCH_3)CO_2H$. B. Durch Auflösen von 30 g 3,5-Dijod-4-oxybenzoesäure in 11 g K_2CO_3 enthaltendem W. und Verdampfen zur Trockne stellt man das Dikaliumsalz dar. Dieses löst man in A. und kocht nach Zusatz von 40 g CH_3J 5 Stdn. lang unter Rückfluß. Die vom KJ abfiltrierte Lsg. verdampft man zur Trockne. Das Reaktionsprodukt besteht in der Hauptsache aus dem Methylester (75% der Theorie) von dem man die gleichzeitig entstandene Säure durch Digerieren mit verd. NaOH trennt. Farblose, nadelförmige Prismen (aus A.), die sich bei ca. 220° nicht verändern, aber bei 255—256° zers. — *3,5-Dijod-p-anissäuremethylester*, $C_9H_8O_3J_2$, weiße Prismen (aus A.), F. 95°. p-Oxybenzoesäure gibt in wss. Lsg. mit $FeCl_3$ gelben Nd. oder Färbung. 3,5-Dijod-p-oxybenzoesäure u. deren Methylester geben mit $FeCl_3$ in der Kälte keine Färbung, in der Wärme Rotfärbung. (Amer. Chem. Journ. **42**. 441—61. Nov. [Mai] 1909. New Haven, Conn., SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.) ALEXANDER.

Ernst Mohr, *1. Mitteilung über lactonähnliche Anhydride acylierter Aminosäuren. Über das Lacton der Acetylanthranoylanthranilsäure und der Acetylanthranilsäure (Acetylanthranil.)* (Gemeinschaftlich mit **Fr. Köhler.**) (Vgl. die vorläufige Mitteilung Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 997; C. **1907**. I. 1325.) Während *Anthranoylanthranilsäure* (I.) mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid das zu ihrer Identifizierung benutzte *Acetylderivat* (III.) liefert (s. Journ. f. prakt. Ch. [2] **80**. 30; C. **1909**. II. 1331) entsteht mit überschüssigem Essigsäureanhydrid ein lactam- oder *lactonartiges*

Anhydrid der Acetylanthranoylanthranilsäure (IV.). Eine analoge Wasserabspaltung zeigen alle analog gebauten Acylderivate der Anthranilsäure sowie manche benzoylierte α-Aminosäuren der aliphatischen Reihe. Mit Ammoniak setzt sich das Acetylanthranoylanthranilsäurelacton (IV.) glatt zum *Amid der Acetylanthranoylanthranilsäure* (V.) um, das beim Kochen mit verd. Natronlauge nicht NH_3, sondern H_2O abspaltet. Hierbei entsteht wahrscheinlich intermediär das cyclische Imid der Acetylanthranoylanthranilsäure (VI.) und aus diesen sekundär unter Abspaltung von Essigsäure das *cyclische Imid der Anthranoylanthranylsäure* (VII.), aus dem durch Acetylierung das *Imid der Acetylanthranoylanthranilsäure* (VI.) erhalten werden kann:



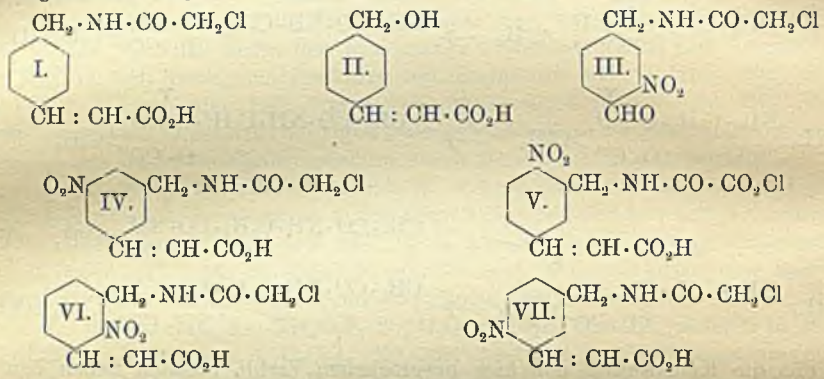
Für die Konstitution der hier besprochenen Verbb. könnten neben den angenommenen lactonartigen Formeln (II. oder IV.) auch lactamartige Formeln in Betracht kommen, doch gibt Vf. aus verschiedenen im Original dargelegten Gründen den Lactonformeln den Vorzug. Die früher vorgeschlagene Bezeichnung der hier besprochenen inneren Anhydride als „*Lactimone*" hat Vf. jetzt fallen lassen und bezeichnet die Verbb. einfach als Lactone.

Experimenteller Teil. *Acetylanthranilsäurelacton* (*Acetylanthranil*, *Methyloxophenylenmetoxazin*) (VIII.). Aus 6,85 g Anthranilsäure und 13 g Essigsäureanhydrid durch 3-stdg. Erhitzen auf 100°. Krystalle. F. 81—82°. Kp.$_{17}$ 155°; Kp.$_{13}$ 148—149°. — *Acetylanthranoylanthranilsäure*, $C_{16}H_{14}O_4N_2$ (III.). Aus 1,5 g Anthranoylanthranilsäure und 0,6 g Essigsäureanhydrid bei 100° (5 Minuten). Weiße Nadeln aus A. F. 221,5—222°. In Sodalsg. nur träge l. — *Acetylanthranoylanthranilsäurelacton* (*o-Acetylaminophenyloxophenylenmetoxazin*), $C_{16}H_{12}O_3N_2$ (IV.). Aus 2,56 g Anthranoylanthranilsäure und 10 g Essigsäureanhydrid durch mehrstündiges Erhitzen. Fast weiße Blättchen oder Nadeln aus Bzl. oder aus viel Lg. F. 211—212°; wl. in Ä., sll. in Chlf. — *Anthranoylanthranilsäurelacton*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$ (II.). Aus Anthranoylanthranilsäure und Thionylchlorid. Weiße Krystalle aus A. Erweicht bei 140°. F. 160—162°. Wird bei 200° allmählich wieder fest. Liefert bei der Acetylierung ebenfalls vorstehende Acetylverb. — *Amid der Acetylanthranoylanthranilsäure*, $C_{16}H_{15}O_3N_3$ (V.). Aus 1 g Acetylanthranoylanthranilsäurelacton beim Kochen mit alkoh. NH_3. Weiße, dünne Prismen oder Blättchen aus F. 226—227° unter Zers.; bei schnellem Erhitzen 232°. — *Imid der Anthranoylanthranilsäure* (*o-Aminophenyloxyphenylenmiazin*), $C_{14}H_{11}ON_3$ (VII.). Aus Acetylanthranoylanthranilsäureamid beim Kochen mit 6-n. Natronlauge. Hellgelbe Nädelchen aus A. F. 237°; wl. in sd. W., ll. in verd. Natronlauge. — Chlorhydrat. Hellgelbe Nadeln aus verd. Salzsäure. — *Imid der Acetylanthranoylanthranilsäure* (*o-Acetylaminophenyloxophenylenmiazin*), $C_{16}H_{13}O_2N_3$ (VI.). Aus Anthranoylanthranilsäureimid beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrd. Fast weiße, dünne Prismen oder

VIII. $CH_3 \cdot C{=}N$ $O \cdot CO > C_6H_4$

Blättchen aus A. F. 278° unter Zers. bei schnellem Erhitzen. 1 g löst sich in ca. 260 ccm sd. A., ll. in sehr verd. NaOH. — Na-Salz. Weiße Nadeln, wl. in Natronlauge. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **80**. 521—46. 4/12. 1909. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Alfred Einhorn und **Maximilian Göttler**, *Über Benzylaminacrylsäuren (ω-Aminomethylzimtsäuren).* Vff. haben bei der Einw. von Methylolchloracetamid auf Zimtsäure in Ggw. von konz. H_2SO_4 zwei isomere Reaktionsprodd. erhalten, nämlich die p- und m-Chloracetylbenzylaminacrylsäure und dieselben, besonders die in größerer Menge entstehende p-Verb. einer eingehenden Unters. unterworfen.

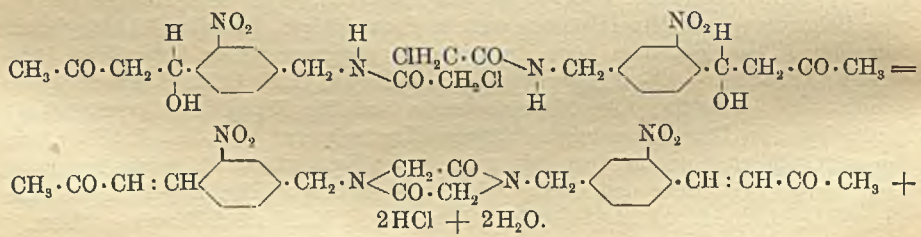


Experimenteller Teil. Man erhält das Gemisch der beiden SS. aus 50 g Zimtsäure in 1 kg konz. H_2SO_4 beim Eintragen von 41,7 g Methylolchloracetamid, wobei die Temp. nicht über 50° steigen darf, in ca. 68—70% der Theorie. Daß das Reaktionsprod. aus einem Gemenge zweier Substanzen bestand, wurde zunächst durch Abspaltung der Chloracetylgruppen durch Kochen mit HCl u. Überführung der resultierenden Benzylaminacrylsäuren durch Oxydation mit $KMnO_4$ und Veresterung in *Terephthalsäuredimethylester* (F. 140°) und *Isophthalsäuredimethylester* (F. 68°) bewiesen. Die Trennung der beiden SS. gelang durch Behandlung mit Aceton, in dem die p-Verb. viel schwerer l. ist, als die m-Säure. — *p-Chloracetylbenzylaminacrylsäure*, $C_{12}H_{12}O_3NCl$ (I.), feine, vielfach verästelte Nädelchen, aus absol. A., F. 210°, ll. in h. Eg., zwl. in A. u. Holzgeist, wl. in Sprit, Aceton, fast unl. in Ä., Essigäther, Bzl. — *m-Chloracetylbenzylaminacrylsäure*, $C_{12}H_{12}O_3NCl$, kugelige Aggregate, die das Aussehen von Stärke haben, aus verd. Sprit, F. 152 bis 155°, zll. in A., Sprit, Holzgeist, Aceton, Eg., Bzl. — *p-Chloracetylbenzylaminacrylsäureäthylester*, $C_{14}H_{16}O_3NCl$, B. beim Eintragen der Lsg. der S. in konz. H_2SO_4 in absol. A.; büschelförmige, verwachsene Nadeln, aus A., F. 106—107°, ll. in den gebräuchlichen Solvenzien, riecht schwach nach Zimtsäureester. Der analog dargestellte *Methylester* bildet aus Holzgeist radial verwachsene Nadeln, F. 96—97°. — *p-N-Diäthylglycylbenzylaminacrylsäureäthylester*, B. aus Chloracetylbenzylaminacrylsäureäthylester u. Diäthylamin in absol. A. auf dem Wasserbade; Pikrat, $C_{24}H_{29}O_{10}N_5$: goldgelbe Blättchen, aus A., F. 152°, ll. in Methylalkohol u. Aceton, zwl. in Essigäther, fast unl. in Ä. — Beim Eindunsten des Esters mit HBr erhält man das Bromhydrat der *p-N-Diäthylglycylbenzylaminacrylsäure*, fettglänzende Blättchen, aus A., F. 211—212°. — *p-N-Piperidylglycylbenzylaminacrylsäureäthylester*, B. analog mittels Piperidin anstatt Diäthylamin; Pikrat, $C_{25}H_{29}O_{10}N_5$: Blättchen, aus A., F. 170° — Beim Eindunsten des basischen Esters mit wss. HBr auf dem Wasserbade erhält man das Bromhydrat der *p-N-Piperidylglycylbenzylaminacrylsäure*, $C_{17}H_{23}O_3N_2Br$, glänzende Blättchen, aus A., F. 226—227°.

p-Benzylaminacrylsäure, ω-Amino-p-methylzimtsäure, B. des Chlorhydrats aus der p-Chloracetylbenzylaminacrylsäure durch Kochen mit HCl; sternförmig verwachsene, seidenglänzende Nadeln, aus W. oder verd. HCl, F. 295—296°; wl. in verd. HCl. Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ *Terephthalsäure*. Die durch Eindampfen der wss. Lsg. des Chlorhydrats mit Ammoniak auf dem Wasserbade erhaltene freie S. bildet fettglänzende Blättchen, schm. noch nicht bei 320°, fast unl. in W.; durch Erwärmen mit Chloressigsäureanhydrid wird sie in die Chloracetylverb. zurückverwandelt. — *m-Benzylaminacrylsäure*, $C_{10}H_{11}O_2N$, B. wie die p-Säure; prismatische Nädelchen, aus Methylalkohol oder verd. Sprit, färbt sich bei 200° dunkel, F. 243 bis 244° unter lebhafter Zers. — $C_{10}H_{11}O_2N \cdot HCl$, quadratische Blättchen, aus Eg., kleine Rhomboide, aus konz. HCl; im Gegensatz zum HCl-Salz der p-S. ll. in Eg., konz. HCl, W. und Sprit. — *p-Methylolzimtsäure*, $C_{10}H_{10}O_3$ (II.), B. aus salzsaurer p-Benzylaminacrylsäure in w. W. bei Einw. von $NaNO_2$ in verd. H_2SO_4 und Erwärmen auf dem Wasserbade; undeutliche, teils flockige, teils zu kugeligen Aggregaten verwachsene Krystalle, aus W., vielfach verzweigte Nädelchen, aus Aceton, F. 200—201°; sll. in Holzgeist, ll. in A., Aceton, wl. in Bzl., Chlf., k. W., unl. in Lg.

Bei der Nitrierung der p-Chloracetylbenzylaminacrylsäure durch Eintragen einer Mischung von 10 g der S. und 5 g Harnstoff unter Kühlung in die 10-fache Menge rauch. HNO_3, aus der mit einem Luftstrom die Stickoxyde zuvor größtenteils entfernt wurden, erhält man ein Gemisch der o- und m-Nitrosäure; bei der Extraktion mit w. Sprit geht die m-Nitrosäure in Lsg., die o-Nitrosäure bleibt nahezu rein zurück; aus 30 g S. erhält man so ca. 22 g o- u. 4 g m-Nitrosäure. — *o-Nitro-p-chloracetylbenzylaminacrylsäure*, $C_{12}H_{11}O_5N_2Cl$, farblose Nädelchen, aus Holzgeist, F. 224—225°, swl. in absol. A. — *Äthylester*, $C_{14}H_{15}O_5N_2Cl$, B. durch Kochen der S. mit 3%ig. alkoh. HCl; haarfeine Nadeln, aus A., F. 143—144°. — *o-Nitro-p-chloracetylbenzylaminaldehyd* (*p-Chloracetylaminomethyl-o-nitrobenzaldehyd*), $C_{10}H_9O_4N_2Cl$ (III.), B. aus der o-Nitrosäure (20 g) in W. ($1^1/_2$ l) Soda und Bzl. und Zufügen von 320 ccm einer 6%ig. $KMnO_4$-Lsg. unter Kühlung; Rhomboeder, aus A., F. 171° unter lebhafter Zers.; swl. in A., wl. in Holzgeist, unl. in Ä., Bzl., Chlf.; reduziert ziemlich schnell TOLLENSsche Silberlsg., gibt mit Bisulfit keine Verb.; beim Erwärmen mit konz. HCl wird die Fl. zuerst violettrot, später schmutziggrün, wobei sich ein schwarzes, in Nitrobenzol mit tiefgrüner, in Eg. mit braungrüner Farbe l. Pulver abscheidet; die gleiche Erscheinung tritt bei der Einw. von NaOH schon in der Kälte ein. — *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{15}O_3N_4Cl$, B. in verd. Essigsäure auf dem Wasserbade; granatrote Prismen, aus A., F. 191—192° (Zers.); zwl. in A., l. in Essigäther, ll. in Methylalkohol, sll. in Aceton.

Beim Eintragen des Aldehyds in die 7-fache Menge reinsten Acetons + W. und Zufügen von NaOH oder KOH bis zur bleibenden alkal. Rk. tritt Lsg. und dunkelrotbraune Färbung ein, die bald, schneller beim Erwärmen, tiefblau wird, ohne daß sich jedoch Indigo ausscheidet; die Fl. wird bald wieder dunkelbraun bis schwarz, und es scheidet sich eine Verb. aus, die Vff. für das *Diketopiperazino-bis-n-p-methyl-o-nitrozimtsäuremethylketon*, $C_{26}H_{24}O_8N_4$, halten, und die unter vor-

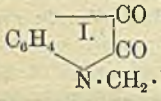


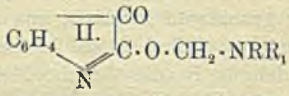
$2HCl + 2H_2O$.

übergehender B. des o-Nitro-p-chloracetylbenzylaminmilchsäuremethylketons im Sinne der Formeln auf S. 531 entstanden sein dürfte. Es bildet aus Essigester + wenig Chloroform verfilzte, atlasglänzende Nädelchen, färbt sich von 230° an dunkel, zers. sich langsam bis 242°; swl. in A., wl. in Holzgeist, l. in Essigester, ll. in Chloroform, unl. in Ä.; bei der Destillation mit Zn-Staub tritt deutlich der Geruch nach einer Chinolinbase auf. — *m-Nitro-p-chloracetylbenzylaminacrylsäure*, $C_{12}H_{11}O_5N_2Cl$, stark lichtbrechende Täfelchen, aus A., F. 171—172°; ll. in A. und Holzgeist. Gibt beim Erwärmen mit 3%ig., alkoh. HCl den *Äthylester*, rechteckige Blättchen, aus A., F. 105°.

Bei der Nitrierung der m-Chloracetylbenzylaminacrylsäure auf dieselbe Weise entstehen auch zwei Mononitrosäuren. *p-(resp. m-)Nitro-m-chloracetylbenzylaminacrylsäure*, $C_{12}H_{11}O_5N_2Cl$ (IV. oder V.), entsteht in weitaus größter Menge; Nädelchen, aus Methylalkohol, F. 220°; bleibt nach der Extraktion des Nitrierungsprod. mit Sprit zurück. Gibt beim Erwärmen mit alkoh. HCl den *Äthylester*, Prismen, aus A., F. 148—150°. — Gibt bei der Oxydation genau wie oben beschrieben, aber in Ggw. von viel Bzl. den *p-(resp. m-)Nitro-m-chloracetylbenzylaminaldehyd*, *m-Chloracetylaminomethyl-p-(resp. m-)nitrobenzaldehyd*, $C_{10}H_9O_4N_2Cl$; lichtbrechende, parallelogrammförmige Blättchen, aus A. + Bzl., F. 198—199°; ll. in Chlf., zll. in Eg., swl. in A., unl. in Ä.; reduziert TOLLENSsche Silberlsg. nach einiger Zeit in der Kälte; gibt mit Aceton und Alkali intensiv malagarote Färbung. — *o-Nitro-m-chloracetylbenzylaminacrylsäure*, $C_{12}H_{11}O_5N_2Cl$ (VI. oder VII.), entsteht immer nur in geringer Menge; blättrige Krystalle, aus A. und Holzgeist (darin sll.), F. 198°. — *Äthylester*, lichtbrechende Blättchen, aus Sprit, F. 241—242° (Zers.). — Gibt bei der Oxydation den *o-Nitro-m-chloracetylbenzylaminaldehyd*, *m-Chloracetylaminomethyl-o-nitrobenzaldehyd*, zu Büscheln verwachsene Nadeln, aus A., F. 125°; ll. in A., Holzgeist, wl. in Chlf., unl. in Bzl. Gibt beim Erwärmen mit Aceton u. Alkalilauge intensive Blaufärbung, woraus die Stellung der Nitrogruppe in o-Stellung zur Aldehydgruppe folgt. — *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{15}O_3N_4Cl$, B. in essigsaurer Lsg.; zu Büscheln vereinigte Nadeln, aus Sprit, F. 174°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4837—50. 29/12. [13/12.] 1909. München. Lab. d. K. Akad. der Wiss.) BUSCH.

Alfred Einhorn und **Maximilian Göttler**, *Über die Einwirkung von Formaldehyd und sekundären Basen auf Isatin.* (Vorläufige Mitteilung.) Dabei entstehen unter Austritt von 2 Mol. W. Kondensationsprodd., die sich entweder von der





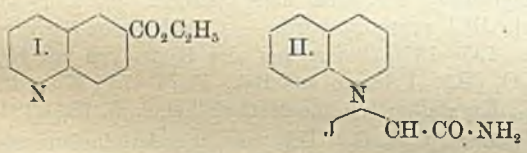
Lactamformel I. oder der Lactimformel II. des Isatins ableiten. Da die erhaltenen Basen unbeständig sind und leicht zers. werden, geben Vff. der Formel I. den Vorzug.

N-Diäthylaminomethylisatin, $C_{13}H_{16}O_2N_2$, B. aus Isatin (10 g), Formaldehyd (6 g) von 40% und Diäthylamin (5 g) in A. bei 8—9-stdg. Kochen am Rückfluß; rote, zu großen Rosetten vereinigte, derbe Krystalle, aus Chlf. + Lg., F. 77—78°; ll. in Ä., A., Chlf., Essigäther, Bzl., in W. mit alkal. Rk.; wird beim Kochen mit W. oder Behandlung mit Mineralsäuren zers. in Formaldehyd, Isatin und Diäthylamin. Gibt mit o-Phenylendiamin beim Erwärmen in essigsaurer Lsg. unter Zers. *Indophenazin* (F. 285°). — *N-Äthylphenylaminomethylisatin*, $C_{17}H_{16}O_2N_2$, B. durch 8-stdg. Kochen von 2 g Isatin, 1,9 g Monoäthylanilin und 5 g Formaldehyd von 40% in A.; tiefrote, zu Drusen vereinigte, blättrige Krystalle, aus Chlf.-Lg., F. 98°; sll. in den gebräuchlichen organischen Solvenzien außer Lg.; wl. in W., weshalb man es damit einige Zeit, ohne daß Zers. erfolgt, kochen kann. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4850—52. 29/12. [13/12.] 1909. München. Lab. d. K. Akad. d. Wiss.) BUSCH.

Alfred Einhorn und **Maximilian Göttler**, *Über Additionsprodukte der Halogenacetamide an Atropin.* Im Gegensatz zu dem Additionsprod. von Bromacetonitril an Atropin (vgl. v. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2122; C. **1908**. II. 697), in dem die spezifischen Atropinwrkgg. vollständig erloschen sind, haben die Additionsprodd. der Halogenacetamide an Atropin, wie die pharmakologische Prüfung des Bromacetamids desselben ergab, die Atropinwrkg. keineswegs verloren.

Atropinchloracetamid, $C_{19}H_{27}O_4N_2Cl = C_{17}H_{23}O_3N, CH_2Cl \cdot CO \cdot NH_2$, B. aus Atropin und Chloracetamid im Überschuß in Aceton bei 10—12-stdg. Kochen unter Rückfluß; seideglänzende Blättchen, F. 204—205° (Zers.); ll. in W., Holzgeist und A. — *Atropinbromacetamid*, $C_{19}H_{27}O_4N_2Br = C_{17}H_{23}O_3N, CH_2Br \cdot CO \cdot NH_2$, B. aus molekularen Mengen von Atropin und Bromacetamid in Aceton; zu Büscheln verwachsene Nadeln, aus A., F. 204—205°, ll. in W., Holzgeist; zwl. in absol. A. — *Atropinjodacetamid*, $C_{19}H_{27}O_4N_2J = C_{17}H_{23}O_3N, CH_2J \cdot CO \cdot NH_2$, B. aus den konz. Lsgg. von 1,5 g Jodacetamid und 2 g Atropin in k. Sprit; kugelförmige Krystallaggregate, aus Methylalkohol, die teilweise verharzen, zers. sich bei 203—204°; ll. in W., Holzgeist, zwl. in A., fast unl. in Aceton, Ä., Essigäther, Bzl., Chlf. (Ber. Dtsch. Chem. Ge. **42**. 4853—54. 29/12. [13/12.] 1909. München. Chem. Lab d. K. Akad. d. Wiss.) BUSCH.

Alfred Einhorn, *Notizen über einige Chinolinderivate. p-Chinolincarbonsäureäthylester*, $C_{12}H_{11}O_2N$ (I.) (mit **Richard Feibelmann**), B. aus salzsaurer p-Chinolincarbonsäure in 4 Tln. absol. A. beim Sättigen mit HCl u. $^1/_2$—1-stdg. Kochen am Rückfluß; verfilzte Nadeln, aus verd. Sprit, F. 50°. $C_{12}H_{11}O_2N, HCl$: zu Büscheln vereinigte Nadeln, aus Sprit, F. 210° (Zers.), sll. in W. — *p-Chinolincarbonsäurediäthylaminoäthylester*, $C_{16}H_{20}O_2N_2$, B. aus salzsaurer p-Chinolincarbonsäure (33 g) in konz. H_2SO_4 (330 g) und Diäthylaminoäthanol (70 g) auf dem Wasserbade (12 Stdn.). — $C_{16}H_{20}O_2N_2, HCl$, mikrokrystallinisch, aus absol. A., schwach gelblich, F. 180°; ll. in W., verhält sich gegen Kongo u. Lackmus neutral. — *Chinolinjodacetamid*, $C_{11}H_{11}ON_2J$ (II.) (mit **Maximilian Göttler**), B. aus Chinolin (1 g) und Jodacetamid (1,5 g) durch 1-stdg. Kochen in Spritlsg. am Rückfluß; orangefarbene, lichtbrechende Täfelchen, aus W., gelbe Nadeln, aus A., F. 250° (Zers.), zl. in W., swl. in A., unl. in Ä., Essigäther, Aceton; die alkoh. Lsg. fluoresciert grün. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4854—56. 29/12. [13/12] 1909. München. Lab. d. K. Akad. d. Wiss.) BUSCH.



Mary Elizabeth Dobson, **John Ferns** und **William Henry Perkin jun.**, *Synthese der Cyclohexanon-3-carbonsäure.* Oxaladipinsäureäthylester, $C_2H_5O_2C \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, zerfällt bei der Dest. in CO u. Butan-α,δ,δ-tricarbonsäureäthylester, $(C_2H_5O_2C)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, dessen Na-Verb. sich mit Bromessigsäureäthylester zu Pentan-$\alpha,\delta,\delta,\varepsilon$-tetracarbonsäureäthylester, $C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, kondensiert, aus dem man durch Hydrolyse und Abspaltung von CO_2 aus der freien S. Pentan-$\alpha,\delta,\varepsilon$-tricarbonsäure, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot (CH_2)_3 \cdot CO_2H$, erhält. Der Ester dieser S. wird durch Na zu Cyclohexanon-3,6-dicarbonsäureäthylester (I.) kondensiert, was insofern auffallend ist, als im allgemeinen der auch hier mögliche Fünfring leichter als ein Sechsring gebildet wird. Die Konstitution des Kondensationprod. folgt aus der B. der Cyclohexanon-3-carbonsäure (II.) bei der Hydrolyse. Diese Synthese ist ebenso wie die früher (PERKIN JUN., TATTERSALL, Journ. Chem. Soc. London **91**. 480; C. **1907**. I. 1408) beschriebene zur Darst. größerer Mengen nicht geeignet. Verss.

zur Darst. von 1-Methyl-Δ^2-cyclopenten-1-carbonsäureäthylester aus Cyclopentanon-2-carbonsäureester hatten keinen Erfolg.

I. $C_2H_5O_2C \cdot CH < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CO \cdot CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CO_2C_2H_5$ II. $CH_2 < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CO \cdot CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CO_2H$

III. $CH_2 < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CO - CH \cdot CO_2C_2H_5 \end{matrix}$ IV. $CH_2 < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CO \cdot C(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5 \end{matrix}$ V. $CH_2 < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH(OH) \cdot C(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5 \end{matrix}$

Experimentelles. *Pentan-α,δ,δ,ε-tetracarbonsäureäthylester*, $C_{17}H_{28}O_8$, aus 27,4 g *Butan-α,δ,δ-tricarbonsäureäthylester* (Darst. nach WISLICENUS, SCHWANHÄUSER, LIEBIGS Ann. **297**. 110; C **97**. II. 892), Natriumäthylat (2,3 g Na in 40 g A.) und 17,7 g Bromessigsäureäthylester bei 2-stdg. Erhitzen, farbloses Öl, Kp.$_{10}$ 210—212°. — Diesen Ester kocht man mit je 3 Vol. konz. HCl u. W. 17 Stdn., dest. dann die HCl unter vermindertem Druck ab, erhitzt den Rückstand im Ölbade bis zur Beendigung der CO_2-Entw. und verestert die so gebildete Pentan-α,δ,ε-tricarbonsäure mit alkoh. H_2SO_4; *Pentan-α,δ,ε-tricarbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{24}O_6$ (vgl. KÖTZ, SCHÜLER, LIEBIGS Ann. **350**. 241; C. **1907**. I. 249), Öl, Kp.$_{15}$ 195—197°, liefert bei der Hydrolyse mit verd. HCl *Pentan-α,δ,ε-tricarbonsäure*, $C_8H_{12}O_6$, Krystallkrusten mit $^1/_2 H_2O$ aus Salzsäure, F. ca. 96°, sll. in Salzsäure. — *Cyclohexanon-3,6-dicarbonsäureäthylester*, $C_{12}H_{18}O_5$ (I.), aus 30 g Pentan-α,δ,ε-tricarbonsäureester bei 3-stdg. Erhitzen mit 4,7 g Na (durch Schütteln nach dem Schm. unter sd. Toluol fein verteilt) in 150 ccm trocknem Bzl., nach Zusatz von Ä. und verd. HCl fraktioniert man den Rückstand der getrockneten äth.-benzolischen Lsg.; Öl; Kp.$_{20}$ 175—180° (unter schwacher Zers.), gibt mit $FeCl_3$ Purpurfärbung. Liefert bei 3-tägigem Kochen mit 2%ig. HCl Cyclohexanon-3-carbonsäure, die nach dem Sättigen der Lsg. mit $(NH_4)_2SO_4$ ausgeäthert u. mit alkoh. HCl verestert wird. — *Cyclohexanon-3-carbonsäureäthylester*, $C_9H_{14}O_3$, Öl, Kp.$_{20}$ 135—137°, liefert bei der Hydrolyse mit HCl *Cyclohexanon-3-carbonsäure*, $C_7H_{10}O_3$ (II.), Prismen aus Bzl., F. 73—75°, Kp.$_{20}$ 195 bis 197°; *Semicarbazon*, $C_8H_{13}O_3N_3$, Krystallpulver aus Methylalkohol, F. 183—184°.

Cyclopentanon-2-carbonsäureäthylester, $C_8H_{12}O_3$ (III.), aus 50 g Adipinsäureester in 100 ccm Bzl. bei 2-stdg. Erhitzen mit 11,5 g feinverteiltem Na; man fügt Ä., Eis und verd. HCl hinzu u. fraktioniert den Rückstand der Ä.-Bzl.-Lsg.; Öl, Kp.$_{30}$ 132°, gibt mit $FeCl_3$ Blaufärbung; reagiert mit Magnesiummethyljodid in der Enolform, da man bei der Hydrolyse des Reaktionsprod. Adipinsäure erhält. — *1-Methylcyclopentan-2-on-1-carbonsäureäthylester*, $C_9H_{14}O_3$ (IV.) (vgl. BOUVEAULT, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 1019; C. **1900**. I. 195), farbloses Öl, Kp.$_{30}$ 120—122°, liefert bei der Reduktion mit Na-Amalgam in verd. A., wobei das entstehende Alkali durch HCl fast ganz neutralisiert wird, *1-Methylcyclopentan-2-ol-1-carbonsäureäthylester*, $C_9H_{16}O_3$ (V.), Öl, Kp.$_{100}$ 158—160°; geht beim 3-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid in *2-Acetoxy-1-methylcyclopentan-1-carbonsäureäthylester*, $C_{11}H_{18}O_4$, Öl, Kp.$_{40}$ 147—151°, über. Dem Prod. aus 1-Methylcyclopentan-2-ol-1-carbonsäureester und PCl_5, Kp.$_{40}$ 160—170°, kann weder durch Kochen mit Dimethylanilin, noch auf andere Weise HCl entzogen werden. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 2010—17. Dez. 1909. Manchester. Univ.) FRANZ.

Percy Faraday Frankland und **Fred Barrow**, *Die Acylbornylamine.* Teil I. *Fette Bornylamide.* Im Anschluß an die Unters. der Amide optisch-aktiver SS. (FRANKLAND, TWISS, Journ. Chem. Soc. London **89**. 1852; C. **1907**. I. 711) wird der Einfluß des Eintritts von Säureradikalen auf das *Drehungsvermögen* des Bornylamins studiert. In der Reihe der *Bornylamide* der Ameisen-, Essig-, Propion- und Buttersäure ergeben sich als allgemeine Regelmäßigkeiten, daß das Lösungs-

mittel einen großen Einfluß auf die Drehung hat, indem das Drehungsvermögen in der Reihe der angewandten Mittel: A., Methylalkohol, Eg., Pyridin abnimmt, nur die Formylverb. bildet in Pyridin eine Ausnahme, und daß die Rotation mit der Konzentration zunimmt. Die Einführung der Acyle in das Bornylamin äußert sich in einer starken Linksdrehung; FORSTER (Journ. Chem. Soc. London **75**. 934; C. **99**. II. 835) hat bei der Alkylierung des Bornylamins eine Verstärkung der Rechtsdrehung beobachtet.

Experimentelles. *Bornylamin*, $[\alpha]_D^{20} = +47,22^0$ ($p = 5,0557$ in A.); Chlorhydrat, $[\alpha]_D^{20} = +22,73^0$ ($p = 4,868$ in A.). — *Ameisensäurebornylamid*, $C_{11}H_{19}ON$, aus Bornylamin bei mehrstdg. Erhitzen mit wasserfreier Ameisensäure, Tafeln aus A., F. 91° (nach dem Erweichen bei 83°), ll. in A., Pyridin, Eg., Bzl., $[\alpha]_D^{20} = -43,17^0$ ($p = 5,3155$ in A.), $= -40,88^0$ ($p = 4,9747$ in Methylalkohol), $= -13,80^0$ ($p = 5,5607$ in Eg.), $= -16,96^0$ ($p = 5,0156$ in Pyridin). — *Essigsäurebornylamid*, $C_{12}H_{21}ON$, aus Bornylamin beim Kochen mit Eg. und etwas Essigsäureanhydrid, Tafeln aus einem Gemisch von Bzl. und PAe., F. 145,5°, ll. in A., Essigester, Bzl., Aceton, wl. in PAe., $[\alpha]_D^{20} = -43,48^0$ ($p = 4,938$ in A.), $= -41,93^0$ ($p = 5,005$ in Methylalkohol), $= -34,93^0$ ($p = 4,958$ in Eg.), $= -11,97^0$ ($p = 4,904$ in Pyridin). — *Propionsäurebornylamid*, $C_{13}H_{23}ON$, aus Bornylamin in Ä. bei langsamem Zusatz von Propionchlorid in Ä. und Schütteln mit wss. NaOH, farblose Nadeln aus einer eindunstenden, mit W. versetzten Lsg. in Aceton, F. 117° (nach dem Erweichen bei 110°), ll. in Bzl., PAe., Chlf., Aceton, A., $[\alpha]_D^{20} = -40,44^0$ ($p = 5,0047$ in A.), $= -38,68^0$ ($p = 5,0055$ in Methylalkohol), $= -37,19^0$ ($p = 5,0249$ in Eg.), $= -14,64^0$ ($p = 4,9970$ in Pyridin). — *n. Buttersäurebornylamid*, $C_{14}H_{25}ON$, aus Bornylamin u. Butyrylchlorid in Ä. beim Schütteln mit wss. NaOH, Tafeln aus Aceton, F. 97°, ll. in A., Chlf., Essigester, Pyridin, wl. in Bzl., $[\alpha]_D^{20} = -37,81^0$ ($p = 4,7930$ in A.), $= -35,73^0$ ($p = 4,9780$ in Methylalkohol), $= -34,89^0$ ($p = 5,0337$ in Eg.), $= -12,57^0$ ($p = 4,921$ in Pyridin). (Journ. Chem. Soc. London **95**. 2017 bis 2026. Dez. 1909. Birmingham. Univ.) FRANZ.

Percy Faraday Frankland und **Fred Barrow**, *Die Acylbornylamine.* Teil II. *Aromatische Bornylamide.* Bei den Bornylamiden der Benzoesäure, der drei Toluylsäuren und Nitrobenzoesäuren zeigt sich ein ähnlicher Einfluß der Natur des Lösungsmittels und der Konzentration auf die Rotation wie bei den aliphatischen Derivaten (vgl. vorst. Ref.). Eine Steigerung der Temp. bewirkt eine Abnahme der Drehung. Gewisse opt. Anomalien des o-Nitrobenzoesäurebornylamids erinnern daran, daß in diesem Falle die o-Verb. einen höheren F. als die p-Verb. hat, doch war irgend ein Anzeichen für eine abweichende Konstitution nicht zu erkennen. Der früher aufgestellte Satz, daß bei isomeren Benzolderivaten die p-Verb. den größten Einfluß auf die Rotation aufweist, konnte nicht bestätigt werden; allerdings zeigt sich gerade auch bei den Stellungsisomeren eine sehr große Abhängigkeit vom Lösungsmittel, so daß man nur schwer einen richtigen Maßstab finden kann.

Experimentelles. *Benzoesäurebornylamid*, $C_{17}H_{23}ON$, aus Bornylamin u. Benzoylchlorid in Ä. beim Schütteln mit wss. KOH, Nadeln aus verd. A., F. 138,5°, ll. in Pyridin, Eg.. A., $[\alpha]_D^{20} = -22,93^0$ ($p = 4,9940$ in A.), $= -22,35^0$ ($p = 5,0013$ in Methylalkohol), $= -10,17^0$ ($p = 5,0055$ in Eg.), $= +25,94^0$ ($p = 5,0151$ in Pyridin). — *o-Nitrobenzoesäurebornylamid*, $C_{17}H_{22}O_3N_2$, aus je 1 Mol. Bornylamin u. o-Nitrobenzoylchlorid in Ä. beim Schütteln mit wss. KOH, farblose Nadeln aus verd. A., F. 173°, ll. in Pyridin, Chlf., wl. in A., swl. in Ä., $[\alpha]_D^{20} = -22,39^0$ ($p = 4,9799$ in A.), $[\alpha]_D^{20} = -30,32^0$, $[\alpha]_D^{45} = -27,87^0$ ($p = 5,0654$ in Methylalkohol), $[\alpha]_D^{20} = -13,54^0$ ($p = 3,9454$ in Eg.), $[\alpha]_D^{20} = -5,88^0$, $[\alpha]_D^{45,5} = -9,50^0$ ($p = 5,0011$ in Pyridin). — *m-Nitrobenzoesäurebornylamid*, $C_{17}H_{22}O_3N_2$, analog der o-Verb.

dargestellt, farblose Nadeln aus verd. A., F. 161°, $[\alpha]_D^{20}$ = —27,91° (*p* = 2,6399 in A.), = —24,62° (*p* = 1,9190 in Methylalkohol), = —12,16° (*p* = 3,8987 in Eg.), = +27,22 (*p* = 5,0079 in Pyridin). — *p-Nitrobenzoesäurebornylamid*, $C_{17}H_{22}O_3N_2$, gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 167°, ll. in Pyridin, wl. in A., Eg., $[\alpha]_D^{20}$ = —16,56° (*p* = 4,1933 in A.), = —13,44° (*p* = 5,0035 in Methylalkohol), = —7,28° (*p* = 3,8347 in Eg.) = +26,41° (*p* = 4,7106 in Pyridin).

o-Toluylsäurebornylamid, $C_{18}H_{25}ON$, farblose Nadeln aus einem Gemisch von Bzl. und PAc., F. 97—98°, ll. in Bzl., Aceton, Pyridin, wl. in PAc., $[\alpha]_D^{20}$ = —18,54° (*p* = 2,5037 in Alkohol), = —17,02° (*p* = 1,9986 in Methylalkohol), = —10,38° (*p* = 5,0307 in Eg.), = +11,21° (*p* = 4,9955 in Pyridin). — *m-Toluylsäurebornylamid*, $C_{18}H_{25}ON$, Nadeln aus verd. A., F. 140—141°, ll. in Pyridin, Eg., wl. in A., $[\alpha]_D^{20}$ = —21,31° (*p* = 2,5032 in A.), = —20,37° (*p* = 2,0004 in Methylalkohol), = —8,15° (*p* = 5,0038 in Eg.), = +26,90° (*p* = 4,9922 in Pyridin). — *p-Toluylsäurebornylamid*, $C_{18}H_{25}ON$, Nadeln aus verd. A., F. 169°, ll. in Pyridin, Eg., $[\alpha]_D^{20}$ = —13,37° (*p* = 2,4839 in A.), = —12,18° (*p* = 2,0026 in Methylalkohol), = ±0° (*p* = 1,0010 in Eg.), = —1,51° (*p* = 10,0130 in Eg.), = +30,60° (*p* = 5,0064 in Pyridin). (Journ. Chem. Soc. London **95**. 2026—42. Dezember 1909. Birmingham. Univ.) FRANZ.

Ernest J. Parry, *Die Brechungsexponenten ätherischer Öle.* Vf. hält die Best. des Brechungsvermögens äth. Öle für durchaus notwendig; sie liefert wertvolle Anhaltspunkte für die Beurteilung der Qualität eines Öles besonders dann, wenn sie an Fraktionen des zu untersuchenden Öles vorgenommen wird. Auf Grund mehrjähriger Erfahrung gibt Vf. folgende Werte (bei 20°) an: *Mandelöl* (*Bitter-*) 1,5500—1,5570; *Angelikaöl* 1,4793; *Anisöl* 1,5530—1,5580; *Bergamottöl* 1,4640 bis 1,4692; *Cajeputöl* 1,4528—1,4679; *Cassiaöl* 1,5932—1,6065 (steigend mit dem Gehalt an Zimtaldehyd); *Sellerieöl* 1,4794; *Citronellöl* (*Ceylon-*) 1,4800—1,4850 (nicht rein); *Citronellöl* (*Java-*) 1,4630—1,4730; *Nelkenöl* 1,5305—1,5360 (steigend mit dem Eugenolgehalt); *Zimtöl* (*Ceylon-*) 1,5750—1,5769 (rein); desgl., jedoch mit Zusatz von Zimtblätteröl 1,550—1,5600; *Cubebenöl* 1,4880—1,4960; *Römisch-Kümmelöl* 1,5011 bis 1,5050; *Kümmelöl* 1,4870—1,4980 (zunehmend mit dem Gehalt an Carvon); *Dillöl* 1,4850—1,4900; *Eucalyptusöl* 1,4610—1,4660 (der brit. Pharmakopöe entsprechende Öle); *Fenchelöl* 1,5250—1,5339; *Geraniumöl* 1,4656—1,4669; desgl. sog. *indisches* 1,4829 bis 1,4908; *Hopfenöl* 1,4900; *Wacholderbeerenöl* 1,4710—1,4795; *Lavendelöl* 1,4629—1,4678; *Lemongrasöl* 1,4840—1,4879; *Citronenöl* 1,4740—1,4762; *Limettöl* 1,4760—1,4780; *Muskatnußöl* 1,4750—1,4775; *Origanumöl* 1,4825—1,5115 (zunehmend mit dem Phenolgehalt); *Pomeranzenöl* 1,4729—1,4742; *Patschuliöl* 1,5060—1,5080; *Petersilienöl* 1,5076; *Pfefferminzöl, amerikanisches* 1,4665—1,4680; desgl. *englisches* 1,4670—1,4689; desgl. *japanisches* (entmentholisiert) 1,4622—1,4650; *Petitgrainöl* 1,4635—1,4655; *Rosmarinöl* 1,4669—1,4720; *Rosenöl* (bei 25°) 1,4615—1,4645; *Spiköl* 1,4670—1,4689; *Sandelholzöl* 1,5060—1,5085; *Esdragonöl* 1,5143; *Wintergrünöl* 1,5319—1,5380; *Vetiveröl* 1,5197. — Außer den angeführten Werten gibt Vf. auch noch solche für einige Bestandteile äth. Öle, sowie solche für Lösungs- u. Verfälschungsmittel an. (The Chemist and Druggist **76**. 178. 29/1.) HELLE.

Marcel Godchot, *Über einige Derivate des Dicyclohexylphenylmethans.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 1057; C. **1909**. I. 173.) Während das Dicyclohexylphenylmethan durch $KMnO_4$ u. CrO_3 vollständig verbrannt wird, liefert es bei der Einw. von 5 Tln. rauchender HNO_3 bei 10° ein *Mononitroderivat*, $C_{19}H_{27}O_2N$, schwach gelbliche Nadeln, F. 113°, in dem sich die Nitrogruppe höchst wahrscheinlich im Benzolkern befindet, da das Tricyclohexylmethan von der rauchenden HNO_3 nicht angegriffen wird. — Aus Benzoesäureäthylester u. 2 Mol.

Cyclohexylmagnesiumbromid erhält man das entsprechende *Dicyclohexylphenylcarbinol*, $C_{19}H_{28}O = C_6H_5 \cdot C(OH)(C_6H_{11})_2$, farblose Prismen, F. 77°, ll. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, scheidet sich aus der alkoh. Lsg. in prismatischen, in der Kälte zwl., 1,5 Mol. Krystallalkohol enthaltenden Krystallen vom F. 55°, aus einer Bzllsg. in Krystallbenzol enthaltenden, an der Luft sehr rasch verwitternden Krystallen vom F. 52° ab. Konz. H_2SO_4 färbt das Carbinol in der Kälte gelb, in der Wärme braun. Mit Anilin, Phenol, Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagiert das Carbinol nicht. Bei der Dest. verliert es selbst im Vakuum, vor allem in Ggw. von $KHSO_4$ oder wasserfreier Oxalsäure ein Mol. W. unter B. des *KW-stoffes*, $C_6H_5 \cdot C(:C_6H_{10}) \cdot C_6H_{11}$. Rauchende HNO_3 überführt das Carbinol bei 0° in das *Dinitrophenyldicyclohexylmethan*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(NO_2)(C_6H_{11})_2$, Krystalle aus A., F. 150°, während der KW-stoff, $C_6H_5 \cdot C(:C_6H_{10}) \cdot C_6H_{11}$, bei der gleichen Behandlung nur ein Mononitroderivat vom F. 130° liefert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1137—39. [13/12.* 1909].) DÜSTERBEHN.

J. H. Kastle, *Über die Zersetzung der Leukosulfosäuren des Rosanilinhydrochlorids und Krystallvioletts in wässeriger Lösung.* Der Vf. fand, daß bestimmte Farbstoffe des Pararosanilinhydrochloridtypus beim Behandeln mit SO_2 farblose wss. Lsgg. geben, deren Färbung beim Wegkochen des SO_2 wieder auftritt, z. B. beim Rosanilinhydrochlorid und Krystallviolett. Augenscheinlich rühren diese Farbenänderungen von einer Zers. der unbeständigen Leukosulfosäure her. Werden die farblosen Lsgg. kurze Zeit gekocht, so daß nicht die gesamte SO_2 entweicht, so werden die Lsgg. wieder rot und blau und bleiben es, solange sie heiß sind. Beim Abkühlen werden sie wieder farblos. Auch wenn durch Evakuieren O und CO_2 der Luft weggeschafft oder durch H ersetzt waren, traten die gleichen Erscheinungen beim Erhitzen und Abkühlen ein, selbst nach 40-tägigem Stehen. — Diese Zers. der Leukosulfosäuren in wss. Lsg. ist danach ein reversibler Prozeß, dessen Ursache nicht die atmosphärische Luft ist, sondern wahrscheinlich eine hydrolytische Dissoziation (wahrscheinlicher als eine Dissoziation durch Wärme). Die B. des Farbstoffs beim Erwärmen erfolgt zuerst an der Oberfläche und in den oberen Schichten der Fl. Je größer der Gehalt an SO_2 in der Lsg., um so geringer ist die durch Erwärmen entstehende Farbstoffmenge, und um so rascher tritt die Bleichwrkg. ein. Die Promptheit der Erscheinung und das bequeme Arbeiten mit den Farbstoffen machen diese Verss. geeignet zu *Vorlesungsverss.* zum Anschaulichmachen *umkehrbarer Erscheinungen.* (Amer. Chem. Journ. **42**. 293—300. Oktober 1909. Div. Chem. Hyg. Lab. U. S. Public Health and Marine Hosp. Serv. Washington, D. C.) BLOCH.

M. Delacre, *Über die Spaltung des β-Benzopinakolins durch Hitze.* Vf. erhielt bei der trocknen Dest. von 690 g reinem β-Benzopinakolin 409 g Destillat. Aus diesen 409 g isolierte er 211 g *Triphenylmethan*, 39 g *p-Benzoyltriphenylmethan*, 2 g *Tetraphenyläthylen*, 0,85 g weiße Nadeln vom F. 144°, die wahrscheinlich aus dem HEMILIANschen *KW-stoff*, $C_{10}H_{14}$, bestanden, 10 g Bzl., 6 g (?) Benzaldehyd, 5 g (?) Benzophenon. Außerdem verblieben 26 g Kohle und 56 g Rückstände. Beobachtet wurde ferner eine geringe Menge einer violett fluorescierenden Substanz. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 1144—49. 20/12. 1909.) DÜSTERBEHN.

M. Delacre, *Über die Spaltung des α-Benzopinakolins durch Hitze.* Beim Erhitzen des α-Benzopinakolins tritt eine lebhafte Rk. auf, die dadurch gemildert wird, daß man in dem Augenblick, wo sich die ersten Gasblasen in der Fl. zeigen, die Flamme sogleich entfernt u. die Dest. erst nach Beendigung der Rk. beendigt. Aus 300 g α-Benzopinakolin wurden 228 g Destillat erhalten und aus diesen 16 g

Triphenylmethan, 65 g *p-Benzoyltriphenylmethan*, 0,45 g *Tetraphenyläthylen*, 0,40 g weiße Nadeln vom F. 144°, 0,05 g gelbe, bei 245° noch nicht schm. Nadeln, 3 g (?) Bzl. und je 2 g (?) Benzaldehyd und Benzophenon isoliert. Außerdem verblieben 47 g Kohle u. 53 g Rückstände. Eine violett fluorescierende Substanz wurde auch hier, und zwar in stärkerem Maße, wie beim β-Benzopinakolin beobachtet. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 1149—53. 20/12. 1909.) DÜSTERBEHN.

K. Feist, *Über die Spaltung des Amygdalins.* Im Gegensatz zu den Beobachtungen des Vfs. (Arch. der Pharm. **247**. 226; C. **1909**. II. 521) hat AULD kürzlich (Journ. Chem. Soc. London **95**. 929; C. **1909**. II. 369) gefunden, daß die Synthese von d-Benzaldehydcyanhydrin schneller verläuft, als seine B. aus Amygdalin. Wie Vf. bei einer Wiederholung seiner Verss. feststellen konnte, ist dieses verschiedene Ergebnis auf die Verwendung von verschiedenem Emulsin zurückzuführen. Hiermit wäre aber die für die Konstitution des Amygdalins wichtige Frage, ob bei dessen Spaltung das d-Benzaldehydcyanhydrin primär oder sekundär entsteht, wieder offen. Zugunsten der primären B. spricht die Beobachtung des Vfs., daß bei der Einw. des nach ROSENTHALER (Biochem. Ztschr. **17**. 260; C. **1909**. I. 1994) aus dem Handelsemulsin abgetrennten spaltend wirkenden d-Emulsins auf Amygdalin eine geringe Rechtsdrehung entstand, während das gleiche Emulsin mit Benzaldehyd und HCN völlige Inaktivität ergab. Ein sicherer Beweis für die Ggw. des a-Benzaldehydcyanhydrinkomplexes im Amygdalinmolekül ist aber kürzlich durch die Verss. von WALKER u. KRIEHLE (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1369; C. **1909**. II. 1056) erbracht worden, indem durch H_2SO_4, also ohne Zusatz einer bereits opt.-akt. Substanz, die Abspaltung des d-Benzaldehydcyanhydrins aus dem Amygdalin gelang. (Arch. der Pharm. **247**. 542—45. 22/12. 1909. Gießen. Pharm.-chem. Abt. des chem. Univ.-Lab.) DÜSTERBEHN.

Raffaele Paladino, *Vergleichung des Hämoglobins einiger Weichtiere mit dem der Wirbeltiere.* Die Hauptergebnisse der Arbeit sind in folgenden Punkten zusammengefaßt. Es ist zweifellos, daß der rote Blutfarbstoff der Weichtiere Cardita sulcata, Pactunculus glycimeris, Capsa fragilis, Solen legumen, Tellina planata u. einiger ähnlicher echtes Hämoglobin ist. Dieses Hämoglobin ist dem des Scyllium und des Hundes analog, aber nicht identisch mit demselben. Es weicht vom letzterem im allgemeinen ab durch die verschiedene Widerstandsfähigkeit, die es dem Einflusse der Alkalien u. SS., dem Ammoniumsulfid und dem Vakuum gegenüber besitzt. Es ist außerdem leichter veränderlich unter der Einw. 10%ig. Essigsäure, weniger jedoch unter dem Einflusse 10%ig. KOH; endlich ist es auch schwerer krystallisierbar. (Biochem. Ztschr. **22**. 495—505. 30/11. [18/10.] 1909. Neapel. Chem. Abt. der zoolog. Station u. phys.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

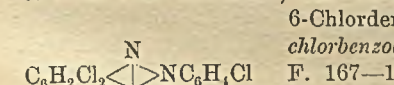
Z. Leyko und **L. Marchlewski**, *Zur Kenntnis des Hämopyrrols II.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **10**. 437; C. **1909**. II. 1250. 2171.) Das bei der Rk. des *Hämopyrrols* mit Diazoniumsalzen entstehende Prod. II läßt sich am besten wie folgt erhalten. 5 g Hämin in 100 g Eg. werden mit 100 g HJ (D. 1,96) und 8 g Jodphosphonium 30 Min. auf dem sd. Wasserbad reduziert, die Mischung mit 500 ccm W. versetzt, neutralisiert u. das Hämopyrrol unter Einleitung von CO_2 abdestilliert. Das wss. Destillat wird mit 750 ccm A. ausgeschüttelt und mit einer Diazobzllsg. vermischt, $^1/_2$ Stde. geschüttelt, dann die äth. Lsg. der Krystallisation überlassen. Die Krystalle werden mit Chlf. erschöpft. Das Prod. II befindet sich in der Chlf.-Lsg. Ausbeute aus 60 g Hämin 1,58 g. Diese wurde stark konz. und mit dem 2-fachen Volumen A. versetzt, der krystallinische Nd. noch zweimal aus einem Chlf.-A.-Gemisch umkrystallisiert. F. ziemlich scharf bei 268°, Zus. $C_{28}H_{33}N_6Cl$. — Metall-

glänzende Schuppen von rotvioletter Farbe; krystallisiert im rhombischen System. Löst sich am leichtesten in Chlf., schwer in A. und Ä. Die Chlf.-Lsg. hat zwei nicht scharf begrenzte Absorptionsbänder; besonders stark ist die Absorption des Ultrarots und des äußersten Rots sowie des Violetts und Ultravioletts. (Näheres vgl. Original.) Der Exstinktionskoeffizient (0,1 g Substanz in 1000 ccm Chlf., in 1 mm Schicht) = 3,83. — Unter Einw. von H in statu nascendi erfolgt eine nahezu Entfärbung der ursprünglich blauvioletten Lsg. — Wird die Chlf.-Lsg. mit alkoh. Kali versetzt, so schlägt die Farbe sehr bald in Grün, dann in Orange um; der gebildete Farbstoff ist in Ä. ll. — Das Chlor läßt sich durch eine methylalkoh. Lsg. von Natriumacetat eliminieren; dabei wird die Farbe bedeutend blasser. Versetzt man das Gemisch mit W. und extrahiert mit Ä., so erhält man eine rein dunkelblaue, im durchfallenden Lichte rote Lsg. Das Spektrum des freien Farbstoffes ist durch ein Band charakterisiert, dessen Lage je nach der Konzentration: 653,5—539,5 $\mu\mu$; 644,0—558,0 $\mu\mu$; 536,0—568,0 $\mu\mu$. Die Konstitution des Körpers ist wahrscheinlich $(C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_8H_{11}N \cdot C_8H_{11}N \cdot N_2C_6H_5)HCl$. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1909**. 583—88. Biochem. Ztschr. **22**. 464—70. 30/11. [13/10.] 1909. Krakau.)

RONA.

J. J. Blanksma, *Über die Konstitution des Oxymethylfurfurols.* Die beim Erhitzen von Fructose, Glucose oder Galaktose mit Oxalsäure sich bildende, sowohl von KIERMAYER (Chem.-Ztg. **19**. 1004; C. **95**. II. 214), wie auch von ALBERDA VAN EKENSTEIN und BLANKSMA (Chemisch Weekblad **6**. 217; C. **1909**. I. 1509) als *β-Oxy-δ-methylfurfurol* angesprochene Verb. hat sich als *ω-Oxymethylfurfurol*, $O \cdot C(CH_2OH) : CH \cdot CH : C \cdot CHO$, erwiesen. Sie wird auch durch Erhitzen von *Chitose* mit Oxalsäure erhalten und gibt bei der Oxydation mittels ammoniakal. Ag_2O *Oxymethylbrenzschleimsäure*, $O \cdot C(CH_2OH) : CH \cdot CH : C \cdot CO_2H$, Krystalle aus W. oder Essigester, F. 165° (nicht 148°, wie KIERMAYER angibt). — Acetylderivat, Krystalle aus Essigester, F. 115°. — Durch Erwärmen mit HNO_3 (D. 1,3) wird *ω*-Oxymethylfurfurol zu *Dehydroschleimsäure*, $O \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CH : C \cdot CO_2H$, oxydiert. (Chemisch Weekblad **6**. 1047—53. 25/12. 1909. Amsterdam.) HENLE.

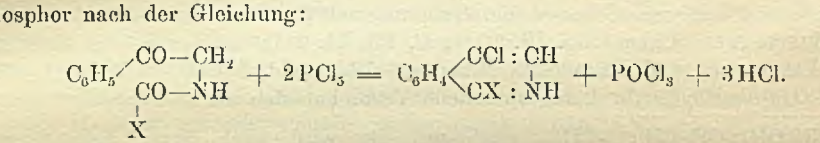
P. Freundler, *Über die C-Oxyindazylderivate.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1153; **143**. 909; C. **1906**. II. 127; **1907**. I. 469.) Vf. hat nunmehr 4,6-Dichloroxindazole direkt aus nichtsubstituierten, leicht zugänglichen Azokörpern erhalten und nachweisen können, daß bei der Einw. von PCl_5 auf die Azo-o-carbonsäuren (l. c.) die Chloratome in die 4- oder 6-Stellung gehen. — Die aus dem o-Nitrobenzaldehyd unter dem Einfluß des Lichtes entstehende *o-Nitrosobenzoesäure* kondensiert sich in Eg.-Lsg. mit Anilin zu *Benzol-o-azobenzoesäure* in einer Ausbeute von 70—80%. Diese S. wird durch PCl_5 bei —10 bis —15° in Chloroformlsg. in ein Gemisch von Monochloroxindazolen verwandelt, welches bei der Oxydation mittels CrO_3 in Eg.-Lsg. ein Gemisch von *Chlorbenzol-o-azobenzoesäuren*, $COOH \cdot C_6H_3Cl \cdot N : N \cdot C_6H_5$, liefert. Wird dieses Prod. von neuem mit PCl_5 behandelt, so entsteht *Dichloroxindazol* vom F. 187°, in dem ein Chloratom sich in 4-Stellung befindet. Da andererseits die Chlor-4-benzolazobenzoesäure u. die Methyl-6-benzolazobenzoesäure bei der gleichen Behandlung einheitliche Monochlorderivate bilden, so kann man annehmen, daß das rohe Monochloroxindazol ein Gemisch des 4- und 6-Chlorderivats ist. — Unterwirft man die *Benzolazo-p-chlorbenzoesäure*, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4Cl$, rote Nadeln, F. 167—168°, dem gleichen Reaktionscyclus, so gelangt man zum *Trichloroxindazol* (nebenstehend), weiße Nadeln, F. 209—210°.



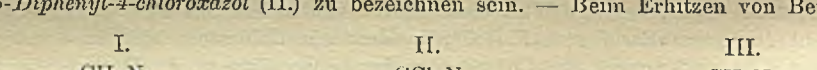
Bei der Einw. von PCl_5 auf Azoxy-o-carbonsäuren entsteht an Stelle des er-

warteten einheitlichen Dichloroxindazols unter Entw. von Cl ein Gemisch von Monochlorderivaten. Die noch unbekannte *Benzol-o-azoxybenzoesäure*, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot N_2O \cdot C_6H_5$, entsteht in geringer Menge durch Kondensation von Phenylhydroxylamin mit o-Nitrosobenzoesäure in alkoh. Lsg., gelbliche Prismen, F. 118°, neben Azoxybenzol und o-Azoxybenzoesäure, dagegen bilden sich Azobenzol und o-Azobenzoesäure bei dieser Rk. nicht. — Die Kondensation von Nitrosobenzol mit Dibromanthranilsäure, welche direkt einen substituierten Azokörper liefern sollte, ließ sich nicht ausführen. *Dibromanthranilsäure*, $C_6H_2Br_2(NH_2)(COOH)$-3,5,2,1, erhält man leicht durch direkte Bromierung von Anthranilsäure in w. Eg.-Lsg., weißliche Blättchen, F. 227°, zers. sich etwas oberhalb dieser Temp. in CO_2 und Dibrom-2,4-anilin. Acetylanthranilsäuremethylester liefert beim Bromieren das korrespondierende *Acetylderivat*, F. 221° unter Zers., neben einer geringen Menge des zugehörigen Methylesters, Blättchen, F. 91°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1135—37. [13/12.* 1909.].) DÜSTERB.

S. Gabriel, *Eine Synthese von Oxazolen und Thiazolen (I.)*. Die B. von Dihydroisochinolinen aus Acylderivaten des Phenyläthylamins (vgl. u. a. PICTET, GAMS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2943; C. **1909**. II. 1255) ließ die B. von gechlorten Isochinolinen aus Acyl-ω-aminoacetophenonen bei der Einw. von Chlorphosphor nach der Gleichung:



möglich erscheinen. Die Verss. wurden zunächst an dem *ω-Benzoylaminoacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, durchgeführt. Man erhält diese Verb., wenn man zu einer Lsg. von salzsaurem ω-Aminoacetophenon in Eg. trocknes Na-Acetat hinzufügt und dann mit Benzoylchlorid und einer weiteren Menge Na-Acetat auf dem Wasserbade erwärmt. Nadeln aus A., F. 124°. — Beim Erhitzen mit 2 Mol. PCl_5 gibt das Benzoylderivat (1 Mol.) eine Verb. $C_{15}H_{10}ONCl$; Nadeln aus Methylalkohol, F. 67—68°; dest. unzers. mit Vakuum. Zur Aufklärung der Konstitution wurde die Cl-Verb. mit KJ und P im Rohr auf ca. 200° erhitzt. Es wurde Benzoesäure neben geringen Mengen eines indifferenten Öles erhalten. Die leichte Abspaltbarkeit von Benzoesäure sprach gegen ein Isochinolinderivat. — Beim Kochen des Cl-Prod. in absol. alkoh. Lsg. mit Na-Amalgam entsteht die demselben zugrunde liegende halogenfreie Verb. $C_{15}H_{11}ON$; Nadeln aus Lg., F. 70—71°. Diese wird beim Erhitzen mit rauchender HCl auf 160—170° in Benzoesäure u. ω-Aminoacetophenonhydrochlorid gespalten, entsteht andererseits beim Erhitzen von äquimolekularen Mengen Benzolaminoacetophenon und PCl_5 auf dem Wasserbade und hat sich als identisch mit dem *2,5-Diphenyloxazol* (I.) von E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 207; C. **96**. I. 596) erwiesen. Das obige Chlorprod. dürfte demnach als *2,5-Diphenyl-4-chloroxazol* (II.) zu bezeichnen sein. — Beim Erhitzen von Benzoyl-



aminoacetophenon und P_2S_5 auf 170° (Cumolbad) entsteht das *2,5-Diphenylthiazol* (III.); rhombische, gestreifte Blätter aus A., F. 103—104°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 134—37. 22/1. 1910. [20/12. 1909.] Berlin. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

G. Wyroubow, *Krystallform des Dimethylpyrons und einiger seiner Salze. Dimethylpyron*, $C_7H_8O_2$, bei gewöhnlicher Temp. in trockener Luft große monokline,

dünne und dickere Tafeln, 1,0599 : 1 : 1,6441, $\beta = 92^0 30'$. Sehr gute Spaltbarkeit nach {$\bar{1}01$}. — *Chlorhydrat des Dimethylpyrons*, $C_7H_8O_2ClH \cdot 2H_2O$, ll., stark efflorescierendes, in trockener Luft sein ganzes W. verlierendes, rhombisches, nach der Basis abgeplattetes Salz, 0,9475 : 1 : 2,6510. Sehr starke Doppelbrechung. — *Oxalat des Dimethylpyrons*, $(C_7H_8O_2)_2C_2H_2O_4$, außerordentlich ll., in seiner Mutterlauge sirupartig, große monokline Krystalle bildend, 0,7084 : 1 : 0,4828, $\beta = 93^0 24'$. Sehr starke Doppelbrechung. (Bull. Soc. franç. Minéral. **32**. 336—39. August 1909.) ETZOLD.

Robert Schiff, *Bemerkung zu der Abhandlung von Herrn W. Borsche: Neue Cinchoninsäuresynthesen.* BORSCHE hat (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4072; C. **1909**. II. 2174) übersehen, daß den von ihm beschriebenen ähnliche Rkk. schon früher (vgl. SCHIFF, BERTINI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 601; SCHIFF, GIGLI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 1306; C. **97**. I. 910; **98**. II. 191) vom Vf. ausgeführt worden sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4918. 29/12. [18/11.] 1909. Pisa.) BUSCH.

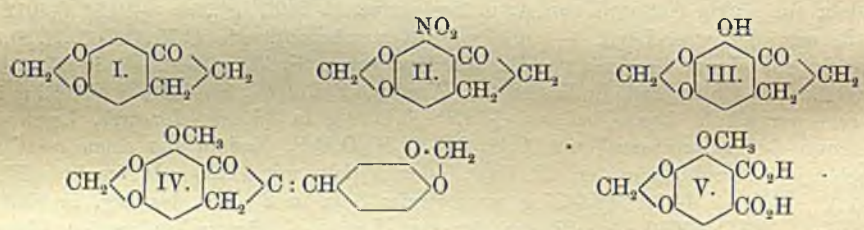
W. Borsche, *Über Cinchoninsäuresynthesen.* (*Herrn Robert Schiff zur Erwiderung*) (vgl. vorstehend). Für den Vf. lag keine Veranlassung vor, auf die zitierten Publikationen zu verweisen, da in ihnen nur die Addition von Acetessigester, Oxalessigester etc. an Arylidenamine besprochen, aber keine Cinchoninsäure beschrieben oder erwähnt wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 267. 22/1. [6/1.].) BUSCH.

Marmaduke Barrowcliff und **Frank Tutin**, *Die Konfiguration von Tropin und ψ-Tropin und die Spaltung des Atropins.* Nach WILLSTÄTTER und IGLAUER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 1170; C. **1900**. I. 1164) unterscheiden sich *Tropin* u. *ψ-Tropin* durch cis-trans-Isomerie. Da aber die von WILLSTÄTTER aufgestellte Formel des Tropins unsymm. Kohlenstoffatome enthält, mußte immerhin damit gerechnet werden, daß optische Isomerie vorliegt; allerdings müßte dann Tropinon ein Gemisch einer d,l- u. einer intramolekular inaktiven Ketonbase sein. Eine Bestätigung der WILLSTÄTTERschen Auffassung ist nun damit gefunden worden, daß eine Spaltung von Tropin oder ψ-Tropin durch Krystallisation ihrer Salze mit aktiven SS. nicht möglich ist, und daß Atropin nur in d- u. l-Hyoscyamin zerlegt werden kann und daher nur das eine racemische C der Tropasäure enthält. — *Tropin-d-camphersulfonat*, $C_8H_{15}ON \cdot C_{10}H_{16}O_4S$, Tafeln aus einem Gemisch von A. und Essigester, F. 236°, sll. in W., A., $[\alpha]_D = +32,1^0$ (0,3761 g in 25 ccm der Lsg. in Chlf.), $[\alpha]_D = +13,6^0$ (0,4123 g in 25 ccm der wss. Lsg.). — *Benzoyltropein*, aus Tropin beim Kochen mit Benzoylchlorid; Chlorhydrat, Krystalle aus A., F. 267° (unkorr.) unter Zers. — Benzoyltropein-d-camphersulfonat; $C_{15}H_{19}O_2N \cdot C_{10}H_{16}O_4S$, Nadeln aus einem Gemisch von A. u. Essigester, F. 240°, $[\alpha]_D = +10,8^0$ (0,4012 g in 20 ccm der wss. Lsg.). — *ψ-Tropin-d-camphersulfonat*, $C_8H_{15}ON \cdot C_{10}H_{16}O_4S$, Prismen aus einem Gemisch von A. und Essigester, F. 224—226°, sll. in W., A., Amylalkohol, Chlf., swl. in Essigester, Aceton, Bzl., $[\alpha]_D = +26,3^0$ (0,4682 g in 25 ccm der alkoh. Lsg.), $[\alpha]_D = +13,7^0$ (0,4119 g in 25 ccm der wss. Lsg.). — *ψ-Tropin-d-bromcamphersulfonat*, $C_8H_{15}ON \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$, Nadeln aus einem sd. Gemisch von A. und Essigester, F. 180°, oder Nadeln mit $1H_2O$ aus feuchten Fll., F. 112°, $[\alpha]_D = +69,1^0$ (0,4457 g wasserfreies Salz in 25 ccm der Lsg. in Chlf.), $[\alpha]_D = +60,5^0$ (0,5030 g in 25 ccm der wss. Lsg.). — *Benzoyl-ψ-tropein*; Chlorhydrat, F. 283° (unkorr.); Chloroaurat, $C_{15}H_{19}O_2N \cdot HAuCl_4$, F. 208°. — Benzoyl-ψ-tropein-d-camphersulfonat, $C_{15}H_{19}O_2N \cdot C_{10}H_{16}O_4S$, Prismen aus A. + Essigester, F. 176—177°, $[\alpha]_D = +11,1^0$ (0,5412 g in 20 ccm der wss. Lsg.). — Benzoyl-ψ-tropein-d-bromcamphersulfonat, $C_{15}H_{19}O_2N \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$, Nadeln mit $3H_2O$ aus W., F. 73°, oder wasserfreie Prismen aus A. + Essigester, F. 190°, $[\alpha]_D = +47,3^0$ (0,4827 g in 20 ccm der wss. Lsg.). — {*Tropinon*pikrat schm., je nach Art des Er-

hitzens, bei 210—250°. — Tropinon-d-camphersulfonat, $C_8H_{13}ON \cdot C_{10}H_{16}O_4S$, moosartige Krystalle aus trockenem Essigester, F. 216° (Zers.), oder Blättchen mit $1 H_2O$ aus feuchtem Essigester, die bei 140° plötzlich W. verlieren, ohne völlig zu schm.; das Hydrat scheint dimorph zu sein.

Beim Krystallisieren von *Atropin-d-camphersulfonat* aus Essigester und wenig A. scheidet sich zuerst *l-Hyoscyamin-d-camphersulfonat*, $C_{17}H_{23}O_3N \cdot C_{10}H_{16}O_4S$, ab, Nadeln, F. 159°, $[\alpha]_D = -8{,}0°$ (0,5072 g in 25 ccm der wss. Lsg.), sll. in W., A., Chlf., swl. in Essigester, Bzl., Xylol. — *d-Hyoscyamin-d-camphersulfonat*, $C_{17}H_{23}O_3N \cdot C_{10}H_{16}O_4S$, Nadeln, F. 135°, $[\alpha]_D = +27{,}25°$ (0,5229 g in 20 ccm der wss. Lsg.). — Für das basische Ion dieser beiden Salze berechnet sich $[\alpha]_D = \pm 32{,}1°$; die aus den Salzen freigemachten Basen zeigen aber nur $[\alpha]_D = \pm 20°$, da stets bei der Abscheidung der Base teilweise Racemisierung eintritt; durch Krystallisation aus PAe. konnte in einem Fall $[\alpha]_D = -25{,}8°$ (0,4331 g in 20 ccm einer Lsg. in 50%ig. A.), F. 107—108°, erhalten werden. — l-Hyoscyaminchloroaurat, $C_{17}H_{23}O_3N \cdot HAuCl_4$, goldgelbe, hexagonale Tafeln, F. 165°; Bromoaurat, $C_{17}H_{23}O_3N \cdot HAuBr_4$, tiefrote Nadeln mit $1 H_2O$ aus W., F. 123—130°, schm. wasserfrei bei 160°, nach dem Sintern bei 155°, oder Krystalle mit $1 C_2H_6O$ aus absol. A.; Pikrat, Nadeln, F. 163°. — d-Hyoscyaminchloroaurat, $C_{17}H_{23}O_3N \cdot HAuCl_4$, F. 165°; Bromoaurat, $C_{17}H_{23}O_3N \cdot HAuBr_4$; Krystalle mit $1 H_2O$ aus W; Pikrat, Nadeln, F. 163°. — Atropinchloroaurat, $C_{17}H_{23}O_3N \cdot HAuCl_4$, Blättchen, F. 134—139°; Bromoaurat, $C_{17}H_{23}O_3N \cdot HAuBr_4$, dunkelrote Nadeln mit $1 H_2O$, F. 110°, schm. wasserfrei bei 120°; Pikrat, rechtwinklige Tafeln, F. 173—174°. — Nach Verss. von P. P. LAIDLAW ist das Verhältnis der Stärke der *physiologischen Wirkung von l- und d-Hyoscyamin*, als d-Camphersulfonate angewendet, bzgl. der mydriatischen Wrkg. 100 : 1, bzgl. der Paralyse des Vagus größer als 25 : 1. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1966—77. Dez. 1909. London. The WELLCOME Chemical Research Lab.) FRANZ.

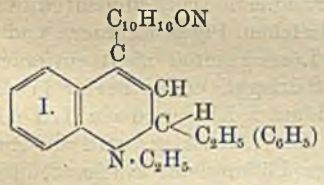
William Henry Perkin jun., Robert Robinson und **Frederick Thomas**, *Synthese der Kotarnsäure.* Die Konstitution der Kotarnsäure wird durch eine Synthese aus 5,6-Methylendioxy-1-hydrindon (I.) erwiesen. Letzteres liefert beim Nitrieren 7-Nitro-5,6-methylendioxy-1-hydrindon (II.), das über die Aminoverb. in 7-Oxy-5,6-methylendioxy-1-hydrindon (III.) umgewandelt wird; da dieses mit $FeCl_3$ eine intensive Violettfärbung gibt, dürfte die Oxygruppe dem Carbonyl benachbart stehen. Nach erfolgter Methylierung der Oxygruppe kondensiert man die Methoxyverb. mit Piperonal zu 7-Methoxy-5,6-methylendioxy-2-piperonal-1-hydrindon (IV.), das bei der Oxydation mit Permanganat Kotarnsäure (V.) ergibt. Die Ausbeute an Kotarnsäure ist sehr schlecht.

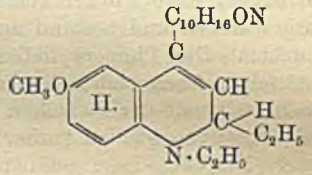


Experimentelles. *Brenzcatechinmethylenäther*, aus 66 g Brenzcatechin, Natriumäthylat (aus 27,6 g Na) in A. und 50 g Methylenchlorid bei 16-stünd. Kochen dargestellt, Kp. 170—175°, liefert beim Nitrieren in Eg. *4-Nitro-1,2-methylendioxybenzol*, Krystalle aus A., F. 147° (vgl. SALWAY, Journ. Chem. Soc. London **95**. 1155; C. **1909**. II. 810). — *7-Nitro-5,6-dimethoxy-1-hydrindon*, $C_{11}H_{11}O_5N$, aus 5,6-Dimethoxy-1-hydrindon (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1092; C. **1907**. II. 601) beim Einrühren

in 10 ccm HNO_3 (D. 1,42) und Verdünnen der entstandenen Lsg. mit W., gelbliche Prismen aus einem Gemisch von Essigester und PAe., F. 149—150°, swl. in k. Methylalkohol; zeigt die charakteristischen Eigenschaften eines Hydrindonderivats. — *7-Nitro-5,6-methylendioxy-1-hydrindon*, $C_{10}H_7O_5N$ (II.), aus 5,6-Methylendioxy-1-hydrindon beim Auflösen in HNO_2-freier HNO_3 und Fällen mit W., gelbliche Prismen aus Methylalkohol, F. 164—165°. — *7-Amino-5,6-methylendioxy-1-hydrindon*, $C_{10}H_9O_3N$, aus 7-Nitro-5,6-methylendioxy-1-hydrindon in Alkohol bei 2-stündigem Kochen mit HCl und Sn, Eingießen des Prod. in verd. HCl, Einleiten von H_2S in die filtrierte Lsg. und Zusatz von Alkali zum Filtrat, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 175°. — Dieses Amin löst man in möglichst wenig verd. HCl, fügt $NaNO_2$ hinzu, kocht die Lsg. 10 Min. und zieht die entstandene Oxyverb., die mit $FeCl_3$ Violettfärbung gibt, mit Ä. aus; die äth. Lsg. zieht man mit verd. wss. Alkali aus, schüttelt die alkal. Lsg. mit Methylsulfat, zieht das Produkt mit Ä. aus und kondensiert es in A. mit Piperonal in Ggw. von etwas KOH zu *7-Methoxy-5,6-methylendioxy-2-piperonal-1-hydrindon* (IV.), Krystalle aus einem Gemisch von Pyridin und A., F. 225—230°. Dieses lieferte schließlich bei der Oxydation mit $KMnO_4$ *Kotarnsäure* (V.) in so geringer Ausbeute, daß sie nur durch F. 205° ihres Methylimids identifiziert werden konnte. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1977—84. Dez. 1909. Manchester. Univ.) FRANZ.

Martin Freund und **Fritz Mayer**, *Einwirkung von Grignardschen Lösungen auf β-Cinchonin- und β-Chininjodäthylat.* Das β-Jodäthylat des Cinchonins, in welchem das Halogenalkyl an dem N des Chinolinkomplexes gebunden ist, verhält sich GRIGNARDschen Lsgg. gegenüber analog dem Chinolinjodmethylat (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1101; C. **1909**. I. 1762) unter B. von Abkömmlingen des 1,2-Dihydrochinolins (vgl. Formel I.). Ebenso verhält sich anscheinend das Chinin-β-jodäthylat.





Experimenteller Teil. *1,2-Diäthyl-1,2-dihydrocinchonin*, $C_{23}H_{32}ON_2$ (I.). B. aus β-Cinchoninjodäthylat (14,9 g), Äthylbromid (21,9 g) u. Mg (4,8 g) in Ä.; gelbe Nadeln, aus A., sintert bei 173°, F. ca. 187°; ll. in SS., sll. in A., Bzl., Lg., Chlf., l. in Ä. — *1-Äthyl-2-phenyl-1,2-dihydrocinchonin*, $C_{27}H_{32}ON_2$ (I.), B. analog mit 31,4 g Brombenzol, neben Diphenyl; Nadeln, aus verd. A., wird bei 120° weich, F. 135°; unl. in W., ll. in A., Lg., Chlf., Bzl., wl. in Ä. — $C_{27}H_{32}ON_2,HJ$: flache Krystallblättchen, weiß mit gelbem Stich, F. 263° (Zers.); unl. in W., Lg., Ä., ll. in A., Eg. — $C_{27}H_{32}ON_2,HCl$: rein weiße Blättchen, l. in A. u. Essigsäure, swl. in W. — $C_{27}H_{32}ON_2,HBr$: rein weiß, unl. in W., ll. in A., Eg. — *1,2-Diäthyl-1,2-dihydrochinin*, $C_{24}H_{34}O_2N_2$ (II.), B. aus β-Chininjodäthylat ($^1/_2$ Mol.) mit Bromäthyl (2 Mol.) und Mg (2 Mol.) in Ä.; konnte nicht krystallisiert erhalten werden; das salzsaure Salz, $C_{24}H_{34}O_2N_2 \cdot 2HCl$, ist stark hygroskopisch und konnte nicht umkrystallisiert werden.

Die physiologischen Wrkgg. von 1-Äthyl-2-phenyl-1,2-dihydrocinchonin sind nach HEINZ wenig ausgesprochen; verwandt wurden Aufschwemmungen der in Essigsäure unvollständig gelösten Base. Beim Frosch führten ca. 0,01 g Lähmung des Zentralnervensystems und des Herzens, nicht der motorischen Nervenendigungen und der Muskeln herbei; beim Kaninchen waren selbst 1 g subcutan oder innerlich

ohne Wrkg.; die schlechte Resorbierbarkeit scheint die Ursache der Wirkungslosigkeit zu sein. — Beim Diäthyldihydrochinin wurden die Verss. von A. PITTINI mit Chlorhydratlsgg. vorgenommen. Bei Fröschen tritt die Wrkg. zunächst auf die Atmung, die willkürlichen Bewegungen und dann auf die Reflexbewegungen ein; tödliche Dosis: 2 mg (Lebendgewicht 20 g). Auf Säugetiere übt es eine paralysierende Wrkg. aus; von da erstreckt sie sich auf die Atmung; tödliche Dosis: ca. 0,055 g für 5 kg Gewicht. Die alkoh. Gärung, Milchsäuregärung und Gärung des Harns wird durch Diäthyldihydrochinin stark beeinträchtigt; im ganzen zeigt es eine stärkere Giftigkeit gegenüber Säugetieren, eine schwächere in antifermentativer Beziehung als das Chinin; curareartige Wrkg. wurde nicht beobachtet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4724—28. 29/12. [1/12.] 1909. Frankfurt a/M. Chem. Inst. d. Physik. Vereins u. d. Akademie.) BUSCH.

Emil Abderhalden, *Weiterer Beitrag zur Kenntnis der bei der partiellen Hydrolyse von Proteinen auftretenden Spaltprodukte.* Anschließend an frühere Verss. (Ztschr. f. physiol. Ch. **62**. 315—21; C. **1909**. II. 1754) teilt Vf. mit, daß es ihm gelungen ist, bei der *partiellen Hydrolyse des Seidenfibroins* noch *d-Alanylglycin* zu isolieren. Aus 100 g Seidenfibroin 4—5 g Peptid. F. des Dipeptids lag bei 234—235° (korr.). Die Identität wurde durch die Hydrolyse bestätigt, ferner durch die Überführung in das Anhydrid und die Spaltung durch Hefepreßsaft. (Ztschr. f. physiol. Ch. **63**. 401—4. 20/12. [11/11.] 1909. Berlin. Tierärztl. Hochschule. Physiol. Inst.) BRAHM.

J. F. Mc Clendon, *Das Nucleoalbumin der gelben Plättchen der Froscheier nebst einer Mitteilung über das schwarze Pigment.* Zur Darst. des *Batrachiolins*, des Nucleoalbumins der gelben Plättchen der Froscheier benutzte Vf. reife Ovarien von Rana pipiens. Dieselben wurden durch ein Tuch gepreßt und die viscöse Eimasse mit w. W. bei hoher Tourenzahl zentrifugiert. Das Sediment wurde mehrfach ausgewaschen und bestand aus gelben Blättchen, Pigmentkörnern und wenige Fetttröpfchen. Das Pigment ließ sich durch Lösungsmittel nicht entfernen. Die Eigelbblättchen lösen sich sehr langsam in Salzlsgg., etwas besser in Alkalien. Durch Schütteln mit der 20-fachen Menge verdünnten NH_3 wird ein Teil der Blättchen gel., dieselben quellen vorher stark auf. Die alkal. Lsg. wird auf Zusatz $^3/_8$ gesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. gefällt; vollständige Fällung des Nucleoalbumins tritt durch $^1/_2$ gesättigter $(NH_4)_2SO_4$ Lsg. ein. Das fettfreie Prod. enthielt 1,208% P, 1,32% S und 15,14% N. Für das *schwarze Pigment* fand Vf. 0,483% P, 0,832% S u. 10,9% N. Der P-Gehalt ist wahrscheinlich nur eine Verunreinigung mit Batrachiolin. (Amer. Journ. Physiol. **25**. 195—98. 1/12. 1909. Missouri. Univ. Zoolog. Lab. und Histolog. Lab. d. CORNELL Medical College.) BRAHM.

Physiologische Chemie.

W. Ruhland, *Durchlässigkeit der Zellen für Farbstoffe. Erwiderung.* Gegen HÖBER (vgl. Biochem. Ztschr. **20**. 56; C. **1909**. II. 1256) betont Vf., daß die „*Lipoidtheorie*" mit unseren Erfahrungen über die Diosmose der Farbstoffe, der anorganischen Salze etc. in Widerspruch steht und deshalb aufzugeben ist. (Biochem. Ztschr. **22**. 409—10. 30/11. 1909.) RONA.

Ciro Ravenna und **Mario Tonegutti**, *Beiträge zur Kenntnis von Blausäure bei Sambucus.* Auf Grund ihrer Unterss. folgern Vf., daß das Enzym, welches das in *Sambucus nigra* vorhandene Glucosid (*Sambunigrin*) zers., nicht wasserlöslich

ist. Die Blausäure ist bei obiger Pflanze in Gestalt des Glucosids gebunden und findet sich in größeren Mengen, als bisher beobachtet wurde. Die Stengel sind am reichsten an Blausäure. Vff. konnten durch ihre Unterss. nicht den Beweis erbringen, daß die Blausäure aus Kohlenhydraten und Nitraten entsteht, wie dies für *Sorghum vulgare* (Staz. sperim. agrar. ital. **42**. 379—407; C. **1909**. II. 1258) festgestellt worden ist. Weitere Unterss. werden in Aussicht gestellt. (Staz. sperim. agrar. ital. **42**. 855—79. Bologna. Univ. Landw.-chem. Lab.) BRAHM.

L. Rosenthaler, *Enzyme im Mutterkorn.* Zu der Abhandlung SCHINDELMEISERS (Apoth.-Ztg. **24**. 837; C. **1909**. II. 2181) bemerkt Vf. ergänzend, daß im Mutterkorn auch ein emulsinartiges Enzym vorkommt. Bringt man gepulvertes Mutterkorn mit einer Amygdalinlsg. zusammen, so läßt sich bald das Auftreten von Blausäure nachweisen. Versetzt man einen mit Chlf.-W. hergestellten Auszug des Mutterkorns mit A., so erhält man ein Präparat, das dieselbe Wrkg. zeigt. Mit der Wrkg. des Mandelemulsins verglichen, ist die hydrolysierende Eigenschaft eines derartigen Präparates sehr schwach. Verss., ob sich das Präparat zur Darst. eines opt.-akt. Benzaldehydcyanhydrins verwenden läßt, fielen negativ aus. (Apoth.-Ztg. **25**. 5. 1/1.) HEIDUSCHKA.

Frederick Belding Power und **Charles Watson Moore**, *Die Bestandteile der Frucht von Ecballium Elaterium.* Zur Ergänzung der Unters. des Elateriums (Pharmaceutical Journ. [4] **29**. 501; C. **1909**. II. 1887) wurde die ganze Frucht von Ecballium elaterium einer Unters. unterzogen. Zunächst konnte durch Fällen des Preßsaftes der Frucht mit A. das schon von BERG beobachtete *Enzym* gefunden werden, das β-Glucoside spaltet; dagegen war kein Anzeichen dafür zu beobachten, daß das Elaterin in Form eines Glucosids in den Früchten enthalten ist. Aus dem alkoh. Extrakt der Früchte scheidet sich beim Eindampfen ein grünes Harz ab, das nach dem Waschen mit W. mit PAe. und dann mit Ä. extrahiert wird. Die unverseifbaren Bestandteile des PAe.-Extraktes sind ein KW-stoff, vielleicht *Hentriacontan* (?), farblose Blättchen aus Essigester, F. 68°, und ein *Phytosterin*, $C_{27}H_{46}O$, Blättchen mit $1H_2O$ aus einem Gemisch von Essigester und verd. A., F. 148°, $[\alpha]_D = +3{,}2°$ (0,2055 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.); Acetylderivat, Nadeln aus Essigsäureanhydrid, F. 155—157°. Neben den Fettsäuren, Linolsäure, Linolensäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, findet man eine kleine Menge einer in Ä. swl. Substanz, Tafeln aus Pyridin, F. 258—260°, die anscheinend mit Ipuranol verwandt ist. Im äth. Extrakt findet sich das „Elaterin"; der linksdrehende Bestandteil (l. c.) wird als *α-Elaterin*, der rechtsdrehende, physiologisch aktive, als *β-Elaterin* bezeichnet. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1985—93. Dez. 1909. London. The Wellcome Chemical Research Lab.) FRANZ.

A. Parrozzani, *Der Gehalt an organischem Phosphor und das Verhältnis zwischen Amidstickstoff und den übrigen nicht eiweißartigen Formen des Stickstoffs in reifen Samen.* Vf. untersuchte Maiskörner in reifem Zustande von Pflanzen, die verschieden gedüngt waren. Es wurde der Gesamt-N, Protein-N, Amid-N, Aminosäure-N bestimmt, ferner Gesamt-P, Phosphorsäure nach POSTERNAK, Nuclein- und Lecithin-P. Vf. glaubt, daß zwischen dem Gehalt an organischem P u. dem Verhältnis zwischen Amidstickstoff und den übrigen Stickstofformen konstante Beziehungen bestehen. Die Tabellen sind im Original einzusehen. (Staz. sperim. agrar. ital. **42**. 890—901. Rom. Landw.-chem. Vers.-Stat.) BRAHM.

D. Thoday, *Experimentelle Untersuchungen über pflanzliche Assimilation und Respiration. V. Kritische Prüfung der Sachsschen Methode, die Zunahme des*

Trockengewichts als Maßstab der Kohlensäureassimilation zu benutzen. (IV. Mitteil.: Proc. Royal Soc. London, Serie B. **76.** 402—60; C. **1905.** II. 1105.) In Verfolg ausgedehnter Unterss. konnte Vf. im Gegensatz zu BROWN und ESCOMBE (Proc. Royal Soc. London, Serie B. **76.** 112—17; C. **1905.** I. 1484) nachweisen, daß die SACHSsche Methode, wenn dieselbe auch mit Fehlern behaftet ist, doch recht brauchbare Resultate liefert. Das Schrumpfen der Blätter bedingt wahrscheinlich die von obigen Autoren gefundenen höheren Werte. Die verschieden starke Lichtempfindlichkeit der Blätter muß mehr berücksichtigt werden, da hierdurch Fehlerquellen bedingt werden. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. **82.** 1—55. 20/12. [11/6.] 1909. Cambridge. Univ.) BRAHM.

Olav Hanssen, *Zur Kenntnis der Kohlensäurebildung im Organbrei.* Vf. unternahm zunächst, die im Gewebebrei entstehende *Kohlensäure* zu bestimmen; zu diesem Zwecke wurde aus dem Organbrei die CO_2 mit Hilfe eines Luftstromes ausgetrieben und in Barytwasser aufgefangen. Nach den Verss. ergibt es sich, daß die CO_2-Bildung in den Organen sehr bedeutende Schwankungen aufweist. So ergaben sich auf 100 g Organ (vom Schwein) pro Stde. bei der Leber 38,0—151,5 mg CO_2, bei der Milz 51,0 mg, der Lunge 62,5 mg, den Muskeln 148,0 mg, beim Gehirn 79,5 mg. — Die Verss. bewiesen, daß der Organbrei Substanzen enthält, die unter bestimmten Bedingungen ganz zu CO_2 oxydiert werden oder doch CO_2 abspalten. Über Beeinflussung der CO_2-Bildung durch Zusätze einer Anzahl leicht verbrennlicher Verbb. der Fettreihe vgl. Original. β-Oxybuttersaures Natrium bewirkte eine deutliche Steigerung, das Na-Salz der Malonsäure und Glykolsäure und das Ammoniumsalz der Isovaleriansäure hatten hingegen eine hemmende Wrkg. Glyoxylsäure bewirkt keine Steigerung der CO_2-Abgabe. (Biochem. Ztschr. **22.** 433 bis 441. 30/11. [4/10.] 1909. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) RONA.

G. A. Buckmaster und **J. A. Gardner**, *Über die angebliche Anwesenheit von Kohlenoxyd in normalem Blut und im Blut von mit Chloroform narkotisierten Tieren.* Auf Grund ihrer Verss. konnten Vff. keinerlei Anhaltspunkte dafür finden, daß *Kohlenoxyd* ein normaler *Bestandteil der Blutgase* ist. Chlf. zers. sich nicht im Blute unter B. von Kohlenoxyd. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. **81.** 515—28. 23/11. [12/8.] 1909. London. Univ. Physiol. Lab.) BRAHM.

W. Glikin, *Zur biologischen Bedeutung des Lecithins. 4. Mitteilung. Über den Gehalt des Blutes bei Polycythaemia rubra megalosplenica an Phosphor und Eisen in Lipoidform.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **19.** 270; **21.** 348; C. **1909.** II. 852. 2028.) Der Lecithingehalt nahm in dem untersuchten polycythämischen Blut um etwa das Doppelte zu (5,0410 g Lecithin in 1000 ccm). Im Phosphor- und Eisengehalt war eine Zunahme um etwa das Dreifache zu konstatieren. Das „Lipoideisen" betrug 0,1064, bezw. 0,1319 g in 1000 ccm, d. h. 6% des Gesamteisengehaltes. (Biochem. Ztschr. **22.** 461—63. 30/11. [10/10.] 1909. Berlin. Tierphysiolog. Inst. d. Landwirtsch. Hochschule.) RONA.

W. Manchot, *Untersuchungen über die Sauerstoffbindung im Blute.* (Kurzes Ref. nach Sitzungsber. der Physik.-Med. Ges. zu Würzburg s. S. 189.) Die vorliegende ausführliche Veröffentlichung bringt die von **W. Brandt** mitbearbeiteten experimentellen Grundlagen zu der schon referierten Arbeit. Die umfangreichen Tabellen des Originals können im Ref. nicht wiedergegeben werden; es seien daher nur die Ergebnisse kurz angedeutet. Zu der Unters. wurde frisches, defibriniertes Ochsenblut benutzt, das durch Hindurchleiten von Wasserstoff vollständig vom Sauerstoff befreit war. Unter bestimmten Bedingungen wurden dann die Volumina

verschiedener Gase bestimmt, welche von derselben Menge Blut gebunden werden, indem jedes Mal ein Vergleichsvolumen Sauerstoff oder Kohlenoxyd benutzt wurde, durch dessen Größe das Gasbindungsvermögen des betreffenden Blutes für den Vergleich mit anderen Gasen bestimmt ist. Dadurch war die Möglichkeit gegeben, zunächst nur die Einflüsse zu studieren, welche den Dissoziationsgrad besimmen und Verss. über die Beziehung zwischen Eisengehalt und Gasbindungsvermögen auszuführen.

Aus den Verss. über *Kohlenoxyd- und Sauerstoffbindung des Hämoglobins* ergibt sich, daß das Gleichgewicht durch Temperaturänderung nur sehr wenig verschoben wird. Wichtig ist der Einfluß der Verdünnung. Sowohl das reduzierte, als auch das natürliche mit Sauerstoff gesättigte Blut bindet in verdünntem Zustande beträchtlich mehr Gas als in unverdünntem Zustande. Das Gleiche ergeben auch Orientierungsverss. mit Pferde- und Schweineblut. Von wesentlichem Einfluß ist der Kohlensäuregehalt des Blutes. Er ist die Ursache für die erheblichen Schwankungen, welche das Blut zeigt. Der Kohlensäuregehalt setzt das Absorptionsvermögen herab. Aus den Verdünnungsversuchen ergibt sich, daß man je nach der Art der Darst. Hämoglobinpräparate von verschiedenem Gasbindungsvermögen erhalten muß. Auch *Äthylen* und *Acetylen* werden vom Blut chemisch gebunden. Ähnlich wie Kohlenoxyd und Sauerstoff verhält sich Stickoxyd. Das Resultat der Verss. über die Beziehung zwischen Eisengehalt und Gasbindung ist schon im kurzen Ref. mitgeteilt worden. (LIEBIGS Ann. **370**. 241 bis 285. 3/12. [11/10.] 1909. Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Leonard S. Dudgeon und **H. A. F. Wilson**, *Über das Vorkommen von Hämagglutininen, Hämopsoninen und Hämolysinen im Blute bei infektiösen und nicht infektiösen Erkrankungen des Menschen. (3. Mitteilung.)* (2. Mitteil.: Proc. Royal Soc. London, Serie B. **81**. 207—18; C. **1009**. II. 467.) Vff. berichten über ihre Verss. der Phagocytose, über das V. von spezifischen Hämagglutininen u. Hämolysinen im Blute Gesunder und Kranker. Ferner finden sich Angaben über die Empfindlichkeit von roten Blutkörperchen bei verschiedenen Krankheiten gegen Kochsalzlsgg. verschiedener Stärke. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. **82**. 67—77. 20/12. [9/12.] 1909.) BRAHM.

E. v. Dungern und **L. Hirschfeld**, *Über Nachweis und Vererbung biochemischer Strukturen.* Die Unterss. erstrecken sich auf die Frage, in welcher Weise die durch Antikörper nachweisbaren biochemischen Eigenschaften des Protoplasmas vererbt werden. Durch Vorbehandlung eines Hundes mit Hundeblut ließen sich *Isoagglutinine* erzielen, die aus ihrem biochemischen Verhalten schließen ließen, daß den Blutkörperchen der Hunde einer Gruppe eine identische chemische Struktur zukommt. Die Rasseneigenschaften der Hunde gehen dieser biochemischen Gruppierung nicht parallel; es ist anzunehmen, daß die Variationen der biochemischen Struktur der Blutkörper von Bedingungen abhängen, die mit denen, welche die Eigenart des Knochenbaues, die Muskulatur etc. bedingen, nicht übereinstimmen. Das Prinzip der B. von Isoantikörpern beruht darauf, daß diese nur dann entstehen, wenn das eingeführte Blut Bestandteile enthält, welche in dem Blute des die Isoantikörper erzeugenden Tieres nicht in gleicher Weise vorhanden sind. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Teil. **4**. 531—46. 21/1. 1910. [23/11. 1909.] Heidelberg. Inst. f. exper. Krebsforsch.) PROSKAUER.

Osv. Streng, *Alexin oder Proagglutinoid?* Frische Sera zeigen in größeren Dosen oft keine Agglutination, während sie in stärkeren Verdünnungen starke Ausflockung hervorrufen. Diese Hemmungserscheinungen sind bisher verschieden

erklärt worden. Man schreibt sie teils der Wrkg. besonderer Körper, der Proagglutinoide, zu, welche identisch mit den beim Erhitzen entstehenden Proagglutinoiden sein sollen, andere sehen das n. Alexin als die Ursache der Hemmung an. Nach den vorliegenden Verss. des Vfs. scheinen die in frischen Seris vorkommenden Hemmungserscheinungen nicht durch spezifische Proagglutinoide hervorgerufen zu sein, sondern dieselben sind von dem Alexin abhängig. Alexinbindung und beginnende Bakteriolyse, resp. Hämolyse hemmt die Wrkg. der Agglutinine. Ggw. des Alexins ohne Bindung desselben hat nicht diese Wrkg. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Teil. 4. 515—31. 21/1. 1910. [22/11. 1909.] Helsingfors.) PROSKAUER.

Paul Andrejew, *Über das Verhalten von Antikörpern bei der Filtration durch Kieselgur.* Im Anschluß an seine früheren Verss. (S. 39) stellte Vf. fest, daß das hämolytische Komplement bei Filtration des unverd. Meerschweinchenserums durch 10 ccm Kieselgur auf etwa $^1/_3$ des ursprünglichen Serums gesunken war, während in dem $^1/_{10}$ verd. Serum nach der Filtration überhaupt kein Komplement mehr nachweisbar war. Knochenkohle reißt das Komplement sehr stark an sich, und zwar um so stärker, je verdünnter das Serum ist. Serum eines Kaninchens, das sowohl mit Hammelblut, als auch mit Cholerabacillen behandelt worden war, und daher gleichzeitig Hämolysin, Hämotropin, Hämagglutinin, Choleraagglutinin und Choleraamboceptoren enthielt, verlor bei der Filtration durch Kieselgur ca. $^1/_3$ seiner Antikörper; der Verlust an Hämotropin scheint etwas geringer zu sein. Die in dem Serum enthaltenen Amboceptoren, Tropine und Agglutinine zeigten keine erheblichen Unterschiede in ihrer Adsorbierbarkeit. Auch die Präcipitine erleiden bei der Filtration einen Verlust. Dagegen verhält sich das Antigen, d. h. der präcipitable Stoff des Pferdeserums, beim Filtrieren anders wie das Präcipitin, der im Vergleich zum letzteren vom Filtermaterial nur in sehr geringem Maße zurückgehalten wird, gleichgültig, ob das Serum verd. oder unverd. war. Der bei der WASSERMANNschen Luesreaktion beteiligte Serumstoff wird durch Filtration ziemlich stark zurückgehalten. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **33**. 377—86. Januar.) PROSKAUER.

Mentz L. v. Krogh, *Ein Versuch zur Stöchiometrie der Hämolyse.* Versuche über die Hämolyse durch Natronlauge zeigten, daß mit absteigender Konzentration der Lauge die Länge der Inkubationszeit, und zwar nicht im einfachen Verhältnisse, wächst. Die Hämolyse durch Natronlauge stellt eine Bindung zwischen den Hydroxylionen des Alkalihydrats einerseits und irgend einem Bestandteil des Blutkörperchens andererseits vor, die der Formel $Bl{<}^{OH}_{OH}$ entspricht; das Resultat dieser Bindung ist die B. eines l. Stoffes, der das Hämoglobin ohne weiteres in die Fl. heraustreten läßt.

Für die Hämolyse durch hämolytisches Serum ist es ohne Bedeutung für die Reaktionsgeschwindigkeit, ob Amboceptor und Komplement nacheinander oder zur selben Zeit mit den Blutkörperchen gemischt werden. Die Bindung von Blutkörperchen und Amboceptor erfolgt so schnell, daß dieser schon in den 1—2 Min., die zum Zentrifugieren erforderlich sind, mehr oder weniger vollständig an das Blutkörperchen gebunden ist. Dagegen geht die Bindung des Komplements und die Hämolyse langsamer vor sich, und es ist dabei eine Inkubationszeit vorhanden. Es konnten einfache Relationen zwischen der Länge der Inkubationszeit und dem Komplementgehalt der Fl. festgestellt werden, und hat sich außerdem gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Gehalt der Fl. an Blutkörperchen schwankt, und somit eine Reaktion erster Ordnung auszuschließen ist. Da die Zeit umgekehrt proportional der 1. Potenz der Konzentration ist, handelt es sich hierbei um eine Rk. der 2. Ordnung.

Die näheren theoretischen Betrachtungen führten nun zu folgenden Anschauungen über den Vorgang der Hämolyse. Man muß sich vorstellen, daß es in dem Blutkörperchenstrome ein Mol. gibt, das etwa wie Äthylen, $H_2C = CH_2$, eine doppelte Bindung besitzt. Die Natronlauge wirkt etwa in ähnlicher Weise auf die Blutkörperchen, wie Stoffe mit starker Affinität, z. B. Halogene auf Äthylen, sie zersprengt die doppelte Bindung, so daß zwei Affinitäten frei werden, die dann durch NaOH gesättigt werden [Bl + 2NaHO oder vielmehr Bl + $(OH)_2$]. Das Komplement besitzt aber keine hinreichende Affinität, um mit dem Blutkörperchen in Verbindung zu treten. Der Amboceptor hinwiederum bildet keine l. Verb. mit dem Blutkörperchen, kann somit allein keine Hämolyse zustande bringen, seine Affinität zu dem Blutkörperchen ist aber eine sehr große, um die Zersprengung der Doppelbindung in dem Blutkörperchen zu vollführen. Das Blutkörperchen, das von den Amboceptoren besetzt ist, hat also die Schutzwrkg. gegen das Komplement verloren, so daß es jetzt freie Affinitäten genug besitzt, um an das Komplement gebunden und nachher davon befreit zu werden $\left(Bl < \begin{matrix}\text{Amboceptor}\\ \text{Komplement}\end{matrix}\right)$. Diese Anschauung erklärt es auch, weshalb die Amboceptoren und die Blutkörperchen in keinem stöchiometrischen Verhältnis gebunden werden, da jene nur Doppelbindungen lösen, wo sie sie finden. Je mehr solche Doppelbindungen nun vorhanden sind, desto schneller geht die Rk. vor sich; je mehr von dem Amboceptor zugesetzt wird, desto schneller verläuft auch die Rk.

Die Bildung des Amboceptors durch die Imunisierung wird auch nach EHRLICHs Seitenkettentheorie stattfinden. Der Receptor wird von dem Molekularkomplex, der die Doppelbindung enthält, gebildet, muß aber zunächst durch den Amboceptor fertig gemacht werden, um in Funktion treten zu können. Eine Erscheinung, die sich durch die hier skizzierte Theorie besser als durch die früheren erklären läßt, ist die NEISSER-WECHSBERGsche, welche darin besteht, daß sehr große Mengen von Amboceptor die Hämolyse hemmen, statt sie zu beschleunigen. Bei der Hämolyse ist die Erscheinung nur selten beobachtet worden. Der Amboceptor scheint, wenn er in gewissem Überschusse vorhanden ist, die beiden Affinitäten des Blutkörperchenreceptors besetzen zu können, so daß er das Komplement behindert, an den Receptor heranzukommen. Folglich kann keine Hämolyse stattfinden.

Die physikalische Chemie der Hämolyse ist somit kein so hoffnungsloses Durcheinander, wie es MANWARING behauptet hat. Die unsicheren Ergebnisse, die bisher gewonnen sind, rühren wenigstens teilweise daher, daß man Endresultate statt Geschwindigkeiten berücksichtigt hat. Die hämolytischen Prozesse klingen in den schwächeren Konzentrationen des hämolytischen Agens allmählich asymptotisch ab, und es können oft Tage verlaufen, ohne daß die Rk. abgeschlossen wird. Allmählich geht sie dann in die spontane Zers. der Blutkörperchen über u. entzieht sich so der Beobachtung.

Vf. führt noch drei Punkte gegen etwaige dahin gehende Einwendungen gegen seine Theorie an, daß die von ihm beobachteten Kurven gar nicht Kurven der chemischen Rkk. seien, sondern nur ein Maß für die Geschwindigkeit sind, mit welcher die Natronlauge, bezw. das Komplement in die Blutkörperchen hinein diffundiert. Ob aber die von ihm gefundenen Gesetzmäßigkeiten nur bei der Kombination Pferdeblutkörperchen-Kaninchenserum Geltung haben, oder ob ihnen vielleicht eine allgemeine Geltung zukommt, bleibt vorläufig noch dahingestellt. (Biochem. Ztschr. **22**. 132—48. 3/11. [30/9.] 1909. Christiania. Lab. des Städt. Krankenhauses.) PROSKAUER.

T. Sato, *Beitrag zur Kenntnis des Nuceloproteids der Milz.* Aus Rindermilz ließ sich nach dem Verf. von HAMMARSTEN-WOHLGEMUTH in % 0,406—0,709 Nucleo-

proteid gewinnen. Der Eisengehalt betrug in 4 Präparaten 0,80, 0,34, 0,31, 0,15%. Es scheint, als ob das Eisen in dem Nucleoproteid der Milz in zwei Formen vorhanden ist, einer festeren und einer lockerer gebundenen, und daß in den eisenärmeren Präparaten die locker gebundene Form überhaupt fehlt. (Biochem. Ztschr. **22**. 489—94. 30/11. [19/10.] 1909. Berlin. Chem. Abt. des pathol. Inst. der Univ.) RONA.

Jakob Parnas, *Über Kephalin. Vorläufige Mitteilung.* Die Darst. des *Kephalins* erfolgt durch Extraktion von gehärtetem u. getrocknetem Gehirn mit leichtsd. Bzl. Von dem Cholesterin und den Phosphatiden wurde das Kephalin durch Fällen mit A., vom beigemengten Cerebrosid durch Ausziehen mit wenig sehr k. Ä. getrennt. — Kephalin ist ein farbloser, fester Körper; aus k., äth. Lsg. doppelbrechende Globuliten; im wasserfreien A. unl., in 1% W. enthaltenden in allen Verhältnissen l. — Die Lsgg. in Bzl. und Ä. sind kolloidal. In der Asche wurde NH_3, Ca, K gefunden, wie Fe, Cu. — F. bei 174°, bei 185° Zers. P:N gleich 1. Durch 12-stdg. Hydrolyse mit Baryt bei 120° wird das Kephalin gespalten in Stearinsäure, Basen und eine phosphorhaltige, vierbasische S. (letztere in 50% Ausbeute), deren Ba-Salz ätherlöslich ist, und dessen Zus. $C_{27}H_{53}O_{10}PBa_2$. Ein saures Na-Salz ist ll. in W.; die Lsg. der neutralen oder basischen Seife erstarrt selbst in großer Verdünnung zu einer Gallerte. — Weitere Hydrolyse mit NaOH liefert die ungesättigte „Kephalinsäure" oder „Kephalinlinolsäure" (Ausbeute 18%); ein gelbes Öl. — *Methylester*, Kp. bei 0 mm 188—190°, wasserhelles Öl, $D.^{22}_{26}$ 0,8816. Zus. $C_{19}H_{34}O_2$. Bei der Hydrierung (Näheres Original) nimmt der Ester 108% der erforderlichen H-Menge auf und geht dabei in Stearinsäuremethylester (F. 37°) über. Der Kephalinsäureester nimmt leicht 1 Mol. O auf. — Durch Verseifung wurde aus dem Ester die freie Kephalinsäure gewonnen, schwach gelbliche Fl., erstarrt gegen —8° und schm. bei —4°. Kp. unter 1 mm 205°. Zus. $C_{18}H_{32}O_2$. Die Hydrierung führt zur Stearinsäure (F. 68°). — Ba-Salz, $Ba(C_{18}H_{31}O_2)_2$, krystallinisch. — Na-Salz, $C_{18}H_{31}O_2Na$, in wss. Lsg., wenn man äth. Kephalinsäure mit wss. Alkali ausschüttelt; durch NaCl und Na_2SO_4 wird es irreversibel ausgesalzen. Die ausgesalzene Seife ist leicht ätherlöslich. — S. und Salze oxydieren sich leicht an der Luft. Ll. in Ä., Chlf., Bzn., Bzl. — Demnach steht die „Kephalinsäure" der Leinölsäure nahe; vielleicht ist sie mit ihr identisch. — Kephalin ist ein vom Lecithin verschieden konstruierter Körper. — Aus den ätherlöslichen, wie auch aus den unl. Barytseifen kann man durch h. A. eine geringe Menge (aus 70 g Kephalin 0,6 g) Ba-Salz mit 19,16% Ba ausziehen; die Seife fällt beim Abkühlen des A. aus und ist wahrscheinlich ölsaurer Baryt. — Bei einer Bromierung des rohen Methylesters wurde ein in Benzin unl. bromierter Ester mit 6Br erhalten. Ausbeute 6%, F. 178°. — Rohe Kephalinsäure der Kaliumschmelze bei 260° unterworfen, liefert neben viel unveränderter Kephalinsäure eine S. von der Zus. $C_{18}H_{34}O_2$, F. 33°, Ausbeute 16—18%. Durch Dest. geht sie in ein Anhydrid, $C_{36}H_{66}O_3$ (F. 13°), über. Über experimentelle Einzelheiten vgl. Original. (Biochem. Ztschr. **22**. 411—32. 30/11. [4/10.] 1909. Straßburg. Physiolog.-chem. Inst.) RONA.

Otto Rosenheim, *Vorschläge zur Nomenklatur der Lipoide.* Der Name „Lipoid" wurde vor 50 Jahren von KLETZINSKI angewendet, hat aber erst seit OVERTON (1901) Wichtigkeit erlangt. Er wird jetzt als Gattungsname für alle jene fettähnlichen Bestandteile von tierischen oder pflanzlichen Zellen gebraucht, welche mittels Äther oder ähnlicher Lösungsmittel ausgezogen werden können. — Der Vf. hat bei der nachstehend angegebenen Nomenklatur alle diejenigen Namen von Substanzen weggelassen, welche entweder ungenügend charakterisiert sind oder deren Existenz später nicht bestätigt werden konnte, weiter diejenigen Namen von Substanzen, welche keine definierten chemischen Verbb. vorstellen. In Fällen, wo

verschiedene Namen für die gleiche Substanz existieren, hat er diejenigen Namen angenommen, welche von den Entdeckern vorgeschlagen waren. Die Nomenklatur gründet sich auf die von THUDICHUM eingeführte Klassifikation, die auch von der Mehrheit der neueren Forscher angenommen worden ist.

I. Cholesteringruppe (frei von P und N): 1. Cholesterin, 2. Phytosterine, 3. Lipochrome etc. — II. Cerebro-Galaktoside (frei von P, aber mit N): 1. Phrenosin, 2. Kerasin. — III. Phosphatide (enthaltend P und N): 1. Monoaminomonophosphatide, N : P = 1 : 1; a) Lecithin (oder Lecithine), b) Kephalin (oder Kephaline), c) Vesalthin; 2. Diaminomonophosphatide, N : P = 2 : 1; Sphingomyelin; 3. Triaminomonophosphatide, N : P = 3 : 1; Neottin; 4. Triaminodiphosphatide, N : P = 3 : 2; 5. Monoaminodiphosphatide, N : P = 1 : 2; Cuorin. — Der Ausdruck *Cholesterin* ist dem Ausdruck Cholesterol vorzuziehen, weil letzterer nur die alkoh. Natur der Substanz zum Ausdruck bringt. Cerebro-Galaktoside ist dem kürzeren Ausdruck *Cerebroside* vorzuziehen, da Cerebrose identisch ist mit Galaktose. Der von KOCH vorgeschlagene Name *Lecithane* für Phosphatide ist nicht allgemein genug. Die S-haltigen Lipoide sind zwecks Namengebung noch nicht in genügend reinem Zustand hergestellt. Die folgenden Ausdrücke sollen verschwinden: Cérébrote, Cerebrinsäure und Protagon als Gemische verschiedener Lipoide, Cerebrin, Pseudocerebrin und Cerebron als identisch mit Phrenosin, Homocerebrin als identisch mit Kerasin, Myelin, weil dieses zu wenig studiert ist u. auch um Verwirrung zu vermeiden mit dem im physiologischen Sinn gebrauchten Ausdruck. (Biochem. Journ. **4**. 331—36. [16/6. 1909.] Physiol. Lab. King's Coll. London. Sep. v. Vf.) BLOCH.

W. Koch, *Die Bedeutung der Phosphatide (Lecithane) für die lebende Zelle. 2. Mitteilung.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **37**. 181; C. **1903**. I. 593.) Der Aggregatzustand des *Eierlecithins* läßt sich durch Zusatz von OH^- dem des Gehirnlecithins näher bringen und umgekehrt der Aggregatzustand des Gehirnlecithins durch Zusatz von H^+ in der Richtung des Eierlecithins verändern. Die vom Vf. früher an Gehirnlecithin beobachtete antagonistische Wrkg. des NaCl auf $CaCl_2$ erklärt sich dahin, daß die Chlorionen bei einem elektronegativen Kolloid, wie dem Lecithin, auflösend wirken u. daher die fällende Wrkg. des Ca aufheben. Handelt es sich um ein sehr instabiles Kolloid, wie Eierlecithin, so ist die lösende Wrkg. des Cl^- nicht genügend, um die Fällung durch Na oder gar durch Ca zu verhindern. — Über den Vergleich der Fällungsgrenzen des Eierlecithins für verschiedene Kationen mit der Giftigkeit dieser Kationen für Lipasewrkg. und Entw. von Funduluseiern vgl. Tabelle im Original. Der von MATHEWS entdeckte Parallelismus der pharmakologischen Wrkg. der Kationen mit ihrer elektrolytischen Lösungstension kommt nach den Befunden den Tatsachen am nächsten, obgleich manche Lücken vorhanden sind. Über die Bedeutung der Phosphatide bei der Membranbildung vgl. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. **63**. 432—42. 20/12. [22/11.] 1909. Chicago. Hull. Physiological Lab. Univ. of Chicago.) RONA.

Eduard Reichenow, *Untersuchungen an Haematococcus pluvialis nebst Bemerkungen über andere Flagellaten.* Aus der Arbeit dürfte hier nur das Kapitel über *Natur und Bedeutung des Volutins* von Interesse sein. Unter Volutin versteht A. MEYER einen Stoff, den er für eine Nucleinsäureverb. hält und als Reservestoff betrachtet, der in eine Kategorie mit Fetten und Kohlenhydraten gehöre. Nach Vf. ist das Volutin tatsächlich phosphorhaltig, was auch damit übereinstimmt, daß die Affinität der Kernsubstanzen zu den Kernfarbstoffen an den Phosphorgehalt gebunden ist. Da die Affinität des Volutins zu diesen Farbstoffen die des Chromatins erheblich übersteigt, so läßt diese Tatsache auf einen erheblich hohen Phosphorgehalt schließen. Die Ansicht, daß das Volutin Nucleinsäuren enthält,

erscheint somit gestützt. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **33**. Heft 1. November 1909. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

T. Thunberg, *Über katalytische Beschleunigung der Sauerstoffaufnahme der Muskelsubstanz.* (Vgl. Skand. Arch. f. Physiol. **22**. 406—29; C. **1909**. II. 1759.) Wenn man fein zerschnittene Muskulatur mit einer Lsg. von $FeCl_3$ behandelt, zeigt ihr Gasaustausch nachher eine bedeutende Veränderung (Steigerung der O-Aufnahme). Dabei spielt die Konzentration der $FeCl_3$-Lsg. eine ausschlaggebende Rolle. Die O-Aufnahme hat nichts mit der vitalen Struktur der Gewebe zu tun. Verss. mit einem Alkoholextrakt der Muskelsubstanz (20 g Froschmuskeln, 200 ccm A.) u. mit verschiedenen Substanzen (Gelatine, Traubenzuckergelatine, Milchgelatine, Hühnereiweiß, Eigelb, „Lecithol RIEDEL") legen den Schluß nahe, daß es sich um eine *durch $FeCl_3$-Wrkg. katalytisch beschleunigte O-Aufnahme der Phosphatide* handelt. (Zentralblatt f. Physiol. **23**. 625—29. 11/12. [16/11.] 1909. Lund. Physiol. Lab. der Univ.) GUGGENHEIM.

Hunaeus, *Über den Kalkgehalt der Frauenmilch.* Im *Kalkgehalt* der Frauenmilch kommen starke individuelle Verschiedenheiten vor (0,038—0,048% CaO), bei jeder einzelnen Frau hat er hingegen eine sehr konstante Größe. Es gibt kalkreiche und kalkarme Milchen. Ferner zeigt sich, daß im Laufe der Lactation eine mäßige Abnahme des Kalkgehaltes erfolgt. Fütterungsverss. üben auf den Kalkgehalt keinen nennenswerten Einfluß aus. (Biochem. Ztschr. **22**. 442—51. 30/11. [5/10.] 1909. Düsseldorf. Akadem. Klinik f. Kinderheilkunde.) RONA.

Alonzo Englebert Taylor, *Über Synthesen durch Wirkung von Enzymen.* Kritische Zusammenstellung der bei Fetten, Zuckern und Eiweißstoffen beobachteten Enzymsynthesen und Schilderung der herrschenden Ansichten über den Reaktionsverlauf. (Ztschr. f. physik. Ch. **69**. ARRHENIUS-Festband. 585—97. California. Univ. Hearst Lab. of Pathology.) BRAHM.

Maurice Holderer, *Einfluß der Reaktion des Milieus auf die Filtration der Enzyme.* Die vom Vf. mit einer *Sucrase* aus Aspergillus niger angestellten Verss. ergaben folgendes. In einem Phenolphthalein gegenüber neutralen Medium passiert die Sucrase die Chamberlandfilter vollständig, dagegen wird sie in einem Methylorange gegenüber neutralen Medium von den Filtern nahezu völlig zurückgehalten. Liegt die Rk. der Fl. zwischen diesen beiden Neutralitäten, so erfolgt eine teilweise Filtration. Die Extraktion der Sucrase wird durch eine alkal. Rk. des Macerationswassers erleichtert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1153—56. [13/12.* 1909.].) DÜSTERBEHN.

J. Ibrahim und **T. Kopeć**, *Zur Kenntnis der Magenlipase. 1. Mitteilung. Die Magenlipase beim menschlichen Neugeborenen und Embryo.* Sowohl beim menschlichen Neugeborenen, wie beim Fötus der letzten Monate läßt sich aus der Magenschleimhaut eine *Lipase* extrahieren; auch der fötale Mageninhalt enthält ein fettspaltendes Ferment. — Die Lipase des Mageninhaltes beim Neugeborenen und Fötus ist nicht als zurückgeflossenes Pankreassteapsin, sondern höchstwahrscheinlich als Sekret der Magenschleimhaut aufzufassen. — Die Magenlipase fehlt noch bei kleinen Föten, sie stellt sich erst im Verlauf des sechsten Monates ein. Toluolzusatz stört die Wrkg. der Magenlipase. (Ztschr. f. Biologie **53**. 201—17. 31/12. 1909. München. GISELA-Kinderspital.) RONA.

Louis Lapicque, *Theorie der elektrischen Erregung, präzisiert durch das Studium der Diffusion mittels eines hydraulischen Modells.* An einem hydraulischen Modell

(s. Original) beobachtet Vf. die Diffusionsgrößen, mit deren Hilfe eine Berechnung der physiologischen Wrkg. verschiedener konstanter Ströme möglich ist. Indem hierbei auch die Konzentrationsänderungen in einiger Entfernung von der Grenzfläche berücksichtigt werden, erhält die NERNSTsche Formel (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1908**. 3—13.; C. **1908**. I. 586) eine Erweiterung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 871—74. [15/11.*] 1909.) GUGGENHEIM.

E. Choay, *Über die Extrakte autolysierter Organe.* II. Mitteilung. (I. Journ. Pharm. et Chim. [6] **30**. 389—404; C. **1909**. II. 2185.) Durch Vergleichung der fermentativen (peptolytischen, amylo- und lipolytischen) Fähigkeiten der wss. Extrakte der unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Trockenrückständen von Pankreaspulpa ergibt sich ein hemmender *Einfluß der Autolyse auf die Aktivität der Pankreasfermente* (Peptasen, Amylasen, Lipasen). Die Hemmung ist größer bei den der Wärme (50°) ausgesetzten Extrakten, kleiner nach Zusatz von 1% NaF oder 1% Natriumcitrat. Wird die Fluorid- bezw. Citratmenge auf 5 bezw. 3‰ erniedrigt, so besteht der schützende Einfluß nicht mehr für die proteolytischen, wohl aber für die amylo- u. lipolytischen Fermente. — Dem verschiedenen Verhalten frischer und autolysierter Pankreaspulpe entspricht eine Verschiedenheit der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Extrakte. Die frischen Extrakte sind trocken, leicht pulverisierbar, die autolysierten gelatinös und nicht pulverisierbar. Die autolysierten Extrakte besitzen infolge eines weitgehenden Abbaues (Peptonisation, Lipolyse) viel mehr l. Prodd. u. eine größere Acidität als die frischen Extrakte. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **30**. 433—44. 16/11. 1909.) GUGGENHEIM.

L. P. Lyon, *Die Katalase von Echinodermen vor und nach der Befruchtung.* Vf. konnte durch seine Unterss. zeigen, daß die Eier von Toxopneustes oder Arbacia vor der Befruchtung ärmer an *Katalase* sind, als kurz nach der Befruchtung. (Amer. Journ. Physiol. **25**. 199—213. 1/12. 1909. St. Louis. Univ. School of Medicine.) BRAHM.

Wilhelm Stepp, *Versuche über Fütterung mit lipoidfreier Nahrung.* Die Verss. zeigen, daß das völlige Fehlen der alkohol-ätherlöslichen Substanzen (Lipoide + Fette) in der Nahrung von Mäusen auf die Dauer nicht vertragen wird. (Biochem. Ztschr. **22**. 452—60. 30/11. [6/10.] 1909. Straßburg. Physiolog.-chem. Inst.) RONA.

Emil Abderhalden, Franz Frank und **Alfred Schittenhelm**, *Über die Verwertung von tief abgebautem Eiweiß im menschlichen Organismus.* Vff. beschreiben Verss. über *rektale Ernährung* bei einem Patienten, der durch Genuß von Lauge eine ausgedehnte Verletzung des Oesophagus mit nachfolgender Striktur hatte. Das zu den Verss. benutzte Fleisch (fettfreies Rindfleisch) war 6 Wochen mit Pankreassaft und 5 Wochen mit Darmpreßsaft verdaut und von den Höchster Farbwerken dargestellt. Vff. gelang es, während 15 Tagen die Versuchsperson zum größten Teil vom Rektum aus mit diesem *abgebauten Fleisch* vor Stickstoffverlust zu schützen und sogar eine bedeutende N-Retention herbeizuführen, wobei das Körpergewicht zunahm. Vff. sehen hierin eine Bestätigung der Annahme, daß der Organismus des Menschen sich gegenüber abgebautem Fleisch ebenso verhält wie der Hund und daraus seinen ganzen N-Bedarf decken kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. **63**. 215—21. 13/11. [29/9.] 1909. Berlin. Physiolog. Inst. Tierärztl. Hochschule u. Erlangen. Medizin. Klinik. Lab.) BRAHM.

Th. J. Migay und **W. W. Sawitsch**, *Die Proportionalität der eiweißlösenden und der milchkoagulierenden Wirkung des Magensaftes des Menschen und des Hundes*

in normalen und pathologischen Fällen. Um in einem neutral reagierenden Medium zu arbeiten, wurde bei den Verss. der Magensaft mit $NaHCO_3$ neutralisiert (Indicator: Lackmoidlsg.), die frische Milch in ausgekochte Probiergläser gegossen, auf 10 Min. in einen Wasserthermostaten gestellt, dann je 0,5—1,0 ccm 10%ig. Lsg. von $CaCl_2$ und gleich darauf gewöhnlich 0,2 ccm neutralisierter Magensaft, meist 5—10-mal verd., hinzugefügt. Aus den angeführten Verss. ist ersichtlich, daß die milchkoagulierende u. eiweißlösende Wrkg. nicht nur parallel sind, sondern sich auch streng proportional zueinander verhalten, mochten es nun Säfte von einem Hunde sein, nach verschiedenen Speisen erhalten, oder Säfte von Menschen mit gesundem oder krankem Magen, oder nacheinander genommene Portionen eines und desselben Menschen. Diese Tatsachen sprechen zugunsten der *Identität des Pepsins und des Chymosins* und geben die Möglichkeit, nach der einen Wrkg. auch die andere zu beurteilen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **63**. 405—12. 20/12. [10/11.] 1909. St. Petersburg. Physiolog. Lab. d. Kais. Militärmediz. Akad.) RONA.

L. Popielski, *Über den Einfluß des Peptons Witte auf die Tätigkeit des isolierten Säugetierherzens.* (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **126**. 483; C. **1909**. II. 300.) Verss. an isolierten Katzenherzen zeigten unter dem Einfluß des Peptons Witte eine Erhöhung u. Beschleunigung der Herzschläge. Wir haben es hier mit einer Ca-Wrkg. zu tun, und das Pepton Witte ist als ein Calciumpeptonat (mit 0,262% CaO) zu betrachten. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **130**. 394—99. 2/12. 1909. Lemberg. Inst. f. exper. Pharmakol.) RONA.

Emile Gautrelet, *Partielle Umwandlung der Nahrungsfette in Mannite durch peptische und pankreatische Verdauung in vitro.* Die polarimetrische Prüfung der in vitro erhaltenen peptischen und pankreatischen Verdauungsprod. fettreicher Brote ergab *B. von linksdrehendem Mannit bei der HCl-Pepsinverdauung, von rechtsdrehendem bei der alkal. Pankreasverdauung.* Dasselbe Resultat ergab die Verdauung von Olivenöl, Rüböl, Butter, Speck, Eigelb, Milch. Die Menge der gebildeten Mannite hängt vom Verteilungszustand des Fettes ab. Die Menge von linksdrehendem Mannit bei der HCl-Pepsinverdauung hängt ab von der Menge vorhandener HCl. Die Fettsubstanzen geben mit Pepsin oder Pankreatin allein, sowie mit HCl oder Alkali allein, keine Mannite. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1150—51. [13/12.* 1909.].) GUGGENHEIM.

Guido Izar, *Über den Einfluß einiger Quecksilberverbindungen auf den Stoffwechsel.* Nach den Unterss. des Vfs. weist die *Einw. auf den Stickstoffumsatz* (bei Hunden) für alle geprüften *Quecksilberverbb.* ($HgCl_2$, Hyrgol, HgCl, Quecksilberthiosulfat, stabilisiertes u. nichtstabilisiertes Hydrosol) denselben Typus auf: alle diese Verbb. steigern den N-Umsatz, indem sie an den der Einführung in die Zirkulation folgenden Tagen eine mehr oder weniger beträchtliche Vermehrung des Harnstickstoffs veranlassen. Der N-Gehalt der Faeces bleibt dagegen fast unverändert. — In der Mehrzahl der Fälle besteht eine absolute u. relative Vermehrung von Harnstoff und Harnsäure. — Um gleich starke Wrkg. zu erreichen, sind größere Dosen von Sublimat, Kalomel, Hyrgol, Mercurithiosulfat als von Hydrosol nötig. Es besteht kein Unterschied in der Wrkg. des nichtstabilisierten und des stabilisierten Kolloids. (Biochem. Ztschr. **22**. 371—93. 30/11. [27/9.] 1909. Pavia. Inst. f. spez. Pathol. innerer Krankheiten der K. Univ.) RONA.

Isaac Levin, D. D. Manson und **P. A. Levene**, *Der Einfluß der Entfernung von Segmenten des Gastrointestinaltraktus auf den Charakter des Proteinstoffwechsels.* Mit Hunden, bei denen Gastroenterostomie (Herst. eines Verbindungsweges

zwischen Magen und Darm) ausgeführt war, stellten Vff. eine Reihe von Stoffwechselunterss. an, um die Funktionen des Magens speziell in bezug auf die Verdaulichkeit von Eiweißkörpern aufzuklären. Es zeigte sich, daß in obiger Weise operierte Hunde bei Eiweißdiät eine höhere N-Ausscheidung zeigten als normale Hunde. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Amer. Journ. Physiol. **25**. 231—53. 1/12. 1909. New-York. Montefiore Hospital. Research Division.) BRAHM.

T. Sato, *Über die Entstehung der Ätherschwefelsäure im Organismus.* Der Vf. untersuchte auf Veranlassung von E. SALKOWSKI, ob sich bei einem Phenoltier durch bestimmte schwefelhaltige Substanzen (z. B. Isäthionsäure, $HOCH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$, Cystin, $HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$, Albumose aus Ovalbumin, Sulfidal u. Schwefelharnstoff) eine Vermehrung der Ätherschwefelsäure herbeiführen läßt über diejenige Menge hinaus, welche das Phenoltier an sich schon ausscheidet. Die Unterss. ergaben, daß *Cystin* und *Sulfidal* (*kolloidaler Schwefel* mit etwa 20% Eiweißkörpern, der in W. kolloidal l. ist) eine absolut gesteigerte Ausscheidung der Ätherschwefelsäure bewirken, während beim *Schwefelharnstoff* eine Steigerung der absoluten Menge nur an einem Tag beobachtet wurde. Die erwähnten beiden Körper rufen, per os eingeführt, im Organismus eine starke Vermehrung sowohl der Sulfatschwefelsäure, als auch der Ätherschwefelsäure hervor, die durch die Nieren nach außen befördert werden. Beide sind fast unschädlich für den Organismus; die Wrkg. dauert noch einige Tage lang nach dem Aussetzen des Mittels. Cystin bewirkte während 12 Tagen eine Mehrausscheidung der Ätherschwefelsäure von 33,97% der Norm und eine maximale Tagessteigerung derselben von 175,84% (für die Gesamtschwefelsäure sind die Zahlen 30,27 und 177,03%). Sulfidal bewirkte in einer Periode des Vers. eine Mehrausscheidung der Ätherschwefelsäure von 10,07% (gegenüber 29,70% Gesamtschwefelsäure) und eine maximale Tagesausscheidung derselben von 134,79%. An den Sulfidaltagen ließ sich die Thioschwefelsäurerk. konstant im Urin nachweisen. Ein nicht geringer Teil des eingespritzten Schwefelharnstoffs geht direkt in den Harn über. — Theoretisch müssen danach Cystin und Sulfidal als Antidote der *Phenolvergiftung* angesehen werden, praktisch kommen sie wegen der quantitativ zu geringen Wrkg. kaum in Betracht. (Ztschr. f. physiol. Ch. **63**. 378—96. 6/12. [27/10.] 1909. Chem. Abt. Pathol. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

Lorande Loss Woodruff und **Herbert Horace Bunzel**, *Die relative Giftigkeit einiger Salze und Säuren gegen Paramecien.* Vff. stellten Verss. über die Giftigkeit der Lsgg. von $AgNO_3$, $HgCl_2$, $CuCl_2$, $FeCl_3$, HCl, H_2SO_4, $PbCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $CdCl_2$, $ZnSO_4$, $MnCl_2$, $SrCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, KCl auf Paramecium an, aus denen hervorgeht, daß ein gewisser Parallelismus zwischen der Giftigkeit der verschiedenen Kationen gegenüber den Paramecien und dem Ionenpotential der benutzten Ionen besteht. (Amer. Journ. Physiol. **25**. 190—94. 1/12. 1909. Woods Holl, Massachusetts. Marine Biolog. Lab.) BRAHM.

Otto Cohnheim, Kreglinger I und **Kreglinger II**, *Beiträge zur Physiologie des Wassers und des Kochsalzes.* Die Hauptresultate der Arbeit sind in folgenden Punkten zusammengefaßt. Eine Vermehrung der Hämoglobinkonzentration beim Menschen läßt sich in 3000 und 4560 m Höhe nicht mit Sicherheit beobachten. Durch stärkere Muskelarbeit tritt eine vorübergehende Verdünnung des Blutes ein. Sehr starke Schweißsekretion führt zu einer Chlorverarmung des Körpers, die in den darauffolgenden Tagen durch starke Chlorretention ausgeglichen wird. Die Chlorverarmung kann zu einer Störung der HCl-Sekretion im Magen führen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **63**. 413—31. 20/12. [30/10.] 1909. Monte Rosa-Lab. Ist. A. MOSSO u. Margherita-Hütte.) RONA.

BIBLIOTEKA GL. A. M. Lublanie

Theodor Frankl, *Über den Antagonismus der Chloride der Erdalkalien und des Kaliums gegenüber dem Adrenalin.* Erdalkalien, am stärksten Chlorbarium, schwächer Chlorcalcium u. Chlormagnesium sind imstande, die sympathicusreizende Wrkg. des *Adrenalins* zu paralysieren. Von den Alkalisalzen wirkt das Chlorkalium in gleichen Sinne, während das NaCl eine solche Hemmung nicht zeigt. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **130**. 346—52. 2/12. 1909. Berlin Lab. des med.-poliklin. Inst. d. Univ.) RONA.

L. Karczag, *Beiträge zur physiologischen Wirkung der Weinsäuren.* Die vier Weinsäuremodifikationen haben nach intravenöser Injektion beim Hunde verschiedene und verschieden starke Wrkgg. auf das Herzhemmungszentrum und auf die vasomotorischen Zentren. Die *d-Weinsäure* ist die physiologisch inaktivste, sie hat auf das Hemmungszentrum eine schwache, kurzdauernde Wrkg. und beeinflußt die Vasomotorenzentren nur ganz unbedeutend; die *l-Weinsäure* erweist sich als die physiologisch aktivste und wirkt stark auf das Hemmungs- und die Vasomotorenzentren; die *Traubensäure* und die *Mesoweinsäure* wirken stärker als die d-Weinsäure, aber schwächer als die l-Weinsäure. Über Wrkg. der Weinsäuren auf das isolierte Herz von Emys europaea. (Ztschr. f. Biologie **53**. 218—31. 31/12. 1909. Neapel. Physiol. Inst. der Kgl. Univ.) RONA.

H. Guillemard, R. Moog und **G. Regnier**, *Über die Entwässerung des Organismus durch die Lunge und Haut und ihre Veränderung mit der Höhe.* Der nach der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1624—27; C. **1909**. II. 845) beschriebenen Methode bestimmte Gewichtsverlust u. der Wasserverlust des Körpers ist im Gebirge (Mont Blanc 4350 m) geringer als in der Tiefe (Paris). Die Hypothese von GRAWITZ, wonach die, auch von den Vff. beobachtete Hyperglobulie in großen Höhen eine bloß scheinbare Vermehrung von Blutkörperchen wäre, verursacht durch die infolge außerordentlicher Entwässerung des Organismus auftretende Konzentration des Blutes, besteht demnach zu Unrecht. Es findet eine wirkliche *Neubildung von Blutkörperchen* statt. — Als Symptom der Bergkrankheit wird eine auffallende Oligurie beobachtet, die einher geht mit der sehr stark erhöhten Ausscheidung unvollständig verbrannter N-haltiger Substanzen. Am Ende der krankhaften Zustände erfolgt vorübergehende Polyurie. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1151—53. [13/12.* 1909.].) GUGGENHEIM.

G. W. Ellis und **J. A. Gardner**, *Der Ursprung und das Schicksal des Cholesterins im tierischen Organismus.* VI. Teil. *Die Ausscheidung des Cholesterins durch die Katze.* Im Anschluß an frühere Unterss. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. **81**. 230—47; C. **1909**. II. 375) teilen Vff. Verss. über den Gehalt der Faeces der Katze an Cholesterin bei verschiedener Ernährung mit. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. **81**. 505—15. 23/11. [14/8.] 1909. London. Univ. South Kensington. Physiol. Lab.) BRAHM.

P. A. Levene und **G. M. Meyer**, *Die Ausscheidung von Gesamtstickstoff, Harnstoff und Ammoniak nach Eingabe von Aminosäuren, Glycylglycin und Glycylglycinanhydrid.* Im Anschluß an frühere Unterss. (Amer. Journ. Physiol. **23**. 324—43; C. **1909**. I. 777) teilen Vff. die Resultate ihrer Fütterungsverss. von Aminosäuren mit. Es wurden sowohl die dl-Formen, als auch die opt.-akt. Formen verfüttert. Nach Eingabe von dl-Alanin wurden 32% d-Alanin unverändert ausgeschieden, der Stickstoff des l-Alanins wird nach 24 Stdn. völlig als Harnstoff ausgeschieden. Nach Fütterung von l-Leucin zeigte sich eine langsamere Ausscheidung, da diese Aminosäure langsamer resorbiert wird. Aller N wird als Harnstoff ausgeschieden.

dl-Phenylalanin wird nur zu 65,8% als Harnstoff geschieden, der Rest wird unverändert als d-Phenylalanin ausgeschieden. dl-Asparaginsäure verhielt sich wie dl-Alanin. Nach Fütterung von Glycylglycin und Glycylglycinanhydrid wurde bei ersterem der Gesamt-N als Harnstoff, bei letzterem das Anhydrid unverändert wieder ausgeschieden. Der Stickstoff von Gelatine wurde völlig als Harnstoff ausgeschieden. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Amer. Journ. Physiol. **25**. 214—29. 1/12. 1909. New-York. ROCKEFELLER Institute for Medical Research.)
BRAHM.

J. **Simon**, *Schnelligkeit der Absorption des Strychnins in Gegenwart von Kolloiden.* Die Kolloide Gummi arabicum, Gelatine, Eialbumin, lösliche Stärke verzögern in kleinen Mengen unbedeutend die peritoneale u. subcutane Absorption des Strychnins. Mit der Quantitätszunahme des Kolloids in der Lsg. (falls dies möglich ist) wird die Verzögerung in der peritonealen und subcutanen Adsorption des Strychnins meßbar und zuweilen bedeutend und scheint im Verhältnis zu der Quantität des Kolloids zu stehen. (Biochem. Ztschr. **22**. 394—402. 30/11. [28/9.] 1909. Parma. Pharmakol. Inst. der Kgl. Univ.) RONA.

G. **Patein** und L. **Roblin**, *Über die Ablagerung von Kollargol im Organismus.* Das intravenös applizierte Kollargol konnte in größerer Menge in der Leber, in geringerer Menge in der Niere nachgewiesen werden. Es scheint eine Aufspeicherung und allmähliche Ausscheidung durch die Niere stattzufinden. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **30**. 481—83. 1/12. 1909.) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. **Müller**, *Über die Brauchbarkeit des Natrium taurocholicum als Zusatz zum Löfflerschen Malachitgrünagar.* Durch Zusatz von Natriumtaurocholat zum erwähnten Nährboden erzielt man eine Begünstigung der Typhusbacillen bei gleichzeitiger Wachstumshemmung aller übrigen im Wasser und Kot sich vorfindenden Begleitbakterien. Dadurch wird die Aussicht auf das Gelingen des kulturellen Typhusnachweises auch bei Ggw. nur schwach wachsender und gegen Malachitgrün sehr empfindlicher Typhuskeime erheblich vergrößert. Dem Natriumtaurocholat gebührt gegenüber der Galle der Vorzug, da es immer vorrätig gehalten, ohne weiteres dem Nährboden zugesetzt werden kann und infolge seiner gleichmäßigen Beschaffenheit auch eine gleichmäßigere Wirksamkeit des Nährbodens verbürgt. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **33**. 443—52. Januar 1910. [Oktober 1909.] Berlin.)
PROSKAUER.

G. **Baudran**, *Künstliche Nährböden, welche die Virulenz des Bacillus Koch vermindern oder erhöhen.* Auf Grund eines früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 657—59; C. **1906**. I. 1281) erbrachten Nachweises von Fe u. Mn in den Tuberkelbacillen kultivierte Vf. den *Bacillus Koch auf eisen-, bezw. manganhaltigem Nährboden* von folgender Zus.: 0,2 g Fe-Glycerophosphat, bezw. 0,2 g Manganphosphat, 5 g Natriummetaphosphat, 2 g Natriumcitrat, 60 g Glycerin, 10 g Albumose Byla, 1000 g W. Der Fe-haltige Nährboden ergab einen sehr abgeschwächten Bacillus, der am Meerschweinchen keine sichtbare Läsion erzeugte. Die im Mn-haltigen Medium kultivierten Bakterien erweisen sich dem Meerschweinchen gegenüber äußerst virulent. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 874—75. [15/11.* 1909].)
GUGGENHEIM.

F. **Hayduck**, *Über das Hefengift in der Hefe.* Vf. konnte die von FERNBACH (Annal. de la Brasserie et de la Distillerie 1909. **12**. 361) beobachtete Anwesenheit eines mit Wasserdämpfen flüchtigen Giftstoffes in der Hefe nicht bestätigen. Er

fand in den von ihm benutzten Bierhefen und Preßhefen keinen für Hefen gleicher Rasse giftigen, mit Wasserdämpfen im Vakuum flüchtigen Bestandteil. Auch konnte Vf. im Gegensatz zu FERNBACH feststellen, daß der Rückstand gegen Hefe seine Giftwrkg. in anscheinend völlig unveränderter Weise behielt. (Wchschr. f. Brauerei **26**. 677. 25/12. 1909.) BRAHM.

Gaston Thevenot, *Ein neues Mittel zum Waschen infizierter Hefe in Amerika.* Statt der sich gut bewährenden Schwefelsäure bringt der Vf. das *Ammoniumpersulfat*, $(NH_4)_2S_2O_8$, zur Reinigung von Hefen in Vorschlag. Dieses Salz löst sich leicht im W. und zers. sich damit unter B. von freier Schwefelsäure, neutralem Ammoniumsulfat und Sauerstoff, so daß zur B. von 1 Gewichtsteil Schwefelsäure rund 2 Gewichtsteile Ammoniumpersulfat erforderlich sind. Die vom Vf. zur Behandlung infizierter Hefen angewandte Lsg. enthielt 0,2% Schwefelsäure, die Bakterien waren dabei vollkommen unterdrückt, die Hefenzellen in keiner Weise geschwächt. Ein Pfund Ammoniumpersulfat reicht zur Reinigung von 75—100 Pfund Betriebshefe. Nachdem die Hefe über Nacht der Einw. des Persulfats überlassen worden ist, wird das W. abgezogen u. die Hefe mit frischem W. nachgewaschen. Das resultierende Ammoniumsulfat ist ein ausgezeichnetes Nährmittel für die Hefe, Spuren davon u. von Schwefelsäure sind absolut unschädlich. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **32**. 461. 7/10. 1909.) BLOCH.

Claudio Fermi, *Wirkung der proteolytischen Enzyme auf die Mikroorganismen und Wirkung der Mikroorganismen auf die Enzyme.* (Arch. d. Farmacol. sperim. **8**. 481—98. — C. **1909**. II. 2027.) GUGGENHEIM.

H. Will und **F. Wieninger**, *Über die Einwirkung von Ozon auf Organismen, welche für den Brauereibetrieb in Betracht kommen.* Vff. unterwarfen Kulturen von untergäriger Bierhefe, Saccharomyces intermedius Hansen, Willia anomala Hansen, Sarcina und Essigbakterien der Einw. von Ozon und konnten nachweisen, daß eine Konzentration von 0,6—0,7 g Ozon in 1 cbm Luft ausreichend ist, die für den Brauereibetrieb schädlichen Organismen bei stärkerer Anhäufung abzutöten. Bei kürzerer Einw. muß die Ozonkonzentration erhöht werden. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **33**. 4—7. 1/1. 13—16. 8/1. 1910. [August 1909.] München. Wissensch. Stat. f. Brauerei.) BRAHM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Zwick und **Weichel**, *Zur Frage des Vorkommens von sogenannten Fleischvergiftungserregern in Pökelfleischwaren.* Die von einigen Forschern aus ihren Fütterungsverss. mit gepökeltem Fleisch unter Vorbehalt abgeleitete Folgerung, daß Bakterien vom Enteritistypus FLÜGGE-GÄRTNER auch in anscheinend normalen Fleischarten, namentlich in ungekochtem Schweine- und Gänsepökelfleisch vorkommen, konnte nicht bestätigt werden. Zum Nachweis von sogenannten Fleischvergiftungserregern ist der Mäusefütterungsvers. nicht geeignet, weil er positive Ergebnisse vortäuschen kann; dies ist namentlich bei der Verfütterung von gepökeltem und geräuchertem Fleisch der Fall. — Im Darm anscheinend gesunder Mäuse kommen nicht selten Enteritisbacillen vor. Unter dem Einfluß schädigender Momente, z. B. einseitiger Fleischfütterung, können diese Bakterien aus dem Darm in das Blut und hiermit auch in die Organe der Brust- u. Bauchhöhle einwandern. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **33**. 250—82. Januar 1910. [Juni 1909.].) PROSKAUER.

Kühl, *Welche Anforderungen sind an das zum Einwickeln von Lebensmitteln dienende Papier zu stellen?* Das zum Umhüllen dienende Papier muß As-frei sein, die Farbe darf keine giftigen Stoffe (z. B. Pikrinsäure) enthalten. Pergamentpapier soll nicht mit Hilfe von Invertzucker geglättet, das Glycerin aber gut entfernt werden. Gebleichtes Papier muß frei von SS. und Sn sein. Pergamentpapiere dürfen kein Zn enthalten. Als Füllmasse sind keine sauren Stoffe zu verwenden. Eine der wichtigsten Forderungen ist die, daß als Einwickelpapier für Nahrungsmittel nur gut geleimtes Papier Verwendung findet. Man prüft die Papiere nach der *Eisenchloridmethode* wie folgt: Man betupft die eine Seite des Papiers mit $FeCl_3$-Lsg., läßt kurze Zeit einwirken und löscht mit Filtrierpapier ab. Darauf wird die andere Seite mit einer Gerbstofflsg. durchfeuchtet. Bei einem schlecht geleimten Papier tritt Schwärzung ein. Durch Verss. mit schlecht und gut geleimtem Papier zeigt Vf. zum Schluß die Bedeutung des Leimens in sanitärer Beziehung. (Pharm. Zentralhalle **50**. 1079—81. 30/12. 1909.) HEIDUSCHKA.

A. Röhrig, *Flüssige Kakaobutter.* Es wird ein Fall beschrieben, bei dem Kakaobutter die Neigung zur B. fl. Ausscheidungen zeigte, es handelte sich um die bekannte Superior Bahia-Marke. Hierbei hatten die einzelnen Fetteile desselben Blockes folgende Beschaffenheit: Refraktion bei 40°, fester Teil 47,2; halbfester Teil 48,4; öliger Teil 51,8. Jodzahl (Mittel) 38,63; 46,42; 56,63. E. 15—16°; 9—10°; 3—4°. F. 31°; 24°; 11°. Säuregrad: 1 g Fett verbraucht 1; 1,45; 2,05 $^1/_{10}$-n.-Lauge Farbe (geschmolzen) hellgelb; hellbraun; dunkelbraun. Diese Verflüssigung der Kakaobutter ist als eine fraktionierte Krystallisation, keineswegs aber als eine chemische Neubildung zu deuten. (Pharm. Zentralhalle **51**. 2—3. 6/1. Leipzig.) HEIDUSCHKA.

A. Manaresi und **M. Tonegutti**, *Über die Zusammensetzung eines Auszugweines und eines gewöhnlichen gekelterten Weines aus Rosinentrauben.* Bei der Unters. zweier Weinproben, die aus weißen Weintrauben als Auszugwein und gewöhnlichem Kelterwein gewonnen waren, erhielten Vff. nachstehende Werte:

	Gewöhnlicher Wein	Auszugwein
D. bei 15°	0,9942	1,0151
Alkohol in Vol.-°/₀₀	169	142
Trockenextrakt	37,76	84,66
Gesamtacidität als Weinsäure	7,639	7,350
Fixe Säuren	5,704	5,730
Flüchtige Säure als Essigsäure	0,774	0,648
Asche	3,168	3,136
Phosphorsäureanhydrid	0,441	0,362
Glycerin	13,264	12,872
Tannin	0,697	0,472
Gesamtstickstoff	0,252	0,182
Eiweißstickstoff	0,0182	0,0140
Ammoniakstickstoff	0,0064	0,0038
Reduzierende Zucker	6,452	54,469
Glucose	3,176	22,316
Lävulose	3,276	32,153
Polarimetrische Ablenkung	—0,273°	—3,62°
Flüchtige Äther	0,2063	0,1668
Nichtflüchtige Äther	—	—
Aldehyde	0,0122	0,0111

Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Staz. sperim. agrar. ital. **42**. 837 bis 854. Bologna. Univ.-Lab. f. landw. Chem. Mai-Juli 1909.) BRAHM.

Eduard Spaeth, *Über bleihaltigen Senf.* Es wurden in verschiedenen Geschäften Senftöpfe gefunden, die mit einem Deckel aus Metall, das fast völlig zerstört war, verschlossen waren. Noch nicht angegriffene Deckel zeigten 93,82 und 93,40% Pb, angegriffene 91,17, 70,05 und selbst nur 58% Pb. Das Metall war in Carbonat und Acetat verwandelt worden; zahlreiche Krystalle davon lagen auf den den Senf bedeckenden Papier- oder Pappscheiben, die selbst meist zerfallen oder brüchig waren, so daß der Senf direkt mit dem Pb-Salz in Berührung kam. Infolgedessen war der Senf in diesen Töpfen in den oberen Schichten stets Pbhaltig; in einem Falle wurden 0,475%, als Pb berechnet, gefunden. Daß derartige Verschlüsse unzulässig sind, ist selbstverständlich, indes bietet das Gesetz, betreffend den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen, vom 25/6. 1887, keine zureichende Handhabe zum Einschreiten gegen diesen Mißbrauch, der demnach bis zu einer Revision des Gesetzes durch polizeiliche Vorschriften unterdrückt werden sollte. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **18**. 650—55. 1/12. [1/10.] 1909. Erlangen. Kgl. Unters.-Amt f. Nahrungs- u. Genußmittel.) RÜHLE.

Hugo Kühl, *Über das Vorkommen von Oidium und Hefe auf Dörrobst.* Aus den Resultaten einer Reihe von Unterss. geht hervor, daß Bakterien nur selten auf Dörrobst sich finden, es herrschen Hefe und Oidium vor. (Pharm. Zentralhalle **50**. 1057—58. 23/12. 1909.) HEIDUSCHKA.

Agrikulturchemie.

Renato Perotti, *Über den biochemischen Kreislauf der Phosphorsäure im Ackerboden.* In Ergänzung des Referates C. **1909**. II. 1818 seien folgende Resultate hier angeführt. In den Böden, in denen sich mikroorganische Prozesse abspielen, kann eine wesentlich von diesen abhängige Löslichmachung der Phosphate eintreten. Auf diese bakteriellen Lösungserscheinungen hat die Ggw. von Kohlenhydraten in den Kulturböden einen bemerkenswerten Einfluß, und zwar ist derjenige der Disaccharate (Rohrzucker) größer als der der Monosaccharate; 2%ig. Lsg. von Rohrzucker erwies sich hinsichtlich der Intensität und Dauer der lösenden Wrkg. als die geeignetste Konzentration. Ebenso hat die N-Quelle einen großen Einfluß. Die NH_3-Salze begünstigen im allgemeinen die Lsg., KNO_3 ist von geringster Wrkg. Unter den NH_3-Salzen hat sich das Sulfat und Chlorid am besten bewährt, ihnen steht das Tartrat weit nach; NH_4NO_3 entfaltet je nach Umständen eine positive oder negative Wrkg., jedoch nur im beschränktem Maße. Die lösende Wrkg. der NH_3-Salze wächst mit ihrer Konzentration, jedoch nicht über einen Gehalt von 1—2%. — Die Carbonate des Ca und Mg beeinträchtigen stark die lösende Tätigkeit der Bakterien. Sind Basen in gel. Zustande anwesend, so tritt ihre schädigende Wrkg. besonders stark hervor. $Al_2(OH)_6$ beeinträchtigt die Lsg. der Phosphate weniger, am wenigsten das $Fe_2(OH)_6$. Die Wrkg. der oligodynamischen Elemente richtet sich nach ihrer Natur und ihrem Lösungszustand; am aktivsten sind die chemischen Elemente mit geringem At.-Gew. in unl. Form.

Es gibt Bakterienarten, welche die Phosphorsäure l. machen, andere, welche sie unl. machen, indem sie selbst dieselben ausnutzen; es treten jedoch auch Bedingungen ein, unter denen die unl. gemachte P_2O_5 wieder in Lsg. gebracht wird. Für die Löslichmachung der P_2O_5 spezifische Bakterienarten existieren nicht; nur die in hohem Grade S. erzeugenden Arten führen reichliche Mengen P_2O_5 in Lsg. über. Viele Bakterienarten können erhebliche lösende Eigenschaften annehmen, wenn durch eine Änderung in der Zus. des Nährmediums die Bedingungen gegeben sind, daß die unmittelbaren Ursachen der Erscheinung sich verwirklichen.

Unmittelbare Ursachen der bei der Löslichmachung der Phosphate in bakteriellen Kulturen auftretenden Erscheinungen sind: Die Erzeugung von SS., die sekundären Rkk. der Lsg., die Erzeugung l., phosphorhaltiger, organischer Substanzen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **25**. 409—19. 22/12. 1909. Rom. Landw.-bakteriol. Lab.) PROSKAUER.

T. Takeuchi, *Über die Blatternte bei Polygonum Tinctorium bei reichlicher Stickstoffdüngung.* Die Verss. des Vfs. ergaben, daß eine vermehrte Stickstoffdüngung in Form von Kopfdüngung mit Chilesalpeter sehr günstig auf den Blattertrag wirkt u. einen Mehrertrag an Blättern von 52—62 % ergibt. Die *Schwefelkohlenstoffbehandlung* wirkt mehr auf Stengel- als auf Blattbildung. (Journ. Coll. Agric. Tokyo **1**. 189—92. 29/6. 1909.) BLOCH.

J. N. Sirker, *Über die Anwendung von Schwefelkohlenstoff in der Maulbeerkultur.* Die Resultate des Vfs. sind, daß der Zusatz von CS_2 zum Volldünger die Ausbeute an Maulbeerblättern um 44 % steigert, während bei Topfverss. eine Extradose von N in Form von Natriumnitrat von nur geringem Nutzen war. (Journ. Coll. of Agric. Tokyo **1**. 185—88. 29/6. 1909. Calcutta.) BLOCH.

K. Asō, *Ist Kaliumsulfat physiologisch sauer?* Topfverss. mit Hafer auf Sand ergaben, daß es vorteilhafter ist, alkal. Substanzen zugleich mit K_2SO_4 zu verwenden, als saure. Bei Reis zeigt sich eine Verminderung der Ernte bei Anwendung von saurem Dünger, dagegen eine starke Düngewrkg. von K_2SO_4 bei Anwendung im neutralen Zustand. Die physiologische Acidität des K_2SO_4 scheint sehr viel weniger ausgesprochen als die von Ammoniumsulfat. K_2SO_4 wirkt als neutraler oder schwach saurer Dünger. (Journ. Coll. Agric. Tokyo **1**. 223—26. 29/6. 1909.) BLOCH.

Philippe Malvezin, *Über ein neues Kupfersalz und seine Anwendung bei der Behandlung kryptogamer Krankheiten des Weinstocks und der Pflanzen im allgemeinen.* Der Vf. hat versucht, bei der Behandlung kryptogamer Krankheiten des Weinstocks das Kupfersulfat durch Kupferformiat zu ersetzen. In Gemeinschaft mit **R. Saunier** erhielt er eine für diese Zwecke geeignete Verb. im *Kupfersalz des Dimethanaldisulfits*, $HO \cdot CH_2 \cdot SO_3 \cdot Cu \cdot SO_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. Zur Darst. läßt man durch Formaldehyd des Handels (40 %), welcher Kupferhydroxyd oder Kupferhydrocarbonat enthält, einen Strom von SO_2-Gas streichen, wobei man eine dunkelblaue, sirupartige Fl. erhält, welche trotz des reduzierenden Milieus alle Rkk. der Cupriverbb. gibt. Die Fl. enthält 150 g Cu im Liter, ihre D. ist 1,677. Die Vorteile dieser Verb. sind ihre große Ökonomie (etwa 20 Fr. pro ha), das Überflüssigmachen des Schwefelns, da sie selbst schweflige S. enthält, die Abwesenheit von undurchsichtigen Verbb. wie schwefelsaurer Kalk, welche die Chlorophyllfunktion schädigen, endlich die einfache Behandlung, welche nur in der Verdünnung mit W. vor der Anwendung besteht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 1096—98. 5/12. [26/10.] 1909. Lab. de l'usine oenophile, Lyon.) BLOCH.

J. Pardeller, *Futterkalk.* Unter Futterkalk, dessen Fabrikation und Anwendung noch großer Verbreitung fähig ist, versteht man eigentlich den *dreibasisch phosphorsauren Kalk* der Formel $Ca_3(PO_4)_2$. Er erscheint im Handel a) in der reinsten Form als präcipitierter phosphorsaurer Kalk, b) als naturell präpariertes Prod. als feingemahlene Knochenasche, die neben Calciumphosphat noch kohlensauren Kalk, phosphorsaures Magnesium u. etwas Fluorcalcium enthält, und c) als gewöhnliches entleimtes Knochenmehl, das sich für Futterzwecke wenig eignet und außer den mineralischen Verunreinigungen noch Glutin- oder Leimreste und dergl.

enthält. Vf. beschreibt eingehend die Fabrikation des präcipitierten Kalkes, dessen Herst. zweckmäßig mit der Leimfabrikation zu verbinden ist. Der naturell präparierte Futterkalk ist völlig weiß gebrannte, feingemahlene Knochenasche. Zu ihrer Herst. dienen völlig geruchfreie Knochen, da Knochen, deren Glutinsubstanz bereits in Zers. begriffen ist, beim Weißbrennen Sulfide des Calciums u. Magnesiums bilden, die im Tiermagen H_2S entwickeln. Man beschickt den geeigneten Ofen (vergleiche W. FRIEDBERG, Die Verwertung der Knochen auf chemischem Wege) mit den ausgelesenen gut getrockneten Knochen, die mit Bzn., PAe. etc. entfettet, aber nicht gedämpft oder ausgekocht sein sollen. In letzterem Falle muß man mit den Knochen noch eine entsprechende Menge nußgroßer Holzkohlenstücke einschichten. Die weißgebrannte u. erkaltete Knochenasche wird dann noch möglichst fein gemahlen. (Seifensieder-Ztg. **36**. 1413—14. 24/11. 1447—48. 1/12. 1505. 8/12. 1529—30. 15/12. u. 1557—58. 22/12. 1909.) ROTH-Cöthen.

G. Fascetti und **N. Fotticchia**, *Weintrauben als Futtermittel für Milchkühe. (Experimentelle Studie.)* Vff. berichten über ausgedehnte Verss. an Milchkühen, die mit Weintrauben gefüttert wurden, durch die festgestellt werden konnte, daß das Allgemeinbefinden der Tiere durch diese Fütterung nicht leidet, vielmehr eine Gewichtszunahme stattfand. Bei Beginn der neuen Fütterungsperiode wurde ein deutliches Ansteigen der Milchproduktion beobachtet, die langsam wieder abfiel. Die Milch zeigte eine Erhöhung der Aschenbestandteile und eine Verringerung des Fettgehaltes, besonders im Anfangsstadium der Fütterungsverss. Die Haltbarkeit der Milch blieb unverändert. (Staz. sperim. agrar. ital. **42**. 909—64.) BRAHM.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Ungemach, *Über den Tetraedrit von Saint-Sylvestre (Urbeis, Elsaß).* Der krystallographischen Beschreibung neuerer Funde ist ein Verzeichnis der am *Fahlerz* gefundenen Formen beigegeben. (Bull. Soc. franç. Minéral. **32**. 368—81. Aug. 1909.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Ein neuer Fall von Kupferglanzbildung auf römischen, in Thermalwässern gefundenen Münzen.* Beim Fassen einer aus Granit entspringenden Thermalquelle in Grisy-en-Saint-Symphorien-de-Marmagne (Saône-et-Loire) wurden in einer Sandschicht römische Münzen gefunden, die vollständig in schwarzen, erdigen, auf dem Bruch stellenweise glänzenden, spaltbaren und alsdann sehr krystallinen Kupferglanz umgewandelt waren. 70 cm tiefer lag eine neolithische Kulturschicht. (Bull. Soc. franç. Minéral. **32**. 333—35. Aug. 1909.) ETZOLD.

Charles Moureu und **A. Lepape**, *Über die Gase der Thermalquellen: Gegenwart von Krypton und Xenon.* Vff. haben in den Gasen sämtlicher von ihnen untersuchten 26 Quellen Krypton und Xenon nachgewiesen. Von diesen 26 Gasproben enthielten 18 überhaupt keinen O, 4 der übrigen nur 0,2%, so daß die Möglichkeit, daß die beiden seltenen Gase aus der Atmosphäre stammen könnten, ausgeschlossen ist. Zur Abscheidung des Kryptons u. Xenons benutzten Vff. die von DEWAR entdeckte Eigenschaft der Holzkohle, die Gase, je nach ihrer Natur u. der Temp., in sehr ungleicher Weise zu absorbieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1171—74. [13/12.* 1909.].) DÜSTERBEHN.

Th. Wulf, *Über den Ursprung der in der Atmosphäre vorhandenen γ-Strahlung.* Der Vf. hat früher (z. B. Physikal. Ztschr. **10**. 152; C. **1909**. I. 1112) die Absorption der äußeren Strahlung in Prozenten angegeben; das ist weniger praktisch,

die Resultate sind mit denen anderer Forscher weniger vergleichbar, als wenn man direkt die Verminderung der Ionenzahl angibt. Doch ergibt sich nach Anbringung aller Korrekturen die von KURZ (S. 301) berechnete Zahl von 10 Ionen pro ccm und Sekunde. Der Vf. arbeitet mit mehreren Instrumenten nebeneinander u. kann den App. auch vollständig in W. eintauchen, zu welchem Zwecke er luft- und wasserdicht in einen Kasten aus Eisenblech mit Glasfenstern u. beweglicher Ladevorrichtung eingebaut und verlötet ist. Der Eisenkasten verringert den Einfluß von Temperaturschwankungen und hält die β-Strahlen vollständiger ab als die früheren Typen.

Das Material der Gebäudewände ist, wie eingehende Verss. zeigen, von großem Einfluß; so findet der Vf. in einem aus vulkanischem Tuff aufgeführtem Gebäude (Abtei Maria Laach bei Andernach) 13,7 Ionen pro ccm und Sekunde mehr als im Freien, in einem alten Kastell aus Ziegelsteinen aber gar keinen Unterschied zwischen der Strahlung im Zimmer und im Freien. — Verss. in den schon früher untersuchten Kreidehöhlen bei Valkenburg (Holland-Limburg) ergeben, daß in der Höhlenluft RaC enthalten ist, welches γ-Strahlen aussendet. Die Verss. werden in belgischen Höhlen und Bergwerken wiederholt. Die Gesteine der Kohlenbergwerke senden γ-Strahlen aus, die etwa halb so stark sind als die der obersten Erdschicht. Der Laacher See und die Maas haben schwach aktives W. Da in einer Barytgrube nur wenig Strahlung gefunden wird, muß sich dieser Baryt aus einer äußerst Ra-armen Lsg. niedergeschlagen haben.

Die γ-Strahlen kommen jedenfalls aus dem Erdboden, da geringe Ortsunterschiede eine große Verschiedenheit der Strahlung aufweisen. Schon die geringste Wasserfläche schwächt die Strahlung merklich. Verss. mit eingegrabenen App. zeigen stets, daß die Hauptmasse der γ-Strahlen nicht von der allerobersten Erdnarbe, sondern von etwas tieferen Erdschichten ausgehen. Der Vf. füllt Erde aus ca. 1 m Tiefe in einen großen Betonzylinder, dessen dicke Wände inaktiv sind und auch die äußere Strahlung abschirmen, so daß die Erde dem Einfluß der Bodenatmung entzogen ist. Verss. in dem leeren Zylinder und in dem mit Erde (u. dem App.) beschickten zeigen tatsächlich, daß weitaus der größte Teil der Strahlung der eingefüllten Erde selbst entstammt. Dabei folgen die (an sich geringen) Schwankungen der beobachteten Strahlung auch bei diesem Vers. im kleinsten Maßstabe genau den Luftdruckschwankungen. Die Schwankungen von Luftdruck und Temp. reichen hin, um die beobachteten Schwankungen der γ-Strahlung zu erklären.

Eine aus der Atmosphäre stammende γ-Strahlung ist bei den Beobachtungen des Vf. jedenfalls so klein, daß sie die Fehlergrenze streift. (Physikal. Ztschr. **10**. 997—1003. 15/12. [Nov.] 1909. Valkenburg-Holland. Phys. Inst. d. Ignat. Coll.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Analytische Chemie.

C. Alberto Garcia, *Über die Bestimmung des festen Rückstandes in biologischen und pathologischen Flüssigkeiten in der Bromatologie, Toxikologie etc.* In Laboratorien, denen der App. von D'ARSONVAL u. BORDAS (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 567; C. **1907**. I. 81) nicht zur Verfügung steht, führt man das Eindampfen zur *Best. des Rückstandes* von Lsgg. am besten unter einer evakuierten Glasglocke aus, unter welcher sich auch geeignete Mittel zur Absorption der Dämpfe befinden, und deren Raum durch Glühlampen auf ca. 40° erwärmt wird. Zum Schutze vor äußeren Temperatureinflüssen wird die Glocke doppelwandig hergestellt; der Raum zwischen den Wänden ist evakuiert. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 441—53. November 1909. Lima. Hygien. Inst.) FRANZ.

Georg Gregor, *Über das Chromosaccharometer „Rapid“.* Das Prinzip des App. ist die colorimetrische Verwertung der MOOREschen Probe. Zur Kontrolle der mit diesem App. erhaltenen Analysenresultate wurde das LOHNSTEINsche Präzisionsgärungssaccharometer benutzt. Aus diesen Verss. ergibt sich, daß die Fehlergrenze des Rapid weit mehr beträgt, als angegeben wird, und daß daher dieses Saccharometer wohl nur für den Arzt bestimmt ist, um denselben während der Ordination über die beiläufige Höhe des Zuckergehaltes im Harne zu orientieren; für den Harnanalytiker ist dessen Verwendung nicht in Betracht zu ziehen. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **47**. 581—82. 18/12. 1909. Czernowitz. Chem.-techn. Lab.) HEIDUSCHKA.

K. Leo, *Ein neues Zersetzungsgefäß zur Bestimmung der Stickstoffverbindungen in Schwefelsäure.* Die Best. des Gesamtgehaltes an Stickstoffverbb. in der Schwefelsäure geschieht nach LUNGE durch Schütteln der S. mit Hg, wodurch sämtliche Stickstoffverbb. in gasförmiges NO übergeführt werden, dessen Volumen alsdann gemessen wird. Statt zu schütteln spritzt der Vf. das Hg mittels eines Druckgefäßes springbrunnenartig durch die Schwefelsäure hindurch. — Bezüglich der Beschreibung und der Zeichnung des App. (zu beziehen von ROBERT MÜLLER, Glasbläserei, Essen a. R.) sowie des Untersuchungsganges sei auf das Original verwiesen. (Chem.-Ztg. **33**. 1218—20. 18/11. 1909.) BLOCH.

M. Pleissner, *Handlicher, tragbarer Apparat zur Messung des elektrischen Leitvermögens von Wässern, Abwässern und Salzlösungen an Ort und Stelle.* Die Anwendungsmöglichkeit des App. (vgl. auch SPITTA, PLEISSNER, Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **28**. 444; **30**. 463. 483; C. **1908**. II. 94; **1909**. II. 61. 62) kann sich sowohl auf die Prüfung der Gleichmäßigkeit der in der chem. Industrie hergestellten Salzlsgg. erstrecken, als auch auf die öftere Kontrolle der Konzentration des Kesselwassers; denn nicht nur die eigentlichen Kesselsteinbildner, Ca- u. Mg-Salze, bringen Gefahren für die Kessel, sondern auch die Chloride und Sulfate der Alkalien, welche bei Überschreitung einer gewissen Konzentrationsgrenze Korrosionen der Kesselwandungen hervorrufen können. Endlich lassen sich auch Normallsgg. für Zwecke der chemischen Analyse durch Messung ihres Leitvermögens rasch auf ihre unveränderte Zus. prüfen. Die ganze Apparatur ist in einem Kasten so vereint, daß sie vor den Witterungseinflüssen geschützt ist; das Induktorium und die Brücke sind unempfindlich gegen Stoß und Nässe gemacht worden. Die Best. geschieht nach der von F. KOHLRAUSCH angegebenen Methode mit Wechselstrom, WHEATSTONEscher Brücke und Telephon. Der Primärstrom wird zwei kleinen Trockenelementen entnommen und durch einen Differentialunterbrecher geleitet. Durch eine räumlich davon getrennte Induktionsspule wird der Sekundärstrom erzeugt. Der App. besteht aus dem Differentialsummer oder -unterbrecher: 2 Spulen mit ungleichen Widerständen, die so geschaltet u. räumlich angeordnet sind, daß ein Anker abwechselnd angezogen und abgestoßen wird. Der neue Unterbrecher hat den Vorteil, daß er mit Strömen verschiedener Spannung gleich gut und auch zu jeder Zeit sicher anspricht, da er mit Arbeitskontakt und nicht mit Ruhekontakt arbeitet. Als Widerstandsgefäß dient die schon früher beschriebene Tauchelektrode (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **28**. 444; C. **1908**. II. 94), als Vergleichswiderstand zwei bifilar gewickelte Drahtspulen von 10 und 100 Ohm Widerstand. Der App. ist von der Firma BOSSE & Co., Berlin, Wienerstraße, gebaut und zu beziehen. (Wasser u. Abwasser **2**. 249—56. 22/1. Berlin. Hygien. Lab. d. Kaiserl. Gesundheitsamtes.) PROSKAUER.

Robert Hilgermann, *Der Wert des Bacillus-coli-Befundes zur Beurteilung der Reinheit eines Wassers. Der Wert der Eijkmanschen Gärungsprobe.* Aus dem Warmblüterorganismus stammende Colibacillen werden in reinem W. nicht gefunden.

Von im W. aufgefundenen Colibacillen muß Gärungsvermögen bei 46° gefordert werden, wenn sie als echte Colibacillen, d. h. aus dem Warmblüterorganismus stammende angesehen werden sollen. Die Ggw. echter Colibacillen beweist, daß verunreinigende Zuflüsse in das W. gelangt sind. Angehörige der Coligruppe werden auch in einwandfreiem W. gefunden; da sie aber nicht Gärung bei 46° geben, so ist ihr Vorhandensein für die Beurteilung eines W. ohne jede Bedeutung. Die *Eijkmansche Probe* (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **37**. 742; C. **1905**. I. 466) ist ein guter Indicator zum Nachweis von Colibacillen oder fäkalen Verunreinigungen. Bei negativer EIJKMANscher Gärungsprobe ist die „*sekundäre Eijkmansche*" Probe oder ein Anreicherungsverf. zu verwenden. Bedingung für die Unters. ist die einwandfreie Entnahme der auf Colibacillen zu untersuchenden Wasserproben an Ort u. Stelle durch den Untersucher selbst.

Die *Unters. eines W. auf Bacter. coli* gestaltet sich wie folgt: Ansetzung der EIJKMANschen Probe, bei negativem Ausfall werden 300 ccm W. mit der gleichen Menge neutraler Nährbouillon gemischt und 24 Stunden bei 37° angereichert. Von der Anreicherungsflüssigkeit werden mehrere Ösen auf Milchzuckeragarlackmusnährboden (DRIGALSKI-CONRADI) übertragen, außerdem wird damit nochmals die EIJKMANsche Probe („sekundärer EIJKMAN") angesetzt und von diesem ebenfalls auf Drigalski-Conradiplatten übergeimpft. Die Coliverdächtigen Kolonien werden mittels der zur Identifizierung dienenden bekannten Verfahren auf ihre Echtheit geprüft. (Klin. Jahrbuch **22**. 315—38. Januar. Coblenz. Kgl. Mediz.-Unters.-Amt.)
PROSKAUER.

F. B. Porter, *Über das Messen von roher Schwefelsäure.* Um den sehr erheblichen Einfluß der Temp. auf das Volumen der rohen Schwefelsäure, hauptsächlich der für künstliche Düngemittel verbrauchten, auszuschalten, ist eine Tabelle ausgearbeitet worden, welche die Anzahl Pfund fünfziger S. (50° Bé.) in 1 Kubikfuß für je $^1/_{10}$° Bé. und für je 10° angibt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 479. Juli 1909. Chem. Lab. Swift Fertil. Works Atlanta, Georgia.) BLOCH.

Alec Duncan Mitchell und **Clarence Smith**, *Volumetrische Bestimmung der Sulfate.* Man löst eine passende Menge des Sulfats in W. oder reiner HCl, wenn nötig in verd. HNO_3, fügt einen geringen Überschuß von $^2/_5$-n. $BaCl_2$-Lsg. zu, kocht, macht mit NH_3 neutral, fügt Na-Acetat, Essigsäure und einen geringen Überschuß von $^1/_{10}$-n. Ammoniumdichromatlsg. zu, füllt auf 100 ccm auf, läßt den Nd. sich absetzen, titriert 25 ccm der klaren, überstehenden Fl. mit $^1/_{20}$-n. Ferroammoniumsulfatlsg. unter Anwendung von Ferricyankalium als Indicator und nimmt das erste Erscheinen einer grünen Farbe als Endpunkt. — Fügt man $(NH_4)_2Cr_2O_7$ zu einer Lsg. von $BaCl_2$, so bleibt ein bestimmter Betrag an $BaCrO_4$ in Lsg. wegen der B. von freier Mineralsäure. Dieses wird vermieden durch den Zusatz von überschüssigem Na-Acetat, wodurch die Lösung neutral oder essigsauer wird. Das $(NH_4)_2Cr_2O_7$ ist wegen der größeren Löslichkeit dem $K_2Cr_2O_7$ vorzuziehen. — Der Vf. prüfte in dieser Weise H_2SO_4, Na_2SO_4, K_2SO_4, $ZnSO_4$, $MgSO_4$ u. $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Bei K_2SO_4 trat beträchtliche (bis zu 2%) Adsorption ein, die minimisiert wurde durch mehrstündiges Auskochen des Nd. mit ein wenig verd. HCl (vgl. SACHER, Chem.-Ztg. **33**. 941; C. **1909**. II. 1693) u. Neutralisieren mit NH_3; eine geringe Adsorption findet auch bei den Doppelsulfaten statt. — Die Methode ist weiter Anwendung fähig, da die meisten Chromate in Essigsäure l. sind; bei einigen, welche mit Ferricyankalium eine Färbung geben (z. B. Cu), wird der Endpunkt etwas verdunkelt. — $(NH_4)_2Cr_2O_7$, welches $^1/_{10}$-n. ist bezüglich seiner Oxydationswrkg., ist nur $^1/_{30}$-n. bezüglich seiner fällenden Wrkg. — Durch Anwendung von $Ba(OH)_2$ wird die Adsorption nicht vermindert. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 2198—2201. Dezember 1909. East London College.) BLOCH.

L. Marino, *Volumetrische Bestimmung der selenigen Säure mittels Permanganat in alkalischer Lösung.* Eine Lsg. von seleniger S. gibt, mit NaOH versetzt, mit $KMnO_4$ beim geringsten Überschuß von Alkali von Anfang an eine grüne oder auch gelbrote Färbung, worauf sich hydratisches MnO_2 abscheidet:

$$2KMnO_4 + 3SeO_2 = K_2O + 2MnO_2 + 3SeO_3.$$

Zur Ausführung der Analyse braucht man folgende Lsgg.: a) eine alkal. Lsg. $^1/_5$-n. $KMnO_4$-Lsg., die man so darstellt, daß man 6 g $KMnO_4$ in etwa 800 ccm W. löst und nach Zusatz von 40 g K_2CO_3 u. 0,4 g KOH auf 1 l verd. Der Titer der Lsg. wurde mit $^1/_5$-n. Oxalsäure genau gestellt. b) $^1/_5$-n. Oxalsäurelsg., bereitet aus 12,6 g kryst. Oxalsäure, $C_2O_4H_2$, $2H_2O$ in W. unter Zusatz von 36 g mit dem dreifachen Volumen W. verd. H_2SO_4.

Zur Best. fügt man zur wss. Lage der selenigen S. einige Tropfen NaOH bis zur alkal. Rk., läßt unter Umrühren $KMnO_4$ zutropfen bis zur Gelbrotfärbung der Fl., kocht die alkal. Fl., gibt weiter $KMnO_4$ hinzu, bis eine starke violette Färbung 4—5 Minuten bestehen bleibt, läßt etwas abkühlen, säuert mit verd. H_2SO_4 (1 : 3) an, fügt aus einer Bürette einen kleinen Überschuß von Oxalsäure zu, bis sich alles Dioxyd gel. hat, und bestimmt in der auf 80—90° abgekühlten Fl. schließlich die überschüssige Oxalsäure mit $KMnO_4$. Die Ggw. von l. Phosphaten, Silicaten und Boraten ist ohne Einfluß; bei Ggw. von Chloriden erhält man aber wegen der leichten Verflüchtigung des Selenchlorids etwas zu niedrige Werte (bis zu 1%). Bei Ggw. von Nitraten dampft man in einer Porzellanschale die ganz schwach alkal. Selenlsg. auf ein kleines Volumen ein, fügt zu der abgekühlten Lsg. einen kleinen Überschuß einer konz. $ZnSO_4$-Lsg. dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein, nimmt mit W. und verd. H_2SO_4 (1 : 3) auf, dampft wiederum ein und wiederholt diese Operation noch einmal. Schließlich nimmt man den Rückstand mit W. auf, neutralisiert die Lsg. in einem Becherglase von 400—450 ccm Inhalt mit chlorfreier Soda, fügt $KMnO_4$ hinzu und verfährt, wie oben angegeben. Unl. Selenite werden in einem Becherglase mit einigen ccm 15%ig. Na_2CO_3 zum Kochen erhitzt und mit $KMnO_4$ titriert. Falls sich unl. $BaSO_4$ oder $PbSO_4$ bilden sollte, muß man mit einem stärkeren Überschuß an Oxalsäure kochen, da manchmal das Dioxyd mechanisch eingeschlossen wird. (Ztschr. f. anorg. Ch. **65**. 32—37. 4/12. [5/10.] 1909. Florenz. Allgem. Chem. Lab. des R. Ist. di Studii Superiori.) ROTH-Cöthen.

L. Vuaflart, *Über die Bestimmung der mineralischen Bestandteile in den Pflanzen.* In dieser Entgegnung an PELLET (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. **26**. 1145; C. **1909**. II. 1163) weist Vf. darauf hin, daß die *Best. des Phosphors in Pflanzen* auf nassem Wege deshalb zu bevorzugen ist, weil man nur bei großer Erfahrung die verschiedenen Fehlerquellen, die dem Veraschungsverfahren anhaften, wird vermeiden können. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 454 bis 456. Nov. 1909.) FRANZ.

C. Paal und **Wilhelm Hartmann**, *Die gasvolumetrische Bestimmung des Wasserstoffs durch katalytische Absorption.* Da es bei der Analyse von Gasgemischen an einem fl. Absorptionsmittel für H_2 fehlt, haben Vff. versucht, das nach PAAL und AMBERGER mit *protalbinsaurem Natrium* als Schutzkolloid dargestellte *kolloidale Palladium* hierfür zu verwenden. Dieses Präparat ist im trocknen Zustande befähigt, 300—400 Vol. des übergeleiteten H_2 aufzunehmen. In noch höherem Grade kommt diese Eigenschaft dem fl. Palladiumsol zu (PAAL, GERUM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 808; C. **1908**. I. 1525), das 1000—3000 Vol. adsorbiert. Eine Lsg. des Pd-Sols würde demnach als fl. Absorptionsmittel geeignet sein, wenn nicht nach jedem Vers. das entstandene Palladiumwasserstoffsol durch O_2

oder Luft wieder reoxydiert werden müßte. In vielen Verss. (vgl. z. B. PAAL, HARTMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3930; C. **1909**. II. 1807) hat sich nun aber das fl. Palladiumsol als sehr wirksamer Wasserstoffüberträger erwiesen; mittels kleiner Pd-Mengen läßt sich die katalytische Reduktion der verschiedensten organischen Verbb. ausführen. Gibt man zu dem fl. Pd-Sol eine leicht reduzierbare Substanz, so wird das H_2-Gas von Pd aufgenommen und sofort auf den reduktionsfähigen Körper übertragen, und swar so lange, wie noch H_2 u. reduzierbare Substanz vorhanden sind.

Ein solches Gemisch stellt demnach ein Absorptionsmittel für Wasserstoff dar. Da die Nitrogruppe besonders leicht und rasch reduziert wird, so verwendete man *Pikrinsäure*, die große Mengen H_2 zur vollständigen Reduktion verbraucht: $C_6H_2(NO_2)_3OH + 18H = C_6H_2(NH_2)_3OH + 6H_2O$. Außerdem bietet sie den Verteil, ein in W. u. daher auch in Pd-Hydrosol relativ ll. Na-Salz zu bilden. Die Reduktion zu *2,4,6-Triaminophenol* erfolgt rasch und verlangsamt sich erst, wenn mehr als $^3/_4$ der theoretischen Menge des Gases verbraucht sind. Bei Anwendung eines Überschusses von Pikrat wird der H_2 rasch und quantitativ absorbiert. — H_2 und Äthylen liefern in Ggw. des Pd-Sols Äthan, ebenso Acetylen. H_2 und CO wirken dagegen nicht aufeinander ein. Handelt es sich demnach um die Analyse eines Gemisches von H_2, O_2, CO, CO_2, N_2, ungesättigten u. gesättigten KW-stoffen, so absorbiert man in üblicher Weise der Reihe nach CO_2, ungesättigte KW-stoffe u. O_2; hierauf kann man den H_2 mittels des Natriumpikrat-Palladiumsol-Gemisches bestimmen. Da H_2S, Phosphor- und Arsenwasserstoff auf kolloidales Pd als Katalysatorgifte wirken, so sind diese Gase vor der Absorption des H_2 ebenfalls zu entfernen.

Zur Überführung von 1 g Pikrinsäure in Triaminophenol sind 873,8 ccm H_2 erforderlich. — Um den Verlauf der Reduktion in Ggw. von überschüssigem H_2 kennen zu lernen, füllte man das Schüttelrohr (l. c.) und die damit verbundene Gasbürette mit H_2, saugte eine Lsg. (12 ccm) von 0,22 g Na-Pikrat und 0,049 g eines 61,33%ig. Pd-Präparats ein u. schüttelte. Der zeitliche Verlauf zweier derartiger Verss. ist im Original durch eine graphische Darst. veranschaulicht. 157 ccm Gas waren nach 33, bezw. 43 Min. absorbiert. Wie aus den Kurven ersichtlich ist, verlangsamt sich die H_2-Aufnahme gegen Ende der Verss. sehr beträchtlich; vollständig beendet ist sie erst nach einigen Stunden. Die intensiv gelbbraun gefärbte Rk.-Fl. gab beim Stehen an der Luft die für 2,4,6-Triaminophenol charakteristische Blaufärbung. — Zwecks Feststellung der Zeit, in welcher ein gemessenes Vol. H_2 durch überschüssiges Na-Pikrat + Pd-Hydrosol quantitativ absorbiert wird, arbeitete man in Gasbüretten, die Quecksilber als Sperrfl. enthielten. Schon während des Einsaugens der Fl. begann die Absorption; die Bürette wurde in annähernd horizontale Lage gebracht, mit der Hand geschüttelt und von Zeit zu Zeit die Abnahme des Gasvolumens abgelesen. Bei Verwendung von 0,274 g Na-Pikrat und 0,06 g Pd waren 40,5 ccm H_2 nach 21 Min absorbiert.

Gasvolumetrische Best. des Wasserstoffs. Als Absorptionsgefäß diente eine einfache Gaspipette in etwas modifizierter Form (im Original abgebildet), die in üblicher Weise an einem Holzgestell befestigt war. Man arbeitete mit 2 Absorptionsflüssigkeiten, deren eine ein altes, selbst dargestelltes Palladiumpräparat enthielt (Lsg. A); für die andere verwendete man ein Palladiumsol, das von der Firma KALLE & Co., Biebrich a. Rh., geliefert war (Lsg. B). Letzteres zeigte eine ganz hervorragende Wirksamkeit u. war dem eigenen Präparat erheblich überlegen. — Die Ausführung der Analysen geschah in der für die Best. von Gasen mittels Absorption üblichen Weise. Als Sperrfl. in den zum Messen der Gase verwendeten Gasbüretten diente Hg, auf dem sich etwas W. befand. — Zur Bereitung der Absorptionsfl. löste man 2,74 g Natriumpikrat und 2,2155 g eines

67,36%ig. Palladiumpräparats (= 1,5 g Pd) in W. u. verd. auf 125 ccm. Mit Lsg. A wurden innerhalb 8 Monaten, mit B innerhalb 3 Monaten von Zeit zu Zeit Absorptionsverss. ausgeführt. Zur Beschleunigung der Absorption wurden die Pipetten zeitweilig schwach geschüttelt. Eine vollständige Absorption konnte nie beobachtet werden, weil es nicht gelang, im KIPPschen App. ganz reinen H_2 herzustellen.

Als beendigt sah man die Absorption an, wenn zwei nach 5—15 Min. vorgenommene Ablesungen Volumkonstanz ergaben. Während der Zeit der Nichtbenutzung wurden die Lsgg. in den Pipetten verschlossen im Dunkeln aufbewahrt. — Sämtliche Versuchsergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. Mit dem KALLEschen Präparat erzielte man um mehr als ein Drittel kürzere Absorptionszeiten als mit dem anderen Pd-Sol, für 20 ccm H_2 waren ca. 10 Min. erforderlich. In beiden Versuchsreihen macht sich mit der Zeit eine Abschwächung der katalytischen Wrkg. bemerkbar. — Knallgas wird durch fl. Palladiumhydrosol in W. übergeführt. Bei Verwendung der Na-Pikrat enthaltenden Reduktionsfl. erfolgte die Absorption nur sehr langsam; das nicht absorbierte Gas hatte noch die gleiche Zus. wie vorher. Daraus ergibt sich, daß die Absorptionsfl. das Knallgas zu W. katalysiert, und das Pikrat nicht mit in Rk. tritt. Erwiesen wird dies auch dadurch, daß die schon längere Zeit in Benutzung befindliche Fl. reinen Sauerstoff nicht absorbiert. Der vom Pd absorbierte H_2 reagiert ausschließlich mit dem O_2, nicht aber mit dem Pikrat.

Wasserstoffbest. in Gasgemischen. Für die Analyse von Knallgas muß man dementsprechend zuerst den O_2 absorbieren, dann erst mit Natriumpikrat-Pd-Sol den H_2. — Bei Gemischen von H_2 und N_2 bleibt der N_2 unabsorbiert zurück. Vorher muß in üblicher Weise die Absorptionsfl. durch Schütteln mit dem zurückbleibenden Gase mit diesem gesättigt werden. Zur vollständigen Absorption beanspruchte Lsg. B 15—20 Min. — Bei Gemischen von Wasserstoff und Luft absorbierte man erst den O_2 mit alkal. Pyrogallollsg., dann den H_2. — Gemischen mit Kohlenoxyd kann man den H_2 direkt entziehen; da aber die Absorption langsam verläuft, so entfernt man zweckmäßig vorher das CO mit ammoniakalischer Kupferchlorürlsg. — In Gemischen von H_2, CO und N_2 wurde gleichfalls erst das CO, dann der H_2 bestimmt. — Bei H_2, CO und Luft brachte man erst O_2, dann CO und schließlich H_2 zur Absorption. — Ungesättigte KW-stoffe werden in Ggw. von H_2 durch die Reduktionsfl. hydrogenisiert; man muß die KW-stoffe deshalb vorher mit rauchender H_2SO_4 oder Bromwasser entfernen. Letzteres Mittel ist besonders geeignet, weil es die antikatalytisch wirkende S-, P- u. As-haltigen, gasförmigen Verbb. oxydiert u. dadurch unschädlich macht. — In Gemischen von H_2 mit Methan, Äthan etc. hinterbleiben die KW-stoffe als nicht absorbierter Gasrest. Ist O_2 oder CO zugegen, so müssen diese Gase erst absorbiert werden. — Auch im *Leuchtgas* läßt sich der H_2 durch Absorption bestimmen; man beseitigt vorher CO_2 und KOH, ungesättigte KW-stoffe durch Bromwasser, O_2 mit alkal. Pyrogallollsg. und CO mit ammoniakalischer Kupferchlorürlsg. Der in der Wasserstoffpipette nicht absorbierbare Gasrest ist in der Hauptsache Methan. — Die Methode der H_2-Absorption mit Na-Pikrat und Pd-Sol dürfte sich auch bei präparativen Arbeiten anwenden lassen, um größere Mengen von Gasgemischen von H_2 zu befreien. Da es sich hier nicht um schnelle Absorption handelt, genügen schon geringe Mengen Pd-Sol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 243—58. 22/1. 1910. [21/12. 1909.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) JOST.

J. A. Muller, *Über die Bestimmung des Chroms im Chromeisen.* Reines Chromoxyd läßt sich, wie Vf. experimentell festgestellt hat, durch ein Gemisch von Salpeter und NaOH oder ein solches von Na_2O_2 und KOH quantitativ in Chromat

überführen, während die Oxydation durch ein Gemisch von Natronkalk u. $KClO_3$ zu niedrige Resultate liefert. Die Auflösung des Chromoxyds des Chromeisens durch die beiden ersten Oxydationsgemische ist weit schwieriger als die des reinen, geglühten Oxyds. Man erhitzt das sehr fein pulverisierte Mineral in diesem Falle mit Salpeter und NaOH oder Na_2O_2 + KOH allmählich auf 500—600° und erhält die M. etwa 30 Minuten auf dieser Temp., muß aber, um einer völligen Lsg. des Chroms sicher zu sein, diesen Prozeß mit den ausgewaschenen, getrockneten und fein pulverisierten Rückständen 4—5-mal wiederholen. Auf 1 Tl. Mineral oder unl. Rückstand nimmt man 4 Tle. NaOH und 8 Tle. Salpeter, bezw. 5 Tle. Na_2O_2 und 8 Tle. KOH; man vereinigt sämtliche Auszüge und kocht sie mit einigen Tropfen A., um geringe Mengen von Mn zu entfernen. Hat man Na_2O_2 + KOH als Oxydationsmittel angewandt, so genügt es, das Filtrat darauf nach Zusatz von etwas H_2O_2 30 Min. zu kochen und auf ein bestimmtes Volumen zu verdünnen, worauf das Chrom titriert wird. Benutzt man dagegen Salpeter und NaOH, so muß man das Filtrat zuvor mit verd. H_2SO_4 ansäuern, die nitrosen Dämpfe durch Kochen entfernen, die Reduktion des Chromats durch etwas Natriumsulfit beendigen, das Chrom in üblicher Weise durch NH_3 fällen, den Nd. in 40 Tln. 20%ig. Natronlauge und 15 Tln. 30%ig. H_2O_2 wieder lösen und die Lsg. 45 Min. kochen, bevor titriert werden kann. Die Methode mit Na_2O_2 u. KOH ist demnach rascher auszuführen und dem Verf. mit Salpeter und NaOH vorzuziehen, greift aber die Silbertiegel nicht unwesentlich an. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5.** 1133—36. 20/12. 1909.) DÜSTERBEHN.

E. Goutal, *Bestimmung des Kohlenoxyds im Stahl.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **148.** 988; C. **1909.** I. 1913.) Mit Hilfe von J_2O_5 hatte Vf. nachweisen können, daß die CO-Menge, welche in den sich beim Auflösen der harten Stahle durch Kupfersalzlsgg. entwickelten Gasen enthalten sind, im Mittel 0,014% beträgt. Vf. hat diesen CO-Gehalt von neuem, und zwar jetzt auf spektroskopischem Wege bestimmt, indem er die sich entwickelnden Gase mit Hilfe eines N-Stromes durch eine Reihe von WINKLERschen Röhren leitete, von denen jede 25 ccm einer 1%ig. Lsg. von defibriniertem Meerschweinchenblut enthielt. Jede dieser Röhren konnte 0,002 Gewichts-% CO absorbieren, ausgehend von 10 g Stahl. Die Ergebnisse waren folgende: I. = Kohlenstoffrückstand, II. = CO in Gewichts-%:

	I.	II.		I.	II.
Weicher Stahl . . .	0,160	0,0063	Extraharter Stahl . .	1,334	0,0142
Halbharter Stahl . .	0,295	0,0120	Nickelstahl	0,340	0,0060
Harter Stahl	0,596	0,0137	Chromstahl	0,360	0,0115

Die folgende Tabelle betrifft Stahlproben, welche während des MARTIN-SIEMENSschen Verf. 1, bezw. ¾ Stde. vor dem Guß, sowie vor u. nach dem Ferromanganzusatz der Fabrikation entnommen worden waren:

	I.	II.		I.	II.
Weicher Stahl: Probe 1.	0,24	0,0073	Harter Stahl: Probe 1.	0,96	0,0153
„ 2.	0,17	0,0060	„ 2.	0,74	0,0167
„ 3.	0,10	0,0007	„ 3.	0,52	0,0125
„ 4.	0,16	0,0063	„ 4.	0,62	0,0137

Der Wert 0,0142% dürfte für Stahle im festem Zustande ziemlich genau die Grenze der CO-Sättigung bedeuten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149.** 1129—31. [13/12.* 1909.].) DÜSTERBEHN.

Rudolf Grund, *Zur Silber- und Goldbestimmung auf trockenem Wege.* I. Silberverluste bei der trockenen Silberprobe. Es war ein Vergleich zwischen der

Wirkungsweise von mittels Kapellenpresse hergestellten Magnesitkapellen und von Knochenaschekapellen (handgeschlagen oder gepreßt) hinsichtlich der Silberbestimmung in Erzgefällen anzustellen. Die Ergebnisse der eingehend beschriebenen Verss. (vgl. Original!) sind, daß der Silberverlust infolge Einsaugens von Ag durch die Kapellenmasse bei Magnesitkapellen am geringsten ist und bei handgeschlagenen Kapellen aus Knochenasche den höchsten Wert erreicht. Es erhellt daraus, von welchem Werte ein gutes, gleichmäßig dichtes Material für die Anfertigung von Kapellen ist, wenn der auf dokimastischem Wege ermittelte Silbergehalt dem wahren möglichst nahe kommen soll. — II. Zur Goldbestimmung. Ist eine größere Zahl von Goldproben in verhältnismäßig kurzer Zeit mit einem an Au manchmal sehr armen Probengut durchzuführen, so empfiehlt es sich, statt der gewöhnlichen Konzentrationsprobe die Tiegelprobe anzuwenden, die, mit Vorsicht ausgeführt, sehr genaue Ergebnisse liefert. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **57**. 681—83. 6/11. 697—700. 13/11. 1909. PRIBRAM. Probiergaden der K. K. Bergdirektion.) RÜHLE.

G. Chesneau, *Über die Analyse der Niobite und Tantalite.* Vf. verfährt unter Benutzung der CARNOTschen Methode wie folgt. Man erhitzt das Mineral im Pt-Tiegel mit 4 Tln. $KHSO_4$ und 2 Tln. H_2SO_4 allmählich bis zur beginnenden Rotglut, läßt dann erkalten, bevor sämtliche H_2SO_4 vertrieben ist, setzt nochmals 2 Tle. H_2SO_4 hinzu und erhitzt von neuem; man erhält eine durchsichtige Fl., die man in eine große Platinschale gießt. Die erkaltete, rissig gewordene M. behandelt man wiederholt mit sd. W., filtriert, neutralisiert das Filtrat teilweise mit NH_3, kocht einige Minuten, um die Fällung des Nb_2O_5 und Ta_2O_5 zu vervollständigen, filtriert den Nd. ab, wäscht ihn aus, digeriert ihn 24 Stn. mit w. Schwefelammonium und wäscht ihn mit k. 5%ig. HCl. Man erhält so einerseits Nb_2O_5 und Ta_2O_5, die nur noch SiO_2 und TiO_2 enthalten, und andererseits eine Fl., in der das Fe, Mn, Sn, Zr etc. sich findet. Das noch feuchte Niob- und Tantaloxyd löst man in konz. HF und verjagt den größten Teil des Lösungsmittels wieder. Hierbei bleiben etwa 2% Oxyd ungel.; man filtriert diesen Rückstand ab, glüht, gibt die Asche der Filter, welche etwas $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ zurückgehalten haben könnten, hinzu, behandelt die M. mit HF, dampft zur Trockne, schm. mit so viel KF, als einem Viertel der mutmaßlichen Gesamtmenge an $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ entspricht, nimmt mit stark verd. HF wieder auf und vereinigt die Lsg. mit der Hauptlsg. der beiden Oxyde. Diese Fl. konz. man derart, daß pro g Oxyd 7 ccm Fl. vorhanden sind; beim Erkalten krystallisiert in einigen Minuten das Kaliumfluortantalat in Nadeln aus. Man wäscht die Krystalle dreimal mit einigen ccm k. W. durch Dekantieren aus, gibt zur dekantierten Fl. 0,1 g KF, behandelt sie von neuem wie oben und wiederholt diesen Prozeß so oft, als sich noch Nadeln von Fluortantalat abscheiden. Man sammelt diese Krystalle, trocknet sie bei 100° und prüft sie u. Mk. auf die Abwesenheit der Tafeln des Fluoroxyniobats.

Die durch Zers. des Fluoroxyniobats mittels H_2SO_4 erhältliche *Niobsäure* enthält stets bis zu 3% K_2SO_4; man schm. sie mit 5 Tln. Ammoniumsulfat und 5 Tln. H_2SO_4, nimmt die M. mit sd. W. auf, verfährt weiter wie bei der Behandlung des Minerals und glüht schließlich bei heller Rotglut. — Die SiO_2 bestimmt man in einer besonderen Probe des geglühten und gewogenen Nb_2O_5-Ta_2O_5-Gemisches. — Die Best. des Titans erfolgt auf colorimetrischem Wege in nachstehender Weise. Man behandelt 1 g des Niob-Tantaloxydgemisches mit 5 g $KHSO_4$ und 10 g H_2SO_4, bis klare Lsg. erreicht ist, läßt etwas abkühlen, setzt 10 ccm k. H_2SO_4 zu, gießt das Ganze in ein h. Gemisch aus 20 ccm H_2SO_4 und 20 ccm W., läßt erkalten, verd. mit H_2O_2 auf 100 ccm und vergleicht die Farbe der Fl. mit Typlsgg. von

Titansäure, die in gleicher Weise bereitet worden sind. Der Fehler übersteigt, wenn man von 1 g Oxydgemisch ausgeht, 0,5 % nicht.

Dieser Analysengang lieferte bei einem Tantalit, D. 5,65, folgende Werte. Nb_2O_5: 60,59, Ta_2O_5: 17,86, FeO: 14,82, MnO: 4,73, SiO_2: 0,28, MgO: 0,54, Glühverlust: 1,11. W, Sn, Ti, Zr fehlten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1132—35. [13/12.* 1909].) DÜSTERBEHN.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Über die Trennung des Vanadins, Molybdäns, Chroms und Nickels in den Spezialstahlen.* Eine Trennung dieser Metalle ist bei angemessener Anwendung des Analysenganges des Vfs. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 93; C. **1909**. II. 874) möglich. Man löst die Substanz in HCl oder HNO_3, erhitzt zum Sieden, trägt einen großen Überschuß von stark alkal. Natriumhypobromitlsg. ein, kocht einige Minuten und filtriert die sd. Fl. durch einen Wattebausch. Das gesamte Cr ist als Natriumchromat zusammen mit dem Molybdat und Vanadat in Lsg. gegangen, während Fe und Ni, sowie etwa vorhandenes Mn und Co auf dem Filter bleiben. Man wäscht den Nd. mit sd. W. aus, bringt ihn durch einige ccm verd. HCl in Lsg., wäscht den Wattebausch sorgfältig aus, erhitzt die Lsg. zum Sieden und wiederholt die Fällung mit Natriumhypobromit, wodurch die letzten Spuren von Cr, Mo und V in Lsg. gebracht werden. Die weitere Trennung bietet keine Schwierigkeiten mehr. Fe wird vom Ni durch Ammoniak getrennt. Cr wird durch A. reduziert und ebenfalls durch Ammoniak gefällt, während Mo und V gel. bleiben und nach dem Verf. von CARNOT getrennt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1131—32. [13/12.* 1909].) DÜSTERBEHN.

S. C. J. Olivier, *Über die volumetrische Bestimmung des Phenols nach der Methode von Lloyd, und ein Beitrag zur Kenntnis des Tribromphenolbromids und des Hexabromphenochinons.* Mit Rücksicht auf die ungünstige Beurteilung der KOPPESCHAARschen Methode zur Best. des *Phenols* durch LLOYD (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 16; C. **1905**. I. 599) wurden sowohl die ursprüngliche Methode von KOPPESCHAAR wie auch die von LLOYD vorgeschlagene Modifikation derselben einer sorgfältigen Prüfung unterzogen. Dabei hat sich gezeigt, daß die KOPPESCHAARsche Methode durchaus zuverlässige Resultate ergibt, daß die Einwände LLOYDs gegen dieselbe gänzlich unzutreffend, u. daß die von letzterem angegebenen Abänderungen der Methode keine Verbesserungen, sondern Verschlechterungen sind. — *Tribromphenolbromid*, $C_6H_2OBr_4$, hat keinen bestimmten F., sondern schm. um so höher, je kürzer die Zeit des Erhitzens ist; es beruht dies darauf, daß die Verb. schon unterhalb ihres F. Br abspaltet. Behandelt man 0,3—0,5 g mit 100 ccm W., 5 ccm konz. HCl, 15 ccm einer 12,5%ig. KJ-Lsg., einigen ccm Chlf. u. schüttelt kräftig, so wird die Verb. quantitativ im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_2OBr_4 + 2KJ = KBr + J_2 + C_6H_2Br_3(OK)$$

in Tribromphenolkalium verwandelt. — Durch Erhitzen von Tribromphenolbromid im CO_2-Strom auf ca. 140°, Lösen des Reaktionsprod. in Chlf. und Ausfällen mit A. erhält man *Hexabromphenochinon*, $(C_6H_2OBr_3)_n$, in Form eines gelben, amorphen Nd., der ebenfalls keinen F. aufweist, sondern sich bei ca. 210° zers. und ein sehr hohes Mol.-Gew. besitzt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **28**. 354—67. 15/12. 1909. Wageningen.) HENLE.

v. Sobbe, *Zur Reinheit des Caseins.* Es handelt sich bei den Prüfungen von 7 Proben um Casein, das durch mehrfaches Ausfällen mit verd. Essigsäure und mehrfaches Wiederauflösen in verd. NH_3 dargestellt, aus Magermilch gewonnen, und mittels A. und Ä. lufttrocken gemacht wurde. Bestimmt wurde der Gehalt an

Fett, N, W. und Asche. Ersterer schwankte bei den 7 Proben von 0,07—0,26%; der N-Gehalt entsprach im allgemeinen den von HAMMARSTEN gefundenen Werten (15,60—15,90%); der Wassergehalt schwankte von 5,39—14,84%; Asche war nur in Spuren vorhanden. Die Proben müssen als durchaus rein anerkannt werden. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **5**. 538—40. Dez. 1909. Kiel. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.) RÜHLE.

H. Pellet, *Bestimmung des Zuckers in frischen Schnitzeln durch sofortige, kalte, wässerige Digestion nach Pellet und die Verwendung der Presse Sans-Pareille.* Vf. weist nach, daß beim Gebrauch der Presse Sans-Pareil, die sich bei guter Instandhaltung als nützliches Hilfsmittel bewährt, die k. und w. Digestion zu übereinstimmenden Resultaten führen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 465—67. Nov. 1909.) FRANZ.

Witte, *Honiguntersuchungen.* Nach Best. der äußerlich wahrnehmbaren Eigenschaften wird eine Lsg. von 80 g Honig in 160 g W. hergestellt (Lsg. L_u). 60 g davon werden bei 15° auf 100 ccm aufgefüllt und die Lsg. zur Best. von W. und Trockensubstanz und von S. (als Ameisensäure berechnet) benutzt. Weitere 30 g Lsg. L_u werden nach Klärung mit Tonerdehydrat zum Liter aufgefüllt u. die Lsg. zur Best. des Invertzuckers verwendet. Die Polarisation vor u. nach der Inversion und die Best. der Saccharose geschieht nach LEHMANN und STADLINGER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 397; C. **1907**. I. 1555). Zur N-Best. werden etwa 15 g der Lsg. L_u u. zur Best. der Asche 10—12 g Honig verwendet. Ferner wird noch die Tanninfällung nach LUND (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17**. 128; C. **1909**. I. 1045) ausgeführt, sowie die Rkk. nach LEY (vgl. SCHWARZ, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 403; C. **1908**. I. 1741), FIEHE auf Kunsthonig (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 75; C. **1908**. II. 906), BROWNE (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **45**. 751 und Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17**. 469), JÄGERSCHMID (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17**. 113; C. **1909**. I. 1044), SOLTSIEN (Pharmaz. Ztg. **52**. 1071) und nach FIEHE auf Stärkezucker (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **18**. 30; C. **1909**. II. 1083). Außerdem wird das Aussehen der 10%ig. Lsg. beobachtet u. auf Farbstoffe geprüft.

An Hand des Untersuchungsmateriales wird der Wert der einzelnen Bestst. für die Beurteilung von Honig auf Reinheit erörtert. Die Best. von W. u. Trockensubstanz, S., des Invertzuckers u. der Saccharose u. des Nichtzuckers sind hierfür von mehr oder weniger untergeordneter Bedeutung. Auch der Aschebest. kommt eine ausschlaggebende Bedeutung für sich allein nicht zu. Die Polarisation ist als solche für die Beurteilung zwar von wenig Wert, doch ist sie, da sie einen Schluß auf Ggw. von Stärkezucker und die Berechnung des Saccharosegehaltes gestattet, zu empfehlen, ebenso wie die Rk. auf Stärkezucker nach FIEHE (l. c.). Die Best. der N-Substanz dagegen ist sehr geeignet zur Unterscheidung reiner Honige von Kunsthonigen u. zum Nachweise von Verfälschungen. Reine Honige enthalten im allgemeinen nicht unter 0,3% N-Substanz, im Mittel 0,4%, Kunsthonige weniger als 0,2%, im Mittel 0,15%. Honige mit weniger als 0,3% N-Substanz sind, wenn die übrigen Kriterien den Verdacht stützen, als verfälscht zu beanstanden. Als wesentliche Ergänzung tritt hinzu die Tanninfällung nach LUND (l. c.). Reine Honige geben im allgemeinen 1,20 und mehr ccm Tanninfällung, Kunsthonige keine, nach LUND höchstens bis 0,3 ccm. Die Färbung des Nd. zeigt zugleich einen etwaigen Eisengehalt an; die Rk. von LUND macht die Rk. nach SOLTSIEN (l. c., Vermischen von 5 ccm Lsg. L_u mit Essigsäure u. einigen Tropfen konz. Lsg.

von Ferrocyankalium; reine Honige sollen starke Fällung geben, Kunsthonige höchstens eine schwache, infolge Eisengehaltes häufig blau gefärbt) entbehrlich. Da auch reine Honige eisenhaltig sein können, ist die Farbe des Nd. bedeutungslos. Der Rk. von LEY kommt in Verbindung mit den anderen Ergebnissen eine nicht zu unterschätzende Bedeutung zu. Ob der Abänderungsvorschlag von KÖBNER (Chem.-Ztg. **32**. 89; C. **1908**. I. 893) empfehlenswert ist, bleibt zu prüfen. Die Rk. auf Kunsthonig nach FIEHE (l. c.) ist zu empfehlen; wesentlich hierbei ist das Auftreten einer kirschroten Färbung und Verwendung von HCl der D. 1,125 u. von frisch bereiteter Resorcinlsg. Die Rk. nach BROWNE (l. c., 5 ccm Lsg. L_u werden mit 2 ccm einer Mischung von 5 ccm Anilin mit 5 ccm W. u. 2 ccm Eisessig überschichtet; die Färbung der Berührungszone der Fll. soll bei Kunstprodd. rot sein) kann als Ergänzung zur FIEHEschen Rk. dienen.

Der Vorschlag von JÄGERSCHMID (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17**. 671; C. **1909**. II. 476), das Destillat mit Anilinacetat zu behandeln, bleibt zu prüfen; mit der Rk. von JÄGERSCHMID (l. c.) hat Vf. keine günstigen Erfahrungen gemacht. Die Häufung des Aussehens der 10%ig. Lsg. beruht darauf, daß reine Honige meist eine starke, verfälschte eine schwache und Kunsthonige fast keine Opalescenz zeigen. — Wichtig für die *Honigunters.* sind demnach die Best. der N-Substanz, die Rkk. nach LUND, LEY und FIEHE, die Prüfung auf Stärkezucker nach FIEHE und die Polarisation vor und nach der Inversion einschließlich Berechnung der Saccharose. In besonderen Verdachtsfällen erfolgt die Best. des Gehaltes an W., ebenso kann die Best. der S. und Asche herangezogen werden, die aber nur geringe Bedeutung besitzt. Zur *Vorprüfung* sind 40 g Honig mit 80 g W. zu lösen und mit der Lsg. die Rkk. nach LEY, FIEHE u. LUND, sowie die Polarisation der 25%ig. Lsg. vor der Inversion auszuführen. Wegen aller Einzelheiten vgl. Original! (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **18**. 625—49. 1/12. [23/10.] 1909. Merseburg. Öffentl. Nahrungsmittel-Unters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

H. C. Campbell, *Leukocyten in Milch: Die Methoden zu ihrer Bestimmung und die Wirkung von Hitze auf ihre Anzahl.* Zur Best. der Leukocyten in Milch sind drei Verff. empfohlen worden: 1. Die mkr. Unters. des durch Zentrifugieren erhaltenen Sediments nach Färbung mit Methylenblau (STOKES) u. das Zählen der Leukocyten nach STEWARD, 2. das volumetrische Verf. nach TROMMSDORFF, und 3. das Verf. von DOANE-BUCKLEY, bei welchem die Milch ebenfalls zentrifugiert u. die mit Methylenblau gefärbten Leukocyten im THOMA-ZEISSschen Zählapp. gezählt werden. Vf. verwendete — nach einer vergleichenden Prüfung — diese 3 Verff. gleichzeitig für seine Verss. über den Einfluß des Erhitzens (hauptsächlich auf 70°, zum Teil auch bis 100°) auf die Best. der Leukocyten. Nach dem Erhitzen der Milch wird eine größere Anzahl von Leukocyten im Zählfelde beobachtet, als vor dem Erhitzen; daher erscheint es vorteilhafter, die Best. der cellulären Bestandteile in der Milch nach dem Erhitzen derselben vorzunehmen, man wird aber dann die Grenzzahl für die zulässige Menge von Leukocyten höher normieren müssen, als bei Verwendung von nicht erhitzter Milch. (U. S. Depart. of Agric. Bull. **117**. 1—19. Washington. Oktober 1909.) PROSKAUER.

Georg Wiegner, zum Teil unter Mitwirkung von **G. Yakuwa**, *Über das Brechungsvermögen und das spezifische Gewicht des Chlorcalciumserums der Milch.* Es sollte untersucht werden, welcher Art der Zusammenhang zwischen chemischer Zus. und optischem Verhalten sei, u. ob eine Beziehung zwischen dem Brechungsvermögen und anderen physikalischen Eigenschaften des Milchserums, vor allem seiner D. aufgestellt werden könnte. I. Allgemeiner Teil. Die refraktometrische Milchunters. fußt auf der Unters. des Brechungsexponenten des

Chlorcalciumserums nach MAI u. ROTHENFUSZER und nach ACKERMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 586; C. **1909**. I. 220). Während dieser abhängig ist von Temp. und Aggregatzustand ist die spezifische Refraktion oder das spezifische Brechungsvermögen R davon unabhängig u. zeigt im Gegensatze zu ersterem ausgesprochen additives Verhalten. Bedeutet N den Brechungsexponent bei einer Temp. und d die Dichte bei derselben Temp. so ist:

$$1. \ldots\ldots R = \frac{N^2 - 1}{N^2 + 1} \cdot \frac{1}{d}.$$

Für ein Gemisch läßt sich R aus der spezifischen Refraktion der einzelnen Bestandteile berechnen nach:

$$2. \ldots\ldots 100\,R = p_1 R_1 + p_2 R_2 + p_3 R_3 + \ldots\ldots;$$

wobei R_1, R_2, $R_3 \ldots$ das spezifische Brechungsvermögen eines in der Mischung in einer Menge von p_1, p_2, $p_3 \ldots$ % gel. reinen Stoffes von der Dichte d_1, d_2, $d_3 \ldots$ bedeutet. Das Chlorcalciumserum der Milch ist ein Gemisch aus W., Milchzucker, Serumeiweiß, Mineralbestandteilen u. etwas Citronensäure; sonst noch vorkommende Stoffe können wegen ihrer Geringfügigkeit außer acht bleiben. Zunächst wurden für diese 5 Hauptbestandteile die Werte der spezifischen Refraktion bestimmt; diese gelten sämtlich für die D-Linie, die Brechungsexponenten sind bei 17,5° mittels Eintauchrefraktometer bestimmt, die D. wurde mit Pyknometer bei 17,5° bestimmt und auf W. von 4° bezogen. Es wurde gefunden für:

Milchzucker	$R_1 = 0{,}20696$	*Citronensäure*	$R_4 = 0{,}1922$
Serumeiweiß	$R_2 = 0{,}2148$	*Wasser*	$R_5 = 0{,}20606$
Serumasche	$R_3 = 0{,}1377$		

Da eine rein wss. Lsg. von Serumeiweiß nicht hergestellt werden kann, benutzte Vf. eine Lsg. von Peptonum siccum in W., deren N-Gehalt dem mittleren N-Gehalte des Serums entsprach. Unter Zugrundelegung der mittleren Zus. des Serums zu:

Milchzucker	$p_1 = 5{,}20\,\%$	Citronensäure	$p_4 = 0{,}10\,\%$
Serumeiweiß	$p_2 = 0{,}30\,\%$	Wasser	$p_5 = 93{,}85\,\%$
Serumasche	$p_3 = 0{,}55\,\%$		

berechnet sich nach Formel 2 : R des Serums = 0,20574. Wird die D. bei 15° bestimmt und auf W. von 15° bezogen, so berechnet sich R zu 0,20552. Da die spezifische Refraktion des Milchzuckers nahe an der des W. liegt, so ergibt sich, daß die spezifische Refraktion des Serums innerhalb der in Betracht kommenden Milchzuckermengen, die von 4,49—5,74 % schwankten, unabhängig von den Schwankungen des Milchzuckergehaltes des Serums ist. Auch die Schwankungen im Gehalte an Serumeiweiß (0,27—0,37 %) und an Citronensäure haben keinen Einfluß darauf. Dagegen ist die spezifische Refraktion des Serums abhängig vom Aschegehalte (0,50—0,61 %); infolge der niedrigen spezifischen Refraktion der Mineralbestandteile des Serums steigt der Wert dafür bei 50 % Wasserzusatz (entsprechend einer Abnahme des Aschegehaltes um 0,3 %) indes erst um 0,0002. Die spezifische Refraktion ist somit eine Funktion, die mittels Formel 1. mit dem Brechungsvermögen des Serums dessen D., und aus letzterem ersteres sehr genau berechnen läßt. Sie bleibt gültig bis zu sehr starken Verwässerungen; bei 50 % Wässerung beträgt der Fehler zwischen Rechnung u. Beobachtung +0,0006 bei der D. Aus den festgestellten Beziehungen folgt, daß für die hier in Betracht kommenden Werte einer Schwankung von 1 Skalenteil im Eintauchrefraktometer eine solche von 0,0010 in der D. des Serums entspricht, u. daß Brechungsvermögen und

D. des Serums für Beurteilung von Milch theoretisch in jeder Hinsicht gleichwertig sind.

II. Spezieller Teil. Er enthält die experimentellen Grundlagen für die im allgemeinen Teile gebotenen Darlegungen. Wegen aller Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Zu den Unterss. benutzte Vf. Milch verschiedenerlei Herkunft u. fand für die spezifische Refraktion des Chlorcalciumserums (Brechungsexponent bei 17,5°, D. bei 15° bestimmt und auf W. von 15° bezogen) bei:

1. Milch:	6	Proben,	im	Mittel	. . . . .	0,20561
2. „	9	„	„	„	. . . . .	0,20560
3. „	10	„	„	„	. . . . .	0,20559
4. „	4	„	„	„	. . . . .	0,20556
5. „	12	„	„	„	. . . . .	0,20561
6. „	3	„	„	„	. . . . .	0.20560
						0,20560

Die Berechnung aus der spezifischen Refraktion der Einzelbestandteile hatte 0,20552 ergeben. Der Unterschied liegt innerhalb des Beobachtungsfehlers: ±0,0001. Um die Unabhängigkeit der spezifischen Refraktion des Chlorcalciumserums von der Konzentration darzulegen, wurde eine Milch direkt verwässert; es wurde gefunden:

spezifische Refraktion des unveränderten Serums . .	0,20559
„ „ „ Serums +25% W. . . .	0,20562
„ „ „ „ +50% W. . . .	0,20571

Die spezifische Refraktion stieg demnach, gemäß der Theorie, etwas an, indes lag die Zunahme bei einem Zusatze von 25% W. innerhalb der Beobachtungsfehler. Erst bei einem Zusatze von 50% W. wurde die Zunahme gerade merkbar; sie blieb hinter der aus der Theorie abzuleitenden Zunahme von 0,0002 etwas zurück. Die Beobachtungsfehler sind größer als die in Betracht kommenden Unterschiede. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **5**. 473—87. November. 521—30. Dezember 1909. Göttingen. Lab. f. Chem. u. Bakteriol. d. Milch d. Landw. Inst. d. Univ.)

Rühle.

A. Wolff, *Biologische Untersuchung abnormal aufrahmender Milch* (vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **24**. 361; C. **1909**. II. 1883). Milch, die den Rahm sehr schnell aufwarf, unter der Rahmschicht auffallend blau aussah und Klümpchenbildung in der Milch, deutlicher im Rahm, erkennen ließ, ergab bei Plattenkulturen in Gelatine u. Agar viele winzig kleine, unbewegliche Kurzstäbchen in kleinen, weißen Kolonien; außerdem war neben gewöhnlichen Milchsäurebakterien (Bact. lactis acidi) noch Bact. fluorescens in geringer Zahl zu finden. Reinkulturen des Kurzstäbchens in sterilisierter Vollmilch ließen Zoogloen erkennen, die die Fetttröpfchen der Milch in mehr oder weniger großen Brocken oder Flocken zusammenhielten. Ein schnelles Aufrahmen trat dabei nicht ein; dies wurde indes auch erreicht, wenn Kulturen des Kurzstäbchens zu frischer roher Vollmilch gesetzt wurden. Die gleichzeitig entstandenen Flocken bestanden aus Bakterienzoogloen, die Fetttröpfchen einschlossen. Blaufärbung konnte ebenfalls erreicht werden, wenn außerdem eine Kultur des Bact. fluorescens zugesetzt wurde. Am Gewinnungsorte der eingangs erwähnten Milch konnten sowohl die Kurzstäbchen wie auch Bact. fluorescens u. Bact. lactis acidi im W. des Brunnens des betreffenden Gehöftes nachgewiesen werden. Es war somit die Annahme, daß eine Infektion der Milch durch die genannten Bakterien beim Reinigen der Milchgefäße mit W. stattgefunden habe, bestätigt worden.

Nach den mit den Kurzstäbchen angestellten Unterss. (vgl. Original) gehört es zu der Gruppe der alkalibildenden Kurzstäbchen. Auch die aus jener Milch gewonnene Butter besaß abnorme Beschaffenheit; sie nahm früh einen bitterlich ranzigen Geruch und Geschmak an und war sehr keimreich. Das Kurzstäbchen war in großer Zahl vertreten; zahlreicher waren jedoch andere Organismen, wie Bact. fluorescens, Cladosporien und Hefe. Drei weitere Fälle (2 Milchproben und 1 Rahmprobe) von abnormal aufrahmender und klümpchenbildender Milch anderer Herkunft wiesen die gleichen Erscheinungen auf; es war stets ein mit dem eben beschriebenen nahe verwandtes, wenn nicht identisches Kurzstäbchen nachzuweisen. Wegen aller Einzelheiten (Abbildungen von Kulturen) vgl. Original. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 530—38. Dezember 1909. Kiel. Bakt. Lab. d. Vers.-Stat. f. Molkereiwes. Vorstand: H. WEIGMANN.) RÜHLE.

Wilhelm Morres, *Die Prüfung des Rahms auf seinen Zersetzungsgrad.* Der Haltbarkeitszustand des Rahms ist mittels der Alkoholprobe nicht feststellbar, da der Wassergehalt von Rahm zwischen 50 u. 80% schwankt, von ihm aber die Wrkg. des A. insofern abhängt, als je geringer er wird, um so schwächerer A. zur Fällung des Caseins genügt. Es müßte also immer von Fall zu Fall die passende Stärke des A. erst bestimmt werden. Außerdem ist aber auch bei Rahm das Eintreten der Gerinnung schwer zu erkennen. Da ferner die Säurebestimmung für die Verwendung in der Molkereipraxis zu umständlich und die Kochprobe bei Rahm nicht empfindlich genug ist, benutzt Vf. die alte *Alizarinprobe* für die Prüfung des Rahms auf Haltbarkeit. Dazu ist der von J. GREINER in München für die Alkoholprobe gelieferte einfache App. verwendbar. Das Alizarin wird in gesättigter alkoh. Lsg. (möglichst hochprozentiger A.) verwendet. 1 ccm davon wird in einem Probierröhrchen mit 2 ccm des Rahms durchgeschüttelt; die danach zu beobachtende Färbung, die mit zunehmendem Säuregrad an Stärke abnimmt, gibt einen Maßstab für den ungefähren Säuregrad des Rahms. Zur Erleichterung der Prüfung gibt Vf. eine Farbenskala, die den jedem einzelnen Farbenton entsprechenden Säuregrad anzeigt. Zu beachten ist, daß Rahm durchschnittlich einen tieferen Säuregrad besitzt als die Milch, von der er stammt, und zwar in frischem Zustande um etwa 0,5 (bezw. 1,0 nach SOXHLET-HENKEL). Das kritische Stadium, das für den Verkauf von Rahm Bedeutung hat, liegt zwischen dem 4. u. 5. Säuregrad (bezw. 8. und 10. nach SOXHLET-HENKEL); der ihm entsprechende Farbenton ist bei einiger Übung unschwer zu erkennen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 540—43. Dezember 1909. Friedland i. Böhmen.) RÜHLE.

F. Danzer, *Ergänzungstabellen zur Ackermannschen Rechenscheibe.* Mitteilung ergänzender Tabellen zur ACKERMANNschen *Rechenscheibe* für *Biere* mit 3—20% Extrakt in der Stammwürze u. jedem beliebigen Vergärungsgrad. Die Anwendung wird durch Beispiele erläutert. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 33. 10—12. 1/1. 18 bis 22. 8/1.) BRAHM.

L. Grimbert und **R. Bernier**, *Über die Reaktion von Cammidge.* Bei einer Nachprüfung der Rk. von CAMMIDGE (vgl. K. SMOLENSKI, Ztschr. f. physiol. Ch. 60. 119; C. 1909. II. 70) haben Vff. festgestellt, daß sämtliche *Harne* von gesunden und kranken Personen das fragliche Osazon lieferten, daß dieses aber stets mit Glucosazon gemischt ist, von dem es durch sd. W. getrennt werden kann. Zur Herbeiführung der Rk. bedarf es der peinlichen Einhaltung der von CAMMIDGE gegebenen Vorschrift nicht, vielmehr genügt die einfache Hydrolyse des Harns durch verd. HCl oder H_2SO_4 vollständig. Dieses CAMMIDGEsche Osazon erwies sich bei weiterer Unters. als das *Osazon der Glucuronsäure*, dessen Krystallform

von der Natur des Milieus, der Art der vorhandenen Verunreinigungen und der Schnelligkeit der Krystallisation abhängt, dessen F. aber, wenn er auf dem MAQUENNEschen Block bestimmt wird, charakteristisch ist und bei 130—132° liegt. — Die Lsg. der Glucuronsäure wird übrigens durch eine geringe Menge Bleiessig getrübt, durch einen Überschuß von Bleiessig aber wieder geklärt und erst durch ammoniakalischen Bleiessig dauernd und vollständig gefällt. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **30**. 529—36. 16/12. [3/11.*] 1909.) DÜSTERBEHN.

Ivar Bang und Gösta Bohmannsson, *Zur Methode der Harnzuckerbestimmung.* Um die bei der Zuckerbest. störenden anderen reduzierenden Harnbestandteile zu entfernen, schlagen Vff. folgendes Verf. vor. 20 g Harn wurden mit 5 ccm 25%ig. HCl versetzt u. 2 g Blutkohle (vorteilhaft zuerst bei 100° getrocknet u. pulverisiert) hinzugefügt. Man schüttelt einige Male während 5 Min. und filtriert durch ein trockenes Filter in ein trockenes Becherglas. Inzwischen sind 50 ccm Kuperlsg. nach BANG abgemessen. Von dem Filtrate werden zu dieser 10 ccm hinzugefügt. Im übrigen verfährt man nach der Methode von BANG. Über die Kritik der gegen die BANGschen Methode gemachten Einwände vgl. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. **63**. 443—54. 20/2. [16/11.] 1909. Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

Paul Malaquin, *Neue Reaktion zur Charakterisierung des Strychnins.* Man bringt 1 ccm einer höchstens 1‰ig. Strychninlsg. und 1 ccm konz. HCl in ein Reagensrohr, setzt 1 g chemisch reines Zn hinzu, läßt 2—4 Minuten einwirken, erhitzt dann rasch zum Sieden, kühlt ab und gießt die Fl. auf 2 ccm konz. H_2SO_4, worauf an der Berührungsstelle der beiden Fll. ein rosafarbener Ring erscheint. Mit der Zeit nimmt die gesamte Fl. die rosa Färbung an; man erhitzt alsdann einige Sekunden zum Sieden. Rascher tritt die Färbung auf, wenn man die beiden Fll. sogleich mischt. Längeres Kochen verändert die Färbung nicht, ebensowenig Natriumsulfit oder SO_2-Gas, dagegen wird die Färbung völlig vernichtet durch einige Tropfen einer 10%ig. KCNS-Lsg., überschüssigen NH_3 und überschüssiges Na-Disulfit. Die Färbung ist noch in einer Verdünnung von 1 : 100000 wahrnehmbar. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **30**. 546—49. 16/12. 1909. Tonnerre.) DÜSTERBEHN.

Ernst Bornemann, *Zur Analyse von Asphaltprodukten.* Der Vf. empfiehlt für die Analyse von Asphaltsteinen und Stampfasphaltmehlen folgendes zur Berücksichtigung (vgl. auch Chem.-Ztg. **31**. 500; **33**. 970; C. **1907**. II. 193; **1909**. II. 2047): 1. Pulverisieren leicht komprimierbarer Produkte; man zerreibt die M. im Achatmörser im feuchten Zustand, z. B. mit A. oder sonst einer das Bitumen nur wenig lösenden Flüssigkeit zu einer Paste, erwärmt den Mörser unter weiterem losen Reiben und trocknet dann bei 105—110° völlig. — 2. Extrahieren des Bitumens. Das Auslaugen der getrockneten M. ist für ein genaues Resultat mit alkoholhaltigem Chlf. zu bewerkstelligen und im Soxhletapp. zu beenden. Man erhält nämlich, wenn man die auf dem Filter, bezw. im Filterrohr scheinbar mit Chlf. ausgelaugte M. mit A. und nochmals mit Chlf. behandelt, meist wieder ein dunkelbraun gefärbtes, etwa 0,4% hartes Bitumen enthaltendes Filtrat, welches unter Umständen noch mehr Bitumen enthält. Bringt man weiterhin das Filter, bezw. Filterrohr nach Verbrauch von etwa 50 ccm Auslaugeflüssigkeit in einen Soxhlet und extrahiert darin h. bis zur völligen Farblosigkeit des Extraktes, so werden noch etwa 0,2% Bitumen in Lsg. gebracht. Das erklärt die manchmal bis zu 1% auftretenden Differenzen. Zur Abscheidung des Bitumens durchfeuchtet man 2 g des feinen Mehles in einem 200 ccm-Becherglas mit etwa 2 ccm A., schwenkt öfters mit etwa 10 ccm HCl (D. 1,12) um, setzt nach etwa 10—15 Min. (sobald keine CO_2-Bläschen mehr vorhanden sind) 50 ccm W. zu, läßt einige Minuten absetzen,

dekantiert die Fl. durch ein entfettetes Filter, durch welches zuvor 1 g sehr fein verteilten Asbest enthaltendes W. filtriert worden ist, spült die verbleibende Bitumenmasse auf das Filter, wäscht weiter mit 100 ccm h. W. aus, trocknet Trichter nebst Becherglas und Glasstäbchen 1—1½ Stdn. bei 105—110°, laugt dann mit 75 ccm Chlf.-Alkohol (10 : 2) aus (das erste Filtrat filtriert man nochmals) u. bringt das die Bitumenlsg. enthaltende Kölbchen an einem Soxhlet an, in welchen man das Filter (oder Asbestfilter) bis zur völligen Farblosigkeit auslaugt. — Der Vf. gibt weiter einige Ratschläge hierzu.

Bestimmung des Gipsgehaltes. Die vom Bitumen befreite M. enthält meist noch etwa 15% des vorhandenen Gipses, ist nochmals mit w. W. auszulaugen u. dieses zu der zuerst erhaltenen salzsauren Lsg. hinzuzufügen. — Zur Bestimmung der Kieselsäure etc. ist es vorteilhaft, 1 g des feinen Mehles so lange zu glühen, bis alle Kohle verbrannt und nahezu aller kohlensaurer Kalk in Ätzkalk übergeführt ist. Man erhält so nach dem Eindampfen der salzsauren Lsg. sofort rein weiße SiO_2, nach deren Abscheidung Eisen und Tonerde zusammen als Oxyde, dann der Kalk und die Magnesia in der bekannten Weise bestimmt werden. (Chem.-Ztg. **33**. 1225—26. 20/11. 1909.) BLOCH.

Technische Chemie.

Karl Beck, Löwe und Stegmüller, *Zur Kenntnis der bleihaltigen Glasuren und deren Bleiabgabe an saure Flüssigkeiten.* (Vgl. auch Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1351.) In der Einleitung zu dieser Abhandlung legen Vff. die Bedeutung der Löslichkeit des in den Glasuren vorhandenen Bleis für die Gefährdung der menschlichen Gesundheit dar u. geben eine Übersicht über die Ergebnisse der wichtigsten wissenschaftlichen Unterss. von Bleiglasuren. Der experimentelle Teil enthält zunächst Verss. mit gemahlenen, selbst hergestellten Glasuren. Bei dieser Herst. erfolgt ein geringer Verlust an Pb durch Verdampfen des PbO. Als Säuren zur Prüfung der Pb-Abgabe dienten 4%ige Essigsäure und 1%ige HNO_3, erstere in Anlehnung an die Vorschriften des Blei-Zink-Gesetzes, letztere um einen Vergleich zu dem Verhalten der Glasuren gegenüber einer starken Mineralsäure zu haben. 2 g des fein gepulverten Bleisilicats wurden mit 100 ccm dieser SS. im verschlossenen Kolben 2 und 4 Stdn. lang in einem Thermostaten bei 25° geschüttelt. Die Best. des in Lsg. gegangenen Pb geschah nach einem jodometrischen Verf., das dem von DIEHL (Ztschr. f. angew. Ch. **19**. 306; C. **80**. 551) und SACKUR (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **22**. 207; C. **1904**. II. 1106) ähnlich ist. Die Resultate dieser Verss. sind sowohl tabellarisch als auch graphisch dargestellt.

Die sämtlichen Monosilicate des Bleis sind ll. in den angewandten verd. SS. Mit der Erhöhung des Gehalts an SiO_2 fällt die Bleiabgabe schnell, so daß sie bei dem einfachen Disilicat bereits einen verhältnismäßig geringen Betrag angenommen hat, um später noch weiter herabzusinken. Jedoch verschwindet die Bleiabgabe selbst bei hohem SiO_2-Gehalt nicht völlig, vielmehr weisen die höheren Silicate noch einen zwar sehr niedrigen, aber ziemlich konstanten Wert für die Bleiabgabe auf. Zusätze von Borsäure, Tonerde und Kalk zu den Silicaten sind von verschiedenem Einfluß. Gegenüber den einfachen Bleisilicaten wird die Pb-Abgabe durch Zusatz von Borax, Borsäure und Kalk erhöht, durch einen Zusatz von Al_2O_3 erniedrigt. Der Zusatz von Borsäure und Borax macht die Glasuren leichtflüssiger, wogegen ein solcher von Al_2O_3 und CaO entgegengesetzt wirkt. Die Schmelzbarkeit und Bleiabgabe der Glasuren werden durch die verschiedenen Zusätze nicht stets in gleichem Sinne beeinflußt. Die Ergebnisse der Verss. stimmen in mehreren wichtigen Beziehungen, welche besonders auch für die gesundheitliche Beurteilung

der Pb-haltigen Glasuren von Bedeutung sind, wie dem Grade der Pb-Abgabe der Glasuren und dem eigenartigen Verlauf des Lösungsvorganges mit denjenigen überein, welche THORPE bei der Unters. einer großen Anzahl von Glasuren, die in keramischen Betrieben Verwendung finden, hat feststellen können.

Die Glasuren stellen keine einheitlichen chem. Verbb. dar; die in ihnen vorkommenden Pb-Verbb. unterscheiden sich voneinander durch den verschiedenen Grad ihrer Löslichkeit in den verwendeten SS. Bei der Einw. der letzteren werden die ll. Bleiverbb. der Glasur entzogen, u. es verbleibt hiernach eine im praktischen Sinne unl. Glasur, in der das Pb als Bestandteil von sehr wiederstandsfähigen Verbb. enthalten ist. Der Feinheitsgrad des Glasurpulvers ist von Einfluß auf die Abgabe von Pb. — Die Hauptmasse der Glasur stellt die Verb. dar, deren Zus. sich aus den analytischen Dasen ergibt; schon daraus, daß die einzelnen Bestandteile nicht immer in einem stöchiometrischen Verhältnis in der Glasur vorkommen, ergibt sich, daß verschiedenartige Verbb. darin nebeneinander bestehen können.

Über den Zusammenhang zwischen der Pb-Abgabe einer Glasur und ihrer chem. Zus. läßt sich eine Gesetzmäßigkeit von allgemeiner Gültigkeit ebensowenig ableiten, wie bisher die Frage über die Widerstandsfähigkeit des Glases gegenüber chem. Reagenzien überhaupt eine in dieser Hinsicht befriedigende Erklärung gefunden hat.

Die Ergebnisse der Löslichkeitsverss. in kochender 4%ig. Essigsäure stimmen in dem Grundsatze, daß nur ein Teil des Pb aus den Glasuren herausgel. wird, mit den früheren bei 25° erhaltenen überein. Auch ist an dem Abfallen der Pb-Abgabe bei mehrfach aufeinander folgenden Abkochungen der Einfluß der Diffusion erkennbar. Graduell sind jedoch die Ergebnisse verschieden von den früheren, insofern, als durch die sd. 4%ige Essigsäure die Aufschließung der einzelnen Pb-haltigen Bestandteile der Glasuren weiter geht, so daß unter diesen Bedingungen der Betrag an ll. Bestandteilen größer wird.

Die „*Erweichungspunkte*" *der reinen Bleisilicate* waren folgende:

Mono-	Di-	Tri-	Tetrasilicat	der 5% Borax enthaltenden:
480°	570°	620°	650°	
450°	510°	600°	590°	mit 5% Borsäure:
460°	540°	600°	—	mit $2^1/_2$% CaO:
520°	590°	—	—	mit $2^1/_2$% Al_2O_3:
635°	600°	630°	—	mit 5% Al_2O_3:
595°	660°	700°	—	

Die Verss. mit aufgebrannten, gefritteten Glasuren zeigten, daß die Pb-Abgabe im Sinne der Widerstandsfähigkeit der verwendeten, gepulverten Glasuren ausfällt; jedoch ist sie in dem ersten Falle durchgehend geringer, als bei den gepulverten Glasuren. Die Beschaffenheit der Glasur fiel je nach der Dauer des Brennens sehr verschieden aus, als die Versuchsplatten durch Auftragen und nachfolgendes Brennen eines ungefritteten Glasurgemisches glasiert wurden. Von 2 Proben, welche mittels des Glasurgemisches, das dem einfachen Monosilicat entsprach, hergestellt waren und sich äußerlich kaum voneinander unterschieden, erwies sich die eine nur kurze Zeit erhitzte beim Kochen in der 4%ig. Essigsäure als vollkommen l., die andere längere Zeit erhitzte gab hingegen nur 22,5 mg Pb an die S. ab. Die Al_2O_3-haltigen Glasuren erwiesen sich wiederum als die widerstandsfähigsten. Im allgemeinen wurde nachgewiesen, daß selbst bei der Verwendung eines an u. für sich beträchtlich l. Glasurgemisches durch günstige Herstellungsbedingungen, z. B. hohe Temp. u. lange Brenndauer bei entsprechend zusammengesetzten Tonen, eine sehr widerstandsfähige Glasur gewonnen werden kann. Für den Verlauf der

Pb-Abgabe ist bei den aufgebrannten Glasuren die Beschaffenheit der Oberfläche von wesentlicher Bedeutung.

Die Verss. mit Kochgeschirren führten zu dem Schluß, daß sich die Abgabe geringer Bleimengen bei gut geratenen oder noch als verkäuflich zu bezeichnenden Irdengeschirren nicht völlig vermeiden läßt. Für die gesundheitliche Beurteilung der untersuchten Geschirre ist es von Bedeutung, daß übereinstimmend mit den übrigen an Glasuren gemachten Erfahrungen die geringe Abgabe von Pb der Glasur der Kochgeschirre bei mehrfachem Auskochen mit sauren Fll. abnimmt und schließlich im praktischen Sinne verschwindet.

Was den *qualitativen Nachweis von Pb durch H_2S* betrifft, so fanden Vff., daß erst bei einem Pb-Gehalt von 8—9 mg in 100 ccm 4%ig. Essigsäure sofort ein Nd. von PbS entsteht, während unter den angewandten Bedingungen eine Menge von 0,2 mg noch deutlich durch die gelbliche Färbung der Fl. erkennbar ist. Die quantitativen Beststs. des Pb-Gehalts bilden für die Frage der Beanstandung ein viel sichereres Kriterium. Nach dem von den Vff. beschriebenen Verf. der Best. betrug die Pb-Abgabe der Geschirre, von den zu schwach gebrannten abgesehen, im Höchstfalle 1,5 mg auf 1 l Gefäßinhalt, in der überwiegenden Mehrzahl jedoch weniger als 1 mg. Mit der Abgabe derartig geringer Pb-Mengen, die sich im übrigen bei der Benutzung der Geschirre noch vermindern, wird man bei der gesundheitlichen Beurteilung der glasierten Geschirre, sofern hierdurch eine Vermittlung zwischen dem technisch Erreichbaren und dem hygienisch Wünschenswerten angestrebt wird, rechnen müssen. Auffallend hoch, sowie stark voneinander abweichend sind die seitens der zu schwach gebrannten Geschirre abgegebenen Pb-Mengen, so daß diese unter allen Umständen aus hygienischen Gründen vom Verkehr ferngehalten werden müßten. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **33**. 203—49. Januar.) PROSKAUER.

C. E. Ramsden, *Die Löslichkeit von Chrom-, Eisen- und Kupferoxyd in Steingutglasuren.* Vf. stellte Verss. über das Aufnahmevermögen von Steingutglasuren (*Blei-* und *Sodakalkglasuren* von der üblichen Zus.) für verschiedene Metalloxyde an, indem er die Glasuren nach Zusatz der Metalloxyde in der in der Praxis üblichen Weise auf Tonscherben durch Eintauchen auftrug und im Ofen bei Glattbrenntempp. von 1000—1100° aufschmolz.

I. Die Löslichkeit von Chromoxyd (geglühtes Ammoniumchromat) ist selten größer als 1% Cr_2O_3. Sie variiert mit der Zus. der Glasur u. steigt durch Erhöhung des SiO_2-Gehaltes (in Bleiglasuren), und sofern die Acidität durch Erhöhung des SiO_2-Gehaltes die gleiche bleibt, und das Verhältnis $SiO_2 : B_2O_3$ nicht kleiner als 5 : 1 wird, durch Verringerung des B_2O_3-Gehaltes, ferner durch Zusatz von etwas (ca. 0,5%) SnO_2, durch Ersatz von ZnO durch PbO, durch Verringerung von Al_2O_3 (solange noch keine Entglasung eintritt). Kein anderes basisches Oxyd scheint dem PbO an Lösungsvermögen für Cr_2O_3 gleichzukommen, wenn auch die gleichzeitige Anwesenheit mehrerer Basen in einer Glasur besser ist als die einer einzigen. Bei Abwesenheit von R_2O-Basen soll der PbO-Gehalt in ungefritteten Glasuren nicht kleiner als 0,7% sein; ist er größer als 0,7%, empfiehlt es sich, einen Teil desselben durch Alkali, CaO, BaO, vielleicht auch MgO zu ersetzen. Die Erhöhung der Brenntemp. auf 1050° erhöht im allgemeinen die Löslichkeit; durch Erhöhung auf 1100° werden die Glasuren infolge von farbigen Ausscheidungen unklar; die letzteren bilden sich um so weniger, je rascher die Glasur abgekühlt wird. Die Farbe der Cr-haltigen Glasuren (gelbgrün bis grün) ist in Alkalierdglasuren lebhafter grün als in Bleiglasuren und wird in den ersteren durch Al_2O_3 mehr gelb, in den letzteren durch Al_2O_3, Tonsubstanz, SnO_2, BaO, CaO mehr braun; eine leicht reduzierende Ofenatmosphäre verstärkt die grüne Farbe.

II. Die Löslichkeit von Eisenoxyd (als Carbonat zugesetzt) (Brenntemp. 1100°) schwankt zwischen 3 u. 14%, steigt durch Erhöhung des SiO_2-Gehaltes, Erniedrigung des Tonerde- oder Kaolinzusatzes, ferner durch Ersatz von SiO_2 durch B_2O_3 (in Bleiglasuren bis 0,5%, in Erdglasuren bis 1,5% B_2O_3), sowie von CaO durch PbO (in Bleiglasuren). PbO als einzige Base verleiht der Glasur ein großes Lösungsvermögen für Fe_2O_3, das durch Zusatz von etwas BaO oder MgO noch erhöht wird. Bei Abwesenheit von R_2O darf der PbO-Gehalt in ungefritteten Glasuren nicht unter 0,7% PbO sinken. ZnO verringert das Lösungsvermögen sehr (höchstens 3% Fe_2O_3). Das Lösungsvermögen variiert meistens mit der Brenntemperatur. Je schneller die Abkühlung erfolgt, desto durchsichtiger sind (nach vorheriger Schmelzung) die Glasuren. Die Farbe (braun) wird in Bleiglasuren durch Al_2O_3, Ton, B_2O_3, BaO verbessert. Sodakalkglasuren bedürfen für Farben gleicher Intensität bedeutend mehr Fe_2O_3 als Bleiglasuren (14% statt 5%).

III. Die Löslichkeit von Kupferoxyd variiert zwischen 3 u. 8%, ist in Erdglasuren größer als in Bleiglasuren u. wird günstig beeinflußt durch Erhöhung von SiO_2, Ersatz von SiO_2 durch B_2O_3 bei konstanter Acidität, Herabsetzung des Al_2O_3, resp. Kaolingehaltes. Bei Abwesenheit von Alkali darf der PbO-Gehalt in ungefritteten Glasuren nicht unter 0,7% PbO sinken. Bei mehr als 0,7% PbO kann ein kleiner Teil desselben durch ZnO oder MgO ersetzt werden, während CaO und BaO von geringer Wrkg. sind. Die Brenntemp. scheint die Löslichkeit bei Bleiglasuren nicht zu beeinflussen. Erdglasuren werden bei höherer Temp. durchsichtiger. Bei 1100° werden die Farben im allgemeinen schon verdorben (der türkisblaue schon oberhalb 1000°). Je rascher die Glasuren gekühlt worden, desto weniger Ausscheidungen treten auf. Die Verflüchtigung von Cu ist bei Bleiglasuren stärker als bei Erdglasuren und in Glasuren, die an CuO gesättigt sind, am größten. Bei allen Bleiglasuren (in geringerem Maße auch bei Erdglasuren) findet nach einigen Monaten eine oberflächliche Zers. statt, wenn der B_2O_3-Gehalt kleiner als 0,5% B_2O_3 ist.

In der an diesen Vortrag anschließenden Diskussion wies **L. Solon** darauf hin, daß sich durch *Verdampfenlassen von Metallverbindungen aus den Glasuren* bei höheren Brenntemperaturen (1200—1400°) schöne farbige Effekte erzielen lassen. Durch *Nickeloxydul*, NiO, lassen sich so auf weißem Porzellan die feinsten in der Keramik denkbaren, den ganzen Scherben durchdringenden braunen Farbentöne erzeugen. (Transact. English Ceramic Society **7**. 21—36; Sprechsaal **42**. 743—44. 23/12. 1909.) GROSCHUFF.

Albert Sailler, *Eine neue Epoche im Eisenhüttenwesen und in der Eisenindustrie.* Schilderung der durch die Einführung des elektrischen Ofens, namentlich bezüglich der Qualität des Eisens, veranlaßten Fortschritte u. ihrer Bedeutung für die gesamte Eisenindustrie. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **57**. 775 bis 779. 18/12. 1909.) GROSCHUFF.

A. Baikow, *Über die Struktur des Stahles bei hohen Temperaturen.* Die Abschreckmethode gibt die Struktur des Stahles bei höheren Tempp. nur unvollkommen wieder. Gute Resultate erhält man durch Ätzen der Schliffe mit HCl-Gas bei der gewünschten Temp., sofern man Erhitzen und Abkühlen des Stahles in trockenem und reinem H_2 vornimmt. Diese Methode gestattet, insbesondere die Natur des *Austenits* (γ-Mischkrystalle) (vgl. Schliffbilder im Original) zu definieren; die Struktur entspricht der der unmagnetischen Spezialstähle, bezw. der abgeschreckten Fe-Mn-C-Legierung von MAURER. (Revue de Métallurgie **1909**. 829; Metallurgie **6**. 743—45. 8/12. 1909.) GROSCHUFF.

H. Pellet, *Praktische Notizen über Zuckerfabrikation. I. Über eine Ursache unbestimmter Verluste bei der Diffusion.* Vf. bespricht den Einfluß der den Rüben anhaftenden Erde auf die Best. des Zuckergehaltes und gibt Vorschriften über eine zweckmäßige Probeentnahme der Rübenschnitzel und eine Best. der Erde, durch welche verhindert werden kann, daß die durch die Erde verursachten Analysendifferenzen etwa als Diffusionsverluste erscheinen könnten. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 459—61. Nov. 1909.) FRANZ.

H. Pellet, *Es gibt keine Verluste bei der Diffusion.* Vf. gibt eine Zusammenstellung der Kontrollvorschriften, die zur Feststellung, daß bei der Diffusion keine Verluste eintreten, erforderlich sind. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 461—63. Nov. 1909.) FRANZ.

H. Pellet, *Über die Menge der reduzierenden Stoffe im Diffusionssaft.* Bestimmt man die reduzierenden Stoffe im Diffusionssaft direkt und nach Behandlung mit Bleiessig und Bleizucker, so erkennt man die Anwesenheit von anderen reduzierenden Stoffen von Lävulose und Dextrose aus der Differenz zwischen der direkten Best. u. der Best. nach dem Klären mit Bleizucker; die Diff. zwischen den Beststt. an den beiden geklärten Säften zeigt die Fällung reduzierender Zucker an. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 463—65. Nov. 1909.) FRANZ.

E. Parow, *Ausbeutetabelle für Kartoffeltrocknung und Stärkefabrikation.* Mitteilung einer Tabelle, aus der sich die Ausbeute an Trockenkartoffeln und Stärke berechnen läßt. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **32**. 601—2. 30/12. 1909.) BRAHM.

Nicola Ricciardelli, *Das künstliche Altern der Branntweine durch die Sonne.* Vf. setzte eine Reihe von Branntweinen und Likören in halbgefüllten, hermetisch verschlossenen Flaschen der Sonne aus u. konnte beobachten, daß durch dies Verf. eine deutliche Verbesserung herbeigeführt wurde, besonders bei jungen Branntweinen. Besonders beobachtet man eine Abnahme des Alkoholgehaltes, eine Aufhellung und eine erhöhte Acidität. Auch der Gehalt an Äthern und Aldehyden nimmt zu, während die höheren Alkohole abnehmen. Der ganze Vorgang beruht auf einer beschleunigten Oxydation. (Staz. sperim. agrar. ital. **42**. 880—89. Barletta. Aug. 1909.) BRAHM.

M. Rigaud, *Über das Schälen der Gerste.* Im Gegensatz zu der Ansicht VOGELS (Ztschr. f. ges. Brauwesen **32**. 464—68; C. **1909**. II. 1503) glaubt Vf., daß das *Schälen der Gerste* eine Reihe nicht zu unterschätzender Vorteile gewährt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **32**. 697—702. 25/12. 1909. München. Wissensch. Stat. f. Brauerei.) BRAHM.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Über die geschwefelten Weine und ihre Wiederherstellung.* Der Vf. erwidert GIMEL (S. 209), daß der Wein in Ggw. von Luft das *Kupfer* sehr leicht angreift, u. alle Weine an O fast gesättigt sind. Das Einbringen von Cu in einen Weinbehälter und das mehrere Tage währende Darinnenlassen ist ein sehr gefährliches Verf. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 224. Sept. 1909. Lab. nat. de Microbiol. Pérou.) BLOCH.

Erich Lach, *Über die Verarbeitung von Cottonölrückständen.* In der Seifen- und Kerzenindustrie finden mehr und mehr die Rückstände der Cottonölraffination Verwendung, die als *Black Grease* und als *Soap Stock* in den Handel kommen. Die

folgende Tabelle gibt die Zus. von 2 Sorten Black Grease a) einer schlechteren Sorte, Farbe bläulichgrün, und b) einer besseren, Farbe blaugrün, in % an:

	W.	Asche	freie H_2SO_4	freie Fettsäuren	Neutralfette	Säureester und Verunreinigungen
Sorte a) . . .	4,2	0,8	10,0	40,0	5,0	40,0
Sorte b) . . .	2,2	0,2	3,6	56,0	28,0	10,0

Bei der Beurteilung der Ware empfiehlt sich die vorsichtige Probedest. in einer Retorte, wobei man das Gew. der überdestillierten Fettsäure ermittelt. Im Handel werden Cottonölrückstände „mit 95% ätherl. Fettsubstanz" verkauft, doch ist dabei zu beachten, daß darunter alle ätherl. Bestandteile, also auch Säureester, Asphaltene, Verunreinigungen zu verstehen sind. Besonders vorsichtig muß man bei der Probenahme von Black Grease sein, da bei längerem Lagern sich die besseren fettsäurehaltigen Anteile an der Oberfläche abscheiden, während die S., Koks und sonstigen Verunreinigungen sich am Boden absetzen. Von besserer Beschaffenheit als der durch die Säureraffination des Cottonöles erhaltene Black Grease ist der bei der Laugenraffination erhaltene dunkle Rückstand, Soap Stock genannt, aus dem durch verd. H_2SO_4 der Fettstoff abgeschieden wird u. als *Cotton oil seed foots* in den Handel kommt. Vf. beschreibt eingehend die Verarbeitung des Black Grease, die in 1. das Ausblasen, 2. das Reinigen der Grease, 3. das Spalten, 4. das Acidifizieren der Black Greasefettsäure, 5. das Trocknen der Fettsäure, 6. die Verarbeitung des Glycerins und 7. die Dest. zerfällt. Bezüglich dieser technischen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Seifensieder-Ztg. **36**. 1440—41. 1/12. 1501—2. 8/12. 1525—26. 15/12. u. 1553—54. 22/12. 1909.) Roth-Cöthen.

W. Schrauth, *Praktische Winke für die Herstellung desinfizierender Seifen.* Eine Entscheidung der Frage, ob den Seifen an sich ein für die Praxis genügender *Desinfektionswert* zukommt oder nicht, ist nach Vf. bis heute nicht zu treffen. Die Seife gehört, wie die Metallsalze, zu den „Desinfizienten erster Ordnung", deren Desinfektionskraft durch den Zusatz von SS. oder Salzen geschwächt werden kann, sei es durch Zurückdrängung der elektrolytischen Dissoziation oder durch chemische Umsetzung. Bei den „Desinfizienten zweiter Ordnung" ist das nicht dissoziierte Molekül der Träger der Desinfektionswrkg. Bei einem mäßigen Zusatz vieler Desinfektionsmittel sauren Charakters auch zu einer sorgfältig bereiteten neutralen Grundseife beobachtet man meist ein völliges Verschwinden der Desinfektionskraft auch des der Seife beigegebenen Mittels, z. B. der Salicylsäure, der Carbolsäure, des Resorcins, Kresols, der Kresolschwefelsäure, des Lysols. Auch hochprozentige Teerseifen können nur geringe Desinfektionskraft besitzen, vorausgesetzt, daß sie nicht etwa stark alkal. sind und auf Grund ihres Alkaligehaltes wirken. Überschreitet der Gehalt der Seife an Medikament gewisse Prozentsätze, so tritt plötzlich eine desinfizierende Wrkg. auf, und zwar dann, wenn der gesamte Alkaligehalt der Seife unwirksam gemacht ist und vielleicht sich aus der hydrolysierten Fettsäure und dem Medikament ein Körper von höherer Desinfektionskraft gebildet hat. So ist z. B. eine Seife mit 50% Carbolsäure in 4%ig. Lsg. einer 5%ig. Carbolsäurelsg. äquivalent (Laubenheimer, Phenol und seine Derivate als Desinfektionsmittel, Berlin 1909, Urban u. Schwarzenberg). Vf. bespricht sodann die Formaldehydseifen, von denen Lysoform (DRP. 141744 u. 145390) sowie die Marmoralpräparate Vorzüge aufweisen. Die Herst. von Sublimatseifen ist zu widerraten, dagegen lassen sich Substanzen verwenden, die Hg in nicht ionisierbarer Form durch S, N oder C an organische Reste chemisch gebunden enthalten. Besonders geeignet zur Fabrikation der Desinfektionsseifen sind nach Vf. die Alkalisalze quecksilbersubstituierter Carbonsäuren (DRP. 216828), die als *Asurolseifen* von

den Elberfelder Fabriken in den Handel gebracht werden sollen. (Seifensieder-Ztg. **36**. 1437—39. 1/12. 1500—1. 8/12. und 1523—25. 15/12. 1909. Berlin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Ernst Luksch, *Vereinfachte Carbonatverseifung.* (Vgl. S. 210.) Die nach dem KREBITZschen Verf. erhaltenen Seifen zeigen eine sehr gute Beschaffenheit, jedoch ist das tägliche Pulverisieren, Auslaugen und Umsetzen tausender kg einer voluminösen Kalkseife nach KREBITZ durchaus nicht angenehm. Zweckmäßiger ist es, nach dem Verf. des Vf. nur so viel, bezw. noch weniger Spaltmittel zuzusetzen, als in der Fettsäure gel. bleibt. Vf. arbeitet nicht im Autoklaven; für minderwertige Waren gebraucht er $^1/_3$—$^3/_4$% ZnO, für bessere 5—10% 15°ige Lauge; fettsäurehaltige Fette werden in der früher angegebenen Weise mit Soda behandelt. Die Apparatur kostet etwa die Hälfte einer Autoklavenanlage. (Seifensieder-Ztg. **36**. 1597. 29/12. 1909. Wien.) ROTH-Cöthen.

Ernst Luksch, *Über Sauerstoffbleichsalze.* Nach Vf. läßt sich *Natriumperoxyd* aufschließen; die Schmelze aus Alkalicarbonaten u. Na_2O_2 reagiert ziemlich heftig, löst im feuerflüssigen Zustande die widerstandsfähigsten Edelmetalle spielend auf, dürfte daher in der Metallurgie, Alizarinfabrikation und auch in der Seifenindustrie eine Rolle spielen. Die Schmelze ist, luftdicht in Wachspapiersäcke eingeschlossen, unbegrenzt haltbar u. enthält den gesamten aktiven O des Na_2O_2, ohne seine unangenehmen Eigenschaften. Wie Na_2O_2 verhält sich BaO_2; durch Verwendung von Borsäure etc. und geeigneten schmelzbaren Salzen erhält man Perborate, Persulfate, organische Superoxyde etc. *Percarbonat* für die Seifenpulverfabrikation erhält man durch Einleiten getrockneter CO_2 in eine Soda-Na_2O_2-Schmelze. Man kann auch direkt metallisches Na in schm. Alkalien lösen, durch Einleiten h. Luft in Superoxyd verwandeln und mit CO_2 das überschüssige Alkali absättigen; Ggw. von W. ist wegen der Explosionsgefahr zu vermeiden. 100%ig. H_2O_2 kann man nach Vf. erhalten, wenn man BaO_2 oder Na_2O_2 mit KW-stoffen oder Ä. zu einem gleichmäßigen Brei anreibt und durch trocknes HCl-Gas zersetzt. Das Reaktionsprod. kann durch Abschleudern, Ausäthern oder Dest. im Vakuum getrennt werden. Statt BaO_2 kann auch jedes andere, aktiven O enthaltende Prod. genommen, statt HCl-Gas andere organische oder anorganische SS. oder sauerwirkende Substanzen benutzt werden. Schließlich lassen sich Persalze auch in der Weise gewinnen, daß ein inniges Gemisch von Superoxyden des Ba, Na etc. mit Ammoniumsalzen derart erhitzt wird, daß das NH_3 unter B. des entsprechenden Persalzes entweicht. Natürlich wird das NH_3 in S. aufgefangen u. das Ba gleichfalls regeneriert. (Seifensieder-Ztg. **36**. 1551—52. 22/12. [23/8.] 1909. Frankfurt a. M.) ROTH-Cöthen.

Richard Schwarz, *Ein neuer Rohstoff der Textilindustrie.* Ein solcher wird aus der europäischen *Brennessel* gewonnen, u. zwar werden die Stengel derselben mittels besonderer Mähmaschinen geerntet, 2—3 Tage getrocknet, mit 8%ig. NaOH gekocht, der Bast abgeschält, im Autoklaven mit NaOH gekocht, mit Ca-Disulfit behandelt, mit $KMnO_4$ gebleicht, mit SO_2 und W. gewaschen und die jetzt schneeweißen Fasern getrocknet. Die Faser zeigt Cellulosenatur, steht hinsichtlich ihrer färberischen Eigenschaften der Baumwolle sehr nahe und ist durch seidenartigen Glanz, hervorragende Festigkeit, Geschmeidigkeit und Weichheit ausgezeichnet. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **13**. 4—5. 1/1.) HENLE.

D. Holde, *Die Petroleum- und Erdwachsindustrie in Rumänien und Galizien.* Vortrag obigen Inhalts mit Betonung der Beziehung der Petroleumprodd. zur Pharmazie. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **19**. 512—28. [2/12.* 1909.] Berlin.) BLOCH.

J. Taffanel, *Über die Versuche hinsichtlich der Verbreitung der Kohlenstaubentzündungen in den unterirdischen Gängen des Bergwerkes.* Die vom Vf. in dem Versuchsgange von LIÉVIN ausgeführten Experimentalunterss. hatten folgendes praktisches Ergebnis. Die Ggw. einer teilweisen Abdämmung, z. B. einer plötzlichen Krümmung im Gang hat die Wrkg., daß die Kohlenstaubexplosion oberhalb der Abdämmung weit weniger heftig ist, als wenn der Gang eine für den Abzug der Gase günstige Form besitzt. Wenn weiter diese teilweise Abdämmung aus beweglichen, unverbrennlichen Massen besteht, so werden diese durch die Gasstöße, welche der Flamme vorausgehen und dieselbe begleiten, völlig aufgewirbelt und bilden dann für dieselbe einen solchen Überschuß an abkühlender Oberfläche, daß die Verbrennung sich nicht weiter fortpflanzen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1127—29. [13/12.* 1909].) DÜSTERBEHN.

N. Welwart, *Chromlederschmiermittel.* Die gegerbten Chromleder werden von ihrem Säuregehalt durch Waschen mit Boraxlsg., doppeltkohlensaurem Natron, Kreide oder dergleichen befreit und dann mit 5—10% Fett eingefettet, um ein Zusammenschrumpfen und Hartwerden des zugerichteten Leders hintanzuhalten. Die benutzten Einfettungsmittel sind im wesentlichen Gemenge von Seifen mit unverseiftem Fett. Der Gesamtfettsäuregehalt schwankt in den Handelsprodd. zwischen 20—70%. Ein brauchbares Ledereinfettungsmittel muß folgenden Anforderungen entsprechen: ausgiebiges Einfettungsvermögen, bedingt durch einen entsprechenden Gehalt an unverseiftem Fett, gute Emulsionsfähigkeit, bezw. haltbare Emulsionen nach dem Vermischen mit W. und fetten Ölen, ohne daß der Gehalt an Fettsäure, bezw. Seife auf Kosten des Neutralfettgehaltes über ein gewisses Maximum ansteigt; Abwesenheit von Stearinsäure und Mineralöl. (Seifensieder-Ztg. **36**. 1598. 29/12. 1909. Wien. Chem.-mikroskop. Lab. Dr. WITTELS u. WELWART.) ROTH-Cöthen.

Patente.

Kl. 12i. Nr. 217550 vom 4/11. 1908. [5/1. 1909].

Oscar Bender, Potsdam, *Verfahren zur Herstellung von Stickoxyden aus Stickstoff-Sauerstoffgemischen unter Benutzung eines bei der Verbrennung nennenswerte Wassermengen liefernden Brennstoffes.* Bei dem Verf. wird in einem Schachtofen oder dergleichen ein von einem Kühlmittel durchflossenes Röhren- oder Kammersystem, z. B. von Schlangen-, Spiral- oder Ringform angeordnet, und zwar in der Weise, daß das an den Außenwänden dieser Kühlrohre gebildete fl. W., ohne in den Reaktionsraum zurückzugelangen, entfernt wird. Dies kann in der verschiedenartigsten Weise geschehen, z. B. dadurch, daß man den Röhren eine nach der Außenseite des Ofens hin geneigte Form gibt, so daß das Kondenswasser an ihnen entlang läuft und seitlich auf eine Rinne gelangt, durch die es abläuft. Auf diese Weise gelingt es, dem Reaktionsgemisch den Wasserdampf und die Wärme gleichzeitig plötzlich zu entziehen, wodurch eine wesentliche Erhöhung der Ausbeute gegenüber einer derartigen Anordnung der Kühleinrichtung erzielt wird, bei welcher das Kondenswasser in den Ofen zurückfließen und sich dort mit den Reaktionsgasen vermischen könnte.

Kl. 12i. Nr. 217722 vom 9/7. 1907. [8/1. 1910].

Alfred Coehn und **Hans Becker**, Göttingen, *Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure durch Oxydation von schwefliger Säure mittels ultravioletten Lichtes.* Zu der Veröffentlichung (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 545; C. **1907**. II. 878) ist nach-

zutragen, daß der wichtigste Faktor zur Erreichung einer vollständigen Vereinigung von *Sauerstoff* und *Schwefeldioxyd* die Innehaltung einer geringen Lichtstärke ist. Die zur Verwendung gelangenden Quecksilberlampen sollen nicht dem für Beleuchtungszwecke geeignetsten Typus angehören, d. h. hohen Quecksilberdampfdruck besitzen, sondern sollen mit kleinem Quecksilberdampfdruck betrieben werden. Mit Herabsetzung der Lichtstärke aber wird die rein katalytische Wrkg. des Lichtes verzögert; deshalb ist zur Erzielung einer genügend hohen Temp. der Gase die Zuführung von Wärme notwendig, zweckmäßig bis zur Erreichung von mehr als 300°. An Stelle von reinem Sauerstoff und reiner schwefliger S. kann man auch Luft, bezw. Röstgase verwenden. Es wurde weiter gefunden, daß die Lichtrk. dem Massenwirkungsgesetz gehorcht, und daß demnach die Ausbeute sich durch Erhöhung der Sauerstoffkonzentration steigern läßt. Zweckmäßig ist es, das System dabei teilweise inhomogen zu machen, z. B. durch stellenweise Abkühlung.

Kl. 12i. Nr. 217723 vom 24/3. 1908. [12/1. 1910].

N. L. Heinz, La Salle (Ill., V. St. A.) und **Hugo Petersen**, Wilmersdorf b. Berlin, *Verfahren zur Absorption von Stickstoffverbindungen bei der Herstellung von Schwefelsäure nach dem Kammerverfahren.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die zur Absorption der Stickstoffverbb. dienenden Räume ausschließlich mit einer Schwefelsäure von 54—56 Bé. als Absorptionssäure und unter Fortfall der gewöhnlichen starken Berieselungssäure berieselt werden.

Kl. 12k. Nr. 217680 vom 30/3. 1909. [10/1. 1910].

Louis Dill, Frankfurt a/M., *Vorrichtung zum Abtreiben von Gas aus gashaltigem Wasser mittels Dampf.* Die insbesondere zum Abtreiben von *Ammoniak* dienende Vorrichtung besteht aus übereinander angeordneten Behältern, die ein- und ausfahrbare Tauchglocken enthalten, deren Wände mit den Wänden der Behälter Abteilungen bilden, deren mittelste Dampfaustrittstutzen im Boden der Behälter derart überdeken, daß das gashaltige W. in den Abteilungen gegen die Glocken geschleudert wird, während die Zwischenwände einen Richtungswechsel und eine Verlängerung des Weges der Fl. bewirken.

Kl. 12i. Nr. 217619 vom 27/2. 1909. [7/1. 1910].

Dimitri Peniakoff, Brüssel, *Verfahren zur beschleunigten Überführung von Natriumcarbonat in Natriumbicarbonat.* Es hat sich gezeigt, daß der Zusatz ganz geringer Mengen von Ammoniak oder Ammoniumcarbonaten zu den konz. Sodalsgg. eine ganz wesentliche Beschleunigung der Rk. mit der Kohlensäure und eine erheblich schnellere B. des Bicarbonats zur Folge hat. Diese Erscheinung der erleichterten Kohlensäureabsorption u. der Übertragung der S. auf das Monocarbonat macht sich schon deutlich bemerkbar bei einem Ammoniakgehalt der Sodalaugen von 0,5 Ammoniak auf 100 Teile wasserfreie Soda.

Kl. 12n. Nr. 217724 vom 14/6. 1908. [8/1. 1910].

Ignaz Weinmayr, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von kolloidalem Quecksilber.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß *Gold*sol in einer Verdünnung von etwa 1 : 1000000 mit der gleichen Menge einer *Quecksilber*salzlsg. von gleicher Stärke vermischt wird, die mit 1 pro Mille *Wasserstoffsuperoxyd* versetzt ist. Das Prod. ist eine wasserhelle Fl., welche auf H_2O_2 auch noch in starker Verdünnung heftig katalytisch wirkt, und zwar etwa tausendmal stärker als die Goldlsg. So bewirkt ein Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd einen Gasblasennebel, bei günstiger Temp. ein starkes Aufbrausen von Sauerstoff, auf alle Fälle eine völlige Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds in einigen Minuten, nachweisbar durch Permanganat.

Im Verlauf einiger Tage nimmt die Wirksamkeit der Fl. ab, wohl durch Eindringen des an der Oberfläche der Goldteilchen abgeschiedenen metallischen Quecksilbers in den Goldkern unter B. von Amalgam. Für die praktische Anwendung muß die Lsg. demnach in zwei Teilen aufbewahrt werden.

Kl. 12o. Nr. 217555 vom 14/5. 1908. [5/1. 1910].

Géza Austerweil, Neuilly b. Paris, *Verfahren zur Darstellung von Campher aus Borneol und Isoborneol.* Das Verfahren zur Darst. von *Campher* aus *Borneol* und *Isoborneol* ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxydation durch Luft oder Sauerstoff in Ggw. von *Salpetersäure* und *Vanadinsäure* bewirkt. Man kann auch Borneol oder Isoborneol unter Anwendung von Salpetersäure als Elektrolyt und in Ggw. von Vanadinsäure, event. unter Einleiten von Luft oder Sauerstoff, elektrolytisch oxydieren.

Kl. 12p. Nr. 217557 vom 28/4. 1909. [4/1. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 214716 vom 25/7. 1908; C. **1909**. II. 1510.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Darstellung von 1-p-Dialkylaminophenyl-2-alkyl-3-oxymethyl-5-pyrazolonen.* Die Abänderung der durch Pat. 214716 u. dessen Zusatz 217558 (nachstehend) geschützten Verfahren zur Darst. von *1-p-Dialkylaminophenyl-2,4-dialkyl-3-oxymethyl* u. *1-p-Dialkylaminophenyl-2-alkyl-3-oxymethyl-5-pyrazolonen* besteht darin, daß man hier in an sich bekannter Weise in die freie Aminogruppe der entsprechenden 1-p-Aminophenylpyrazolone entweder durch Behandeln mit Chloressigsäure zwei Essigsäurereste einführt und durch Erhitzen Kohlensäure abspaltet oder durch Behandeln mit Formaldehyd und Blausäure nur einen Essigsäurerest einführt, das erhaltene Cyanmethylaminophenylpyrazolon mit alkylierenden Mitteln behandelt und verseift. — *1-p-Aminophenyl-2,4-dimethyl-3-oxymethyl-5-pyrazolon* gibt mit Chloressigsäure *1-p-Aminophenylpyrazolondiessigsäure*, die mit verd. Schwefelsäure als weißes Krystallmehl ausgefällt wird, l. in überschüssiger Mineralsäure; in k. W. und in k. A. wl., leichter l. in der Wärme. Beim Erhitzen auf etwa 235° zers. sie sich unter Kohlensäureabspaltung. Zur Überführung in das *1-p-Dimethylaminophenyl-2,4-dimethyl-3-oxymethyl-5-pyrazolon* erhitzt man die Diessigsäure mit der einem Molekül entsprechenden Menge verd. Salzsäure 10—12 Stdn. auf 140—150°. — *1-p-Aminophenyl-2,4-dimethyl-3-oxymethyl-5-pyrazolon* gibt mit *Formaldehyd*, Bisulfitlsg. und Cyankalium *1-p-Cyanmethylaminopyrazolon*, ein Öl, wl. in Essigester und Bzl., l. in A. und in h. W.; mit Jodmethyl und Methylalkohol entsteht *1-p-Methyl-ω-cyanmethylaminophenyl-5-pyrazolon*, das sich durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure verseifen läßt.

Kl. 12p. Nr. 217558 vom 28/4. 1909. [4/1. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 214716 vom 25/7. 1908; früheres Zus.-Pat. 217557; vorstehend.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Darstellung von 1-p-Dialkylaminophenyl-2-alkyl-3-oxymethyl-5-pyrazolonen.* Bei weiterer Ausarbeitung des Verf. des Patentes 214716 wurde gefunden, daß nicht nur die 1-p-Dialkylaminophenyl-2,4-dimethyl-3-oxymethyl-5-pyrazolone sich durch hervorragende antipyretische Wrkg. auszeichnen, sondern daß diese Eigenschaft allgemein den 1-p-Dialkylaminophenyl-2,4-dialkyl-3-oxymethyl-5-pyrazolonen zukommt, sowie auch, daß die Methyl-, bezw. Alkylgruppe in 4-Stellung für die antipyretische Wrkg. nicht erforderlich ist, vielmehr auch durch Wasserstoff und andere Substituenten ersetzt sein kann. — *1-p-Dimethylaminophenyl-2-methyl-3-oxymethyl-5-pyrazolon* (aus *1-p-Aminophenyl-2-methyl-3-oxymethyl-5-pyrazolon*) bildet farblose Krystalle, F. 186°; wl. in k. W., l. in h. W.; ll. in A. u. Chlf., wl. in Ä. u. Bzl. Die

Lsg. des Chlorhydrats wird durch Eisenchlorid rot gefärbt. — Das *1-p-Aminophenyl-2-methyl-3-oxymethyl-5-pyrazolon* läßt sich darstellen durch Kondensation von *p-Nitrophenylhydrazin* mit *Äthoxyacetylmalonester*. Der zunächst erhaltene *1-p-Nitrophenyl-3-äthoxymethyl-5-pyrazolon-4-carbonsäureester* bildet hellgelbe Kryställchen, F. 135 bis 137°. Durch Erhitzen mit Salzsäure erhält man daraus unter Abspaltung von A. und Kohlensäure *1-p-Nitrophenyl-3-oxymethyl-5-pyrazolon*. Letzteres wird durch Methylieren in *1-p-Nitrophenyl-2-methyl-3-oxymethyl-5-pyrazolon* übergeführt. Reduziert man diese Nitroverb. mit Zinn und Salzsäure u. übersättigt die eingedampfte entzinnte, salzsaure Lsg. mit Alkali, so fällt das *1-p-Aminophenyl-2-methyl-3-oxymethyl-5-pyrazolon* aus. Durch Umkrystallisieren aus W. oder A. wird die Base rein erhalten. In h. W. und in A. ist sie ll., wl. in Ä. u. Bzl.; sie schm. bei 223 bis 225°. — *1-p-Aminophenyl-2-methyl-3-oxymethyl-4-äthyl-5-pyrazolon* wird auf folgende Weise erhalten: Durch Kondensation von p-Nitrophenylhydrazin mit Äthylacetessigester gewinnt man *1-p-Nitrophenyl-3-methyl-4-äthyl-5-pyrazolon*, das durch Methylieren mittels Dimethylsulfat in *1-p-Nitrophenyl-2,3-dimethyl-4-äthyl-5-pyrazolon* übergeführt wird; gelbe Krystalle (aus Essigester), F. 129—131°. Durch Einw. von Brom entsteht *1-p-Nitrophenyl-2-methyl-3-brommethyl-4-äthyl-5-pyrazolon*, gelbe Krystalle (aus Essigester), F. 163—165°. Beim Erhitzen mit W. auf 120° entsteht *1-p-Nitrophenyl-2-methyl-3-oxymethyl-4-äthyl-5-pyrazolon*, das, aus A. umkrystallisiert bei 169—170° schm. Reduziert man das Nitrooxymethyläthylpyrazolon mit Zinn u. Salzsäure und übersättigt die eingedampfte entzinnte Lsg. mit Alkali, so wird das *1-p-Aminophenyl-2-methyl-3-oxymethyl-4-äthyl-5-pyrazolon* als Krystallmehl ausgefällt. Aus W. krystallisiert diese Base in Prismen vom F. 244—245°; in Bzl., Chlf., Essigäther ist sie wl. Das durch Methylieren aus ihr gewonnene *1-p-Dimethylaminophenyl-2-methyl-3-oxymethyl-4-äthyl-5-pyrazolon* bildet, aus verd. A. krystallisiert farblose Blättchen, die bei 183—184° schmelzen.

Kl. 12p. Nr. 217620 vom 17/7. 1907. [7/1. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 214376 vom 4/5. 1907; C. **1909**. II. 1510.)

Chemische Werke vorm. **Heinrich Byk**, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung einer in Wasser leicht löslichen Doppelverbindung aus Theophyllin und Piperazin.* Die Abänderung des durch Pat. 214376 geschützten Verfahrens zur Darst. einer in W. ll. Verb. aus Theophyllin und Piperazin besteht darin, daß man hier an Stelle der freien Komponenten deren Salze, z. B. Theophyllinbarium und basisches Piperazinsulfat, oder diesen entsprechende Gemische aufeinander einwirken läßt.

Kl. 12q. Nr. 217560 vom 17/6. 1908. [4/1. 1910.]

Louis Blumer, Zwickau. *Verfahren zur Herstellung von Schellackersatzmitteln.* Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die in bekannter Weise aus Phenolen und *Formaldehyd* erhältlichen alkalilöslichen harzartigen Kondensationsprodd. sauer oder alkalisch mit Oxydationsmitteln, wie Persulfaten oder Perboraten, behandelt. Hierdurch werden die Kondensationsprodd. geruchlos u. unempfindlich gegen Luft und Licht gemacht. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Verwendung von *Phenol* u. von *o-Kresol* als Ausgangsmaterial.

Kl. 12r. Nr. 217659 vom 10/5. 1908. [10/1. 1910].

Chemische Fabrik Lindenhof C. Weyl & Co., A.-G., Mannheim, *Verfahren zur Entwässerung und teilweisen Destillation von Teer.* Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man den durch ein Röhrensystem fließenden *Teer* im luftverdünnten Raum unter Anwendung von Abwärme beliebiger Herkunft erwärmt.

Kl. 21b. Nr. 217685 vom 20/2. 1909. [8/1. 1910].

Richard O. Heinrich, Berlin, *Normalelement in H-Form.* Das Element ist dadurch gekennzeichnet, daß in der M. des Gefäßes röhrenförmige, die Stromleitungsdrähte aufnehmende Zugänge angeordnet sind, welche mit dem Bodenteil der H-Schenkel in Verb. stehen und wie die H-Schenkel Elektrodenmasse enthalten, welche durch einen auf die in den H-Schenkeln befindliche Elektrodenmasse ausgeübten Druck in ihrer Lage erhalten bleibt.

Kl. 21b. Nr. 217686 vom 20/2. 1909. [8/1. 1910].

Richard O. Heinrich, Berlin, *Normalelement in H-Form mit einer Scheidewand gemäß Patent 103985.* (Vgl. C. **99**. II. 799.) Durch einen auf die Scheidewand ausgeübten Druck wird die darunter befindliche Elektrodenmasse in der durch die Scheidewand gehenden senkrechten Röhre beliebig hoch, vorzugsweise noch über das Niveau des Elektrolyten im Gefäß emporgedrückt u. in dieser Lage gehalten, um zu verhindern, daß die Elektrolytflüssigkeit an die in der Regel aus amalgamiertem Platin bestehenden Polleitungen der Elektrode treten kann.

Kl. 21f. Nr. 217732 vom 16/4. 1909. [11/1. 1910].

Adrian Denman Jones, Holloway, Engl., *Bogenlampenelektrode mit einem mittleren Kohlekern, welcher ein Chemikaliengemisch zwischen radialen Vorsprüngen trägt.* Die radialen Vorsprünge unterstützen durch ihre Form das Festhalten der Chemikalien, wodurch Zerbröckeln vermieden und der Gebrauch von Mischungen, die nicht gut anhaften, ermöglicht wird.

Kl. 21f. Nr. 217767 vom 14/2. 1908. [11/1. 1910].

Carbone-Licht-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Chamotteeinsatz für den Lichtbogen von Bogenlampen.* Es ist vorteilhaft, wenn der Chamotteeinsatz für den Lichtbogen von Bogenlampen einen genügend weiten Einschnitt besitzt, der so weit in den Einsatz geht, daß dieser bis zur Durchtrittsöffnung für die Kohlen aufgeschnitten ist, wodurch die inneren Spannungen des Einsatzes sich infolge der starken Erhitzung nicht erhöhen können, und die Zirkulation der Luft u. der Verbrennungsgase in gewissem Maße ungehindert erfolgen kann.

Kl. 21f. Nr. 217781 vom 7/1. 1908. [14/1. 1910].

Ernst Ruhstrat, Göttingen, *Verfahren zur Herstellung von Glühfäden aus einer aluminothermischen Mischung.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die aluminothermische Mischung nicht unmittelbar zur Herst. des Gebrauchsfadens dient, sondern nach dem Abbrennen in reduzierender Atmosphäre gepulvert wird und hieraus in bekannter Weise nach dem Pasteverf. die Glühlampenfäden hergestellt werden.

Kl. 22a. Nr. 217627 vom 24/10. 1908. [8/1. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 214496 vom 30/5. 1908; früheres Zus.-Pat. Nr. 216642; C. **1909**. II. 1513 u. **1910**. I. 131.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von sauren Wollfarbstoffen.* Die Abänderung des durch Hauptpat. 214496 geschützten Verf. zur Darst. von sauren Wollfarbstoffen besteht darin, daß man hier 2 Moleküle der Diazoverbb. desselben oder verschiedener *Aminophenyläther* oder ihrer Homologe oder Substitutionsprodd. mit peri-*Aminonaphtholsulfosäuren*, wie *1-Amino-8-naphthol-3,6-* oder *-4,6-disulfosäure*, kuppelt.

Kl. 22a. Nr. 217628 vom 7/11. 1908. [7/1. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 208968 vom 29/3. 1908; früheres Zus.-Pat. Nr. 214798; C. **1909**. II. 1514.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Entwicklerfarbstoffen.* Die Abänderung der durch die Patente 208968 und 214798 (C. **1909**. I. 1623 und II. 1514) geschützten Verfahren besteht darin, daß man an Stelle der mononitrobenzoylierten Diamine hier deren Sulfosäuren verwendet. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Verwendung von p-Nitrobenzoyl-p-phenylendiaminsulfosäure.

Kl. 22b. Nr. 217570 vom 16/3. 1909. [5/1. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 177574 vom 10/10. 1905; C. **1906**. II. 1796.)

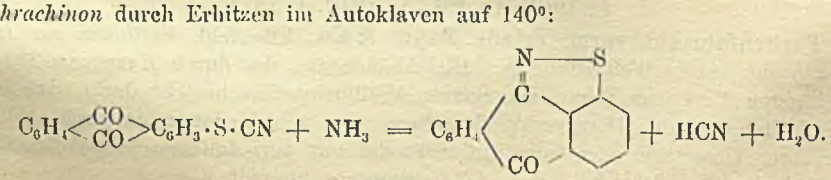
Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe.* Es wurde gefunden, daß sich auch die aus *Halogenbenzanthronen* mittels Ätzalkalien oder Alkoholaten entstehenden und in dem Pat. 194252 (C. **1908**. I. 1013) beschriebenen Farbstoffe mit Halogen oder Halogen entwickelnden Mitteln in Halogenderivate überführen lassen, die wertvolle Küpenfarbstoffe darstellen. Diese unterscheiden sich von den Ausgangsfarbstoffen sowohl in chemischer, wie auch in tinktorieller Beziehung. So färbt z. B. das chlorierte „*Iso-Violanthren*" in noch leuchtenderen rotstichigeren Nuancen als der nicht chlorierte Farbstoff, während das bromierte „*Iso-Violanthren*" klare blaustichigviolette Töne gibt, wie sie mit „Iso-Violanthren" selbst nicht zu erhalten sind.

Kl. 22b Nr. 217571 vom 18/12. 1908 [4/1. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 216305 vom 22/10. 1908; C. **1909**. II. 2107.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe.* Die Abänderung der durch die Patente 216305, 216686 und 216924 (C. **1909**. II. 2107; **1910**. I. 132 u. 312) geschützten Verf. zur Darst. nachchromierbarer Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe besteht darin, daß man die dort verwendeten Oxycarbonsäuren der Benzolreihe hier durch die entsprechenden Phenole oder ihre carboxylfreien Abkömmlinge ersetzt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. der Farbstoffe aus *Aldehydo-o-kresotinsäure* und *o-Kresol*, sowie aus *Aldehydo-2-naphthol-3-carbonsäure* und *o-Kresol.*

Kl. 22b. Nr. 217688 vom 2/12. 1908. [12/1. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 216306 vom 18/11. 1908; vgl. C. **1910**. I. 69.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von schwefel- und stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten.* Die Abänderung des durch Patent 216306 geschützten Verf. zur Darst. von schwefel- u. stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten besteht darin, daß man die dort unter anderen als Ausgangsprodd. benutzten *Anthrachinon-α-rhodanide* und ihre Derivate anstatt mit Ammoniak bei Ggw. von Schwefel hier mit Ammoniak allein behandelt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von *1-Anthrathiazol* aus *α-Rhodananthrachinon* durch Erhitzen im Autoklaven auf 140°:



Kl. 22g. Nr. 217508 vom 27/9. 1908. [4/1. 1910].

Paul Horn, Hamburg, *Eiweißhaltige Anstrichmassen.* Es wurde gefunden, daß durch Mitverwendung von Halogenhydrinen, z. B. *Epichlorhydrin*, beim Lösen von Eiweißsubstanz eine besondere Geschmeidigkeit erzielt wird, wodurch das Reißen und Springen der ausgetrockneten Eiweißschicht vermieden wird.

Kl. 23c. Nr. 217689 vom 9/10. 1907. [11/1. 1910].

Marx & Rawolle, New-York, *Verfahren zum Destillieren von Glycerin mit Dampf unter vermindertem Druck und unter Ausnutzung der bei der Kondensation der Dämpfe des Destillats frei werdenden Wärme.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß auf mehrere Verdampfer verteilte Glycerinmengen mit Hilfe eines einzigen, die einzelnen Verdampfer von oben nach unten durchströmenden Dampfstromes unter inniger Vermischung des letzteren mit dem in feiner Verteilung herabrieselnden *Glycerin* und nachfolgender Überhitzung des Glycerinwasserdampfgemisches nacheinander destilliert werden, wobei das in jedem Verdampfer entstehende Dampfgemisch vor seinem Übertritt in den nächstfolgenden Verdampfer je einen Heißwasserkondensator durchströmt, dessen Temp. mit Hilfe eines mechanisch regelbaren Vakuums auf einer solchen Höhe konstant gehalten wird, daß nur die Glycerindämpfe, nicht aber die Wasserdämpfe kondensiert werden und somit nur diese in den nächsten Verdampfer übertreten können. Man kann zur Kondensation der aus den einzelnen Verdampfern kommenden Glycerinwasserdämpfe etwa 80° h. W. verwenden, wobei das letztere in Dampf verwandelt wird, der mit dem zur Dest. des Glycerins benutzten Dampfstrom vor dessen Eintritt in den ersten Verdampfer vereinigt wird.

Kl. 40c. Nr. 217632 vom 6/10. 1908. [7/1. 1910].

Edoardo Sanna, Iglesias, Sardinien, *Verfahren zur Nutzbarmachung des auf elektrolytischem Wege erhaltenen Zinkschwammes.* Das Verf. besteht darin, daß der *Zinkschwamm* in einer Lsg. von Natriumnitrat gewaschen u. dann in noch feuchtem Zustand bis auf 100—150° erwärmt und gleichzeitig einem starken Druck von ungefähr 1000 kg pro qcm ausgesetzt wird. Hierbei wandelt sich der Zinkschwamm in dichtes, metallisches *Zink* um, das ohne weiteres handelsfähig ist.

Kl. 48b. Nr. 217489 vom 16/4. 1907. [3/1. 1910].

Carl Kneffel und **Martin Winterbauer**, Nürnberg und **Richard Wachwitz**, Hersbruck b. Nürnberg, *Verfahren zum Überziehen von Eisen und Stahl mit Metallen durch Überhitzen des Überzugsmetalls.* An der Oberfläche der Eisen- oder Stahlgegenstände werden Weichmetalle eingeschmolzen. Um das Ablaufen des Überzugsmetalls bei dem bis über den F. des Weichmetalls hinaus erfolgenden Erhitzen zu verhindern, werden die Gegenstände nach dem Überziehen, aber vor dem Schmelzen mit einem den Fluß des Überzugsmetalls verhindernden Überzug versehen, der so zusammengesetzt sein soll, daß er zugleich die Oxydation des Überzugsmetalls während des Glühprozesses hindert. Es eignet sich hierfür die Mischung einer neutralen Erdfarbe, wie z. B. Kreide, mit einer wss. Ammoniaklsg. Das Überziehen des Grundmetalls mit einem Weichmetall oder dessen Legierung kann bei Verwendung eines schmelzflüssigen Bades aber auch gleichzeitig mit dem Glühen bewirkt werden, und zwar in der Weise, daß man auf das in dem geschmolzenen Weichmetall eingetauchte Grundmetall den elektrischen Strom einwirken läßt, um es dadurch zum Glühen zu bringen.

Kl. 49f. Nr. 217637 vom 26/2. 1908. [7/1. 1910].

Albert Nielsen, Drammen, Norwegen, *Verfahren zum Löten von Aluminium,*

Der gereinigte Gegenstand wird vor dem Überziehen mit einem Nickel- oder Kupferüberzug im elektrischen Bade einem galvanischen Ätzungsprozeß unterworfen, um die Fläche des *Aluminiums* zur Aufnahme des Überzuges besonders geeignet zu machen.

Bibliographie.

Jago, W., Manual of Forensic Chemistry, dealing especially with Chemical Evidence, its Preparation and Adduction. London 1909. 8. 264 pg. cloth. Mark 5,20.

Jesionek, A., Lichtbiologie. Experimentelle Grundlagen der modernen Lichtbehandlung. Braunschweig 1910. 8. 185 SS. Mark 4.

Jones, L., and **Scard, P. J.**, The Manufacture of Cane Sugar. London 1909. 8. cloth. Mark 12,80.

Kahlenberg, L., Outlines of Chemistry. London 1909. 8. with figures. cloth. Mark 11,20.

Kayser, E., et **Manceau, E.**, Les Ferments de la graisse des Vins. Parts 1909. gr. in-8. 135 pg. av. 32 planches coloriées. Mark 21.

König, J., Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. 4., vollständig umgearbeitete Auflage. (3 Bände.) Band III: Untersuchung von Nahrungs-, Genußmitteln u. Gebrauchsgegenständen. (2 Teile.) Teil 1: Allgemeine Untersuchungsverfahren. Berlin 1910. gr. 8. XIV u. 722 SS. mit 405 Figuren. Halbfranzband. Mark 26.

Band I u. II. 1903—1904. 1553 u. 1582 SS. mit Fig. Halbfranzband. Mark 68.

Marcon, E., Notions élémentaires sur la Métallurgie et le travail des Métaux Ferreux. Paris 1909. 8. av. planches et figures. Mark 3.

Monier, E., **Chesney, F.**, et **Roux, E.**, Traité théorique et pratique sur les Fraudes et Falsifications des denrées alimentaires, boissons, substances médicamenteuses etc. Volume II. Paris 1909. 8. 563 pg.

L'ouvrage complet, 2 vols., 1908—1909. Mark 16.

Niewenglowski, G. H., Traité pratique des Photographie des Couleurs. Paris 1909. 8. av. figures. Mark 2,50.

Pozzi-Escot, M. E., Les synthèses dans le groupe de l'indigo. Paris 1909. 8. 108 pg. Mark 1,50.

Rengade, E., Analyse thermique et Métallographie microscopique. Paris 1909. 8. IV et 176 pg. av. 12 planches et 53 figures. toile. Mark 5.

Rimbach, E., Chemisches Praktikum für Mediziner. 2., umgearbeitete Auflage. Bonn 1910. 8. 180 SS. Leinenband. Mark 4.

Rosenbusch, H., Elemente der Gesteinslehre. 3., neubearbeitete und vermehrte Auflage. Stuttgart 1909. gr. 8. 692 SS. mit 2 Tafeln u. 107 Figg. Mark 23.

Sperber, J., Leitfaden für den Unterricht in der Anorganischen Chemie, didaktisch bearbeitet. (3 Teile.) Zürich 1909. 8. 120, 169 und 536 SS. mit Figuren. Mark 9,60.

Thorpe, E., History of Chemistry. London 1909. 8. 156 pg. cloth. Mark 1,20.

Schluß der Redaktion: den 31. Januar 1910.