Chemisches Zentralblatt.

1910 Band I. Nr. 12. 23. März.

Apparate.

Neue *Uhrglasklemme.* Sie besteht aus 2 kurzen Stäbchen, die mittels federnden Stahldrahtes miteinander verbunden sind; die Handhabung ist äußerst bequem und leicht, und die Beanspruchung der beiden zusammengehaltenen Uhrgläser nicht derart, daß Bruch, wie häufig bei anderen stärkeren Klemmen, möglich ist. Zu beziehen von J. J. GRIFFIN & SON, Ltd. (Chem. News **101**. 71. 11/2.) RÜHLE.

E. Murmann, *Kniefiltriertrichter.* Vf. hat Trichter mit einer Knickung zu Beginn des Ablaufrohres konstruiert zum schnellen und ununterbrochenen Filtrieren. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **12**. 305; Chem.-Ztg. **34**. 124. 8/2. Pilsen.) ALEFELD.

J. Edmond Aps, *Schwebehalter für gefüllte Tiegel und Schalen.* Vf. empfiehlt zum Tragen von gefüllten Tiegeln oder Schalen die Verwendung eines Schwebehalters, der aus einem Drahtring besteht, an dem drei Ösen angebogen sind zur Befestigung von drei Tragschnuren, die in gleicher Länge oben zusammengeknotet werden. (Chem.-Ztg. **34**. 151. 15/2. Antwerpen.) ALEFELD.

A. Van Raalte, *Ein Perforierapparat.* Beschreibung eines zur Perforation mit schweren Fll. wie CCl_4 dienenden *Extraktionsapparates.* (Chemisch Weekblad **7**. 191. 19/2. Dordrecht.) HENLE.

H. Siedentopf, *Lichtreaktionen im Kardioidultramikroskop.* (Vgl. S. 786.) Genauere Beschreibung der Erscheinungen, die man bei der äußerst intensiven Beleuchtung an ultramikroskopischen Teilchen von *Gold*, *Eosin*, *Berlinerblau*, *Benzopurpurin* u. *Silberbromid* beobachtet. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**. 3—6. Jan. Jena.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Démichel, *Einfluß des Volumens und Gewichtes von Aräometern auf die durch Capillaritätserscheinungen hervorgerufenen Fehler.* Aus den Gleichgewichtsbedingungen eines Aräometers in einer Fl. folgt, daß eine Änderung der Oberflächenspannung eine Verschiebung der Gleichgewichtslage des Aräometers bedingt, die dem Doppelten der Änderung der Oberflächenspannung direkt, dem Radius des Stieles und der Differenz der D. der Fl. und D. der Luft umgekehrt proportional ist. Bei schlecht benetzenden Fll. sind daher App. mit dickeren Stielen zu verwenden. Da Änderungen der Oberflächenspannung gewöhnlich eine Verminderung der normalen Werte bewirken, so ist bei mehreren Ablesungen die auszuwählen, die dem tiefsten Einsinken des App. entspricht. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 667—69. Januar.) FRANZ.

Richard Burian, *Zur Methodik der Ultrafiltration.* Während die BECHHOLDsche Methode der Filterherst. keiner Verbesserung bedarf, genügen die Filtrierapparate nicht den Anforderungen. Vf. hat deshalb einen *Ultrafiltrierapparat* kon-

struiert, der es ermöglicht, bei kontinuierlicher Durchmischung des Filtrats die Druckverluste so klein zu machen, daß sie selbst bei stundenlang fortgesetzter Filtration nur wenig fühlbar werden. Über die Anordnung vgl. Original. Das Prinzip der Rührvorrichtung, falls man eine solche benutzen will, besteht darin, daß das den Druck erzeugende Gas selbst die Fl. durchmischt, indem es durch dieselbe fortdauernd hindurchperlt. Nach dem Verf. (vgl. Original) lassen sich Ultraviltrationen auch bei relativ hohem Druck (z. B. bei 10 Atmosphären) unter beständigem Rühren anstandslos stundenlang fortsetzen. (Zentralblatt f. Physiol. **23**. 767—72. 22/1. [4/1.] Neapel. Physiol. Lab. d. zoolog. Station.) RONA.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Dolezalek, *Zur Theorie der binären Gemische und konzentrierten Lösungen. II.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **64**. 727; C. **1909**. I. 57; BEIN, Ztschr. f. physik. Ch. **66**. 257; C. **1909**. I. 1846; MÖLLER, S. 136.) 1. *Gemisch Äthyläther-Chloroform.* Berechnung der Verss. von GUTHRIE (Philos. Magazine [5] **18**. 495), welche gleichzeitig die Möglichkeit der Zerlegung der gemessenen Totaltensionen in die Partialtensionen zeigen sollen. Die Mischungen enthalten eine Verb. der Komponenten (*Chloroformäther*) im molekularen Verhältnis 1 : 1; Maximalgehalt (bei 19°) an derselben 24 Mol.-% bei 50 Mol.-% Gesamt-Chlf.

2. Gemische verflüssigter Gase: *Mischungen von flüssigem Sauerstoff und Stickstoff.* Berechnung der Partialdruckmessungen von INGLIS (Proceeding of the Phys. Soc. **20**. 640; Philos. Magazine [6] **11**. 640; C. **1906**. I. 1815). Flüssiger Sauerstoff zeigt bei tiefen Tempp. (unter 86° absol.) eine mit steigender Temp. abnehmende partielle Assoziation; bei 74,7° absol. sind auf 1 Mol. O_4 3,03 Mol. O_2, bei 79,07° absol. 4,53 Mol. O_2 vorhanden. — *Mischungen von flüssiger Kohlensäure und flüssigem Schwefeldioxyd.* Berechnung der Totaldruckmessungen von BLÜMCKE (Ann. der Physik [3] **34**. 10). Bei 0 u. 10° entsprechen die gemessenen den idealen Werten; bei —10° sind erstere ein wenig höher.

3. Zur Theorie der Gaslöslichkeit. Faßt man die mit Gas gesättigte Fl. als hochkonz. Lsg. einer Fl. in verflüssigtem Gas auf, so hat man nach dem Dampfspannungsgesetz für den Partialdruck p des Gases die Beziehung:

$$p = p_0 \cdot q, \tag{1}$$

worin q der Molenbruch an gel. W. und p_0 die Dampfspannung der verflüssigten, reinen Monomole des Gases. Löst man dasselbe Gas bei gleichem Druck und gleicher Temp. in verschiedenen Fll., mit denen es sich chemisch nicht verbindet, so haben p und p_0 überall denselben Wert, und die durch den (wahren) Molenbruch q ausgedrückte Löslichkeit eines Gases hat für alle chemisch indifferenten Fll. dieselbe Größe. Dieses Gesetz vermag die Beobachtungsresultate quantitativ zu erklären, wie Vf. an den Messungen von JUST (Ztschr. f. physik. Ch. **37**. 342; C. **1901**. II. 81) zeigt.

Bezeichnet M das Mol.-Gew. der Fl., d ihre D. und n die Zahl der Grammole in 1 l Gas, so hat man:

$$l = \frac{q}{1-q} \cdot \frac{1000\, d}{n\, M}, \tag{2}$$

und kann (für nichtassoziierte Fll.) die Gaslöslichkeit lediglich aus der Tension des verflüssigten Gases dem absol. Wert nach berechnen. Bei hohen Gasdrucken (z. B. CO_2 bei 20°) muß, wenn man nicht Assoziation annehmen will, an Stelle von p_0 der auf den idealen Zustand reduzierte Druck ($p_r = p_0 + a/V^2$) gesetzt werden. Bei den *Lösungen von Kohlensäure in Chloroform* zeigt sich deutlich eine geringe

chemische Einw. Liegt die Sättigungstemp. der Lsg. oberhalb der kritischen Temp. des Gases (z. B. N_2 und CO), so erhält p_0 nur eine theoretische Bedeutung und muß einer bekannten Gaslöslichkeit entnommen werden. Vielleicht eröffnet sich hier ein Weg zur *Bestimmung des wahren Molekulargewichtes von Flüssigkeiten durch Messung der Gaslöslichkeit.* — Der Molenbruch q einer Gaslsg. muß sich prozentisch in gleicher Weise mit der Temp. ändern, wie der (reduzierte) Sättigungsdruck der verflüssigten Monomole des Gases und (bei nichtassoziierten Fll.) mit steigender Temp. abnehmen. Dies ist in der Tat der Fall, auch wenn die Löslichkeit mit der Temp. zunimmt (z. B. N_2 in Bzl.).

Aus den beiden Gleichungen (1) und (2) läßt sich ferner das JUSTsche Gesetz (das Verhältnis der Löslichkeiten zweier indifferenter Gase ist konstant) folgern, falls das Mol.-Gew. der Fl. durch Auflösen des Gases nicht merklich geändert wird. Die Konstante dieses Gesetzes ist gleich dem reziproken Verhältnis der Tensionen der verflüssigten Gasmole. — Die Komponenten einer Mischung behalten, falls keine chemische Einw. oder Dissoziation stattfindet, stets ihr Eigenvolumen (vgl. Vf., Mitteilung I.). Berechnungen des Vfs. an Lsgg. von CO_2, bezw. Luft in Bzl. zeigen, daß die gel. Gase die D. der fl. Gase besitzen, und daß der *Zustand der Gase in Gaslösungen* auch oberhalb der kritischen Temp. des Gases dem fl. Aggregatzustand entspricht.

4. Mischungswärme. Gemische, deren Tensionskurven geradlinig verlaufen, zeigen keine Wärmetönung beim Vermischen. Die Mischungswärme ist negativ, wenn die Tensionskurven oberhalb der idealen Geraden liegen (z. B. O_2 und N_2), positiv, wenn die Kurven unterhalb der Geraden liegen (z. B. Chlf. und Ä.). Dies folgt auch sowohl aus der Theorie des Vfs. als aus der NERNSTschen Gleichung für die Mischungswärme. Bei hinreichend hoher Temp. werden alle Tensionskurven geradlinig.

Folgendes ist nun erwiesen: 1. Das einfache *Dampfdruckgesetz* gilt streng für *Gemische von flüssigen Kohlenwasserstoffen und ihren Halogensubstitutionsprodukten.* — 2. Die für eine Fl. berechnete *Assoziationskonstante* ist bei den Mischungen derselben unabhängig von dem anderen Bestandteil. — 3. Das Dampfdruckgesetz gilt auch für *Gemische verflüssigter Gase* bei tiefen Tempp. — 4. Das Gesetz bleibt auch für *Gemische verflüssigter Gase mit flüssigen Kohlenwasserstoffen* (Gaslöslichkeiten) gültig. (Ztschr. f. physik. Ch. **71.** 191—213. 25/1. 1910. [13/9. 1909.] Charlottenburg. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

A. Hantzsch, *Über den Zustand von Stoffen in absoluter Schwefelsäure.* (Erwiderung an ODDO u. SCANDOLA, Ztschr. f. physik. Ch. **66.** 138; C. **1909.** I. 1734; vgl. auch Gaz. chim. ital. **39.** II. 144; C. **1909.** II. 2114. 2115.) Nach E. BECKMANN lassen sich Versuchsfehler bei ebullioskopischen Beststt. am deutlichsten dadurch nachweisen, daß man in jeder Versuchsserie die Einzelbeststt. auf die Differenzen der eingewogenen Substanzmengen und der Siedepunktserhöhungen bezieht. Dieses Verf. wurde sowohl auf die Versuchsreihen von HANTZSCH und Mitarbeitern (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **65.** 41; C. **1909.** I. 419 und frühere) als auch auf die von ODDO u. SCANDOLA angewandt. — Aus den in der Zusammenfassung gezogenen Schlüssen des Vfs. sei folgendes hervorgehoben: ODDO u. SCANDOLA haben in des Vfs. Arbeiten überhaupt keinen experimentellen Fehler finden können. Dagegen haben sie die molare Gefrierpunktserniedrigung der Schwefelsäure etwas zu niedrig gefunden. Viele ihrer Einzelbeststt. sind schwankend und ungenau, die daraus ermittelten Mol.-Geww. meist zu klein. Die Beststt. von Pyridin u. Anilinbasen sind ebenfalls zu klein, weil sich diese Basen in Schwefelsäure chemisch etwas verändern (sulfurieren). Unrichtig sind die Behauptungen bezüglich der Löslichkeiten der Sulfate in konz. H_2SO_4 nur mit der Hälfte ihrer Mol.-Geww., bezüglich des

Anhydridgehaltes der S. von HANTZSCH, bezüglich der Weglassung der Anfangswerte und endlich bezüglich der *Hydroniumtheorie.* (Ztschr. f. physik. Ch. **68.** 204—13. 9/11. [18/8.] 1909; Gaz. chim. ital. **39.** II. 512—27. 17/12. [5/11.] 1909. Chem. Inst. Univ. Leipzig.) BLOCH.

V. Bournat, *Ionenadsorption.* Die Best. der Oberflächenspannung von stark dissoziierten *Elektrolyten* ergibt, daß Elektrolyte mit zwei einwertigen *Ionen* im allgemeinen die *Oberflächenspannung des Wassers* erhöhen. Die SS., HCl, HNO_3, HBr, erniedrigen dagegen diese Oberflächenspannung. Bezeichnen γ_1 und γ_2 die Oberflächenspannungen des Wassers und des Elektrolyten, so ist $\gamma_2-\gamma_1$ für $^1/_{10}$-n. Lsgg. von *NaCl* + 0,25, von *KCl* + 0,23, von KNO_3 + 0,20, von *HCl* — 0,07, von HNO_3 — 0,10 C. G. S. Die anomale Erniedrigung, die die H-Ionen hervorrufen, läßt sich erklären unter der Annahme, daß an der Trennungsfläche von Luft und Lsg. eine Anhäufung von H-Ionen stattfindet. Trägt man, für eine und dieselbe Konzentration (> oder = $^1/_{10}$-n.) als Abszissen die Mol.-Geww. der Elektrolyte und als Ordinaten die Werte für $\gamma_2-\gamma_1$ auf, so erhält man bei Anwendung von Elektrolyten mit 2 einwertigen Ionen eine ziemlich gerade Linie. Die SS. ergeben eine Gerade, die der obigen parallel läuft und unterhalb dieser liegt. Bei Ggw. einer geringen Menge von mehrwertigen Ionen zeigen beide Linien die Tendenz, ineinander überzugehen, indem die zweite Gerade sich hebt. Die Differenz der Ordinaten scheint auf die Adsorption der H-Ionen in der Oberflächenschicht zurückzuführen zu sein; ohne diese Adsorption müßten die SS. demselben Gesetz gehorchen wie die anderen Elektrolyte. Ist γ_H die Differenz der Ordinaten, so folgt aus Verss. für $^1/_{10}$-n. Lsgg. γ_H = 0,35 C. G. S.

KOH und *NaOH* erhöhen die Oberflächenspannung des W. Für die gleiche Konzentration ergeben sie eine Gerade, die zwischen den beiden oben erwähnten liegt und ihnen annähernd parallel läuft. Es scheint daher, daß auch eine Adsorption der OH-Ionen stattfindet, und zwar ist γ_{OH} = 0,25 C. G. S. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149.** 1366—68. [27/12.* 1909.].) BUGGE.

G. Guglielmo, *Über die Bedingung des Gleichgewichts zwischen einer verdünnten Lösung und dem reinen, durch ein halbdurchlässiges Diaphragma getrennten Lösungsmittel oder dem Dampf des Lösungsmittels.* Die korrekte und sichere thermodynamische Herleitung der osmotischen Theorie läßt einige Kleinigkeiten im Unklaren, die der Vf. aufklären möchte, wobei er von VAN DER WAALSschen Formeln ausgeht. Die rein mathematischen Deduktionen entziehen sich einer kurzen Wiedergabe. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18.** II. 536—44. 5/12.* 1909.) W. A. ROTH-Greifswald.

G. Bakker, *Zur Thermodynamik der Capillarschicht.* In fehlerhafter Anwendung der Thermodynamik auf die Theorie der Capillarschicht variiert man oft die Oberfläche einer bestimmten M. der Fl. und identifiziert nun die hierbei in der Oberfläche auftretende Spannung mit der bekannten Größe von LAPLACE. Auch ist die Gleichung: $dQ = d\varepsilon - Hds$ bei der Betrachtung der Capillarschicht als eines Gebildes auf sich selbst nicht exakt und soll ersetzt werden durch:

$$dQ = d\varepsilon + p_N\, dv - Hds,$$

wo p_N den Dampfdruck und v das spez. Volumen der Capillarschicht bedeutet. Die letzte Gleichung gibt den richtigen Ausdruck für die spez. Wärme der Capillarschicht (pro Masseneinheit). Bei der Anwendung der Thermodynamik auf die Capillarschicht wird oft übersehen, daß, wenn man nicht das GIBBSsche Potential

$\left(\frac{d\varepsilon}{dm}\right)_{\eta^v}$ einführen will, man nicht eine Einheit der Oberfläche, sondern eine Massen-einheit betrachten muß. Die spez. Wärme einer Capillarschicht pro Einheit der M. ist eine Größe, wie die spez. Wärme einer gesättigten Fl. oder eines gesättigten Dampfes. Die Änderung dieser Größe mit der Temp. ist bis jetzt völlig unbekannt. Die Energiegleichung, welche man bei der Betrachtung eines ganzen Gefäßes, gefüllt mit Fl., Dampf und die Capillarschicht als Übergangsschicht, erhält, ist nicht zu verwechseln mit der nämlichen Gleichung für eine Lamelle. (Ztschr. f. physik. Ch. **68**. 684—92. 14/1. 1910. [19/7. 1909].) LEIMBACH.

Giovanni Malfitano, *Über den kolloidalen Zustand. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Eisenhydroxydchloridkolloide und ihre Erforschung mittels der Ultrafiltration.* Vf. setzt seine bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 920; C. **1905**. I. 135) mitgeteilte Versuchstheorie, nach der die Kolloide Systeme sind, welche aus Gruppierungen einer wechselnden Anzahl von unl. Molekülen mit einem Ion eines elektrolytisch dissoziierten Moleküls bestehen, auseinander u. beschreibt seine schon vor längerer Zeit ausgearbeitete Methode der Ultrafiltration (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 1221. **140**. 1245. **143**. 296. **148**. 1045; C. **1905**. I. 321. II. 20. **1906**. II. 845. **1909**. II. 3). Weiter bespricht Vf. die Zus. der Micellen, die Reinheit der kolloidalen Lsgg., den osmotischen Druck, die Gefrierpunktserniedrigung der Micellarlsgg., die Dimension der Micellen und ihre Eigenschaftsänderung in bezug ihrer und des Mediums Zus. Die Änderungen des Kolloids lassen sich auf folgende drei Fälle zurückführen: 1. Das Kolloid wird flockig und fällt aus, wenn die Anzahl der aktiven Moleküle abnimmt; es verteilt sich hingegen um so besser, je größer die Anzahl dieser Molekeln ist. Die Änderungen können jedoch nur innerhalb sehr enger Grenzen als umkehrbar betrachtet werden. 2. Wenn die aktiven Moleküle wegen Ggw. eines Elektrolyten mit gleichnamigem Ion nicht ionisiert bleiben können, wird das Kolloid flockig und fällt aus, ohne jedoch eine Änderung seiner Zus. zu erleiden. In diesem Falle ist die Erscheinung reversibel, während der Zeit, in welcher die Zus. unverändert bleibt. 3. Wenn durch Wechselwrkg. die aktiven Moleküle in weniger l. und weniger elektrolysierbare Molekeln umgesetzt werden, so fällt das Kolloid flockig aus, und diese Änderung ist nicht umkehrbar. (Ztschr. f. physik. Ch. **68**. 232—53. 9/11. [22/7.] 1909. Paris. PASTEUR-Inst.) LÖB.

Wilhelm Biltz, *Über die Adsorption der arsenigen Säure durch Eisenhydroxyd.* Verfasser wendet sich gegen die Einwendungen von REYCHLER (S. 321), der die experimentellen Resultate des Vfs. nicht durch die vom Vf. gewählte Anschauungen über einen Adsorptionsvorgang, sondern durch die Annahme einer Hydrolyse auf Grund der dreibasischen Natur der arsenigen S. erklären will. (Journ. de Chim. physique **7**. 570—74. 30/12. [10/10.] 1909. Clausthal. Chem. Lab. d. Bergakademie.) LÖB.

Ernst Friederich, *Untersuchungen über das Leclanchéelement.* Vf. untersucht theoretisch und experimentell alle Einzelheiten des LECLANCHÉschen Elementes bezüglich seiner praktischen Brauchbarkeit mit dem Resultate, daß es bei Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse der chemischen Rk. und einiger Verbesserungen noch immer unübertroffen ist. Die Verbesserung müßte wesentlich in der Lsg. der Frage bestehen, wie das entstehende $Zn(OH)_2$ aus der Depolarisationsmasse ferngehalten werden kann, damit dieselbe ihre Leitfähigkeit während der Entladung beibehält. (Elektrochem. Ztschr. **16**. 219—23. Nov. 1909. 252—56. Dez. 1909. 287—92. Jan. 1910.) LÖB.

W. Stortenbeker, *Bewegungserscheinungen bei Quecksilberelektroden.* Zusammenstellung und Besprechung einschlägiger, leicht ausführbarer Verss. (Chemisch Weekblad **7**. 43—57. 15/1. s'Gravenhage.) HENLE.

R. A. Millikan, *Eine neue Änderung der Nebelmethode zur Bestimmung der elementaren elektrischen Ladung und des wahrscheinlichsten Wertes der Masse dieser Ladung.* Der Vf. hat die THOMSON-WILSONschen Methode, die Ladung der in ionisierter Luft entstehenden Nebeltröpfchen zu bestimmen, derart vervollkommnet, daß sie bis auf 2% genaue Werte liefert, vorausgesetzt, daß das STOKESsche Gesetz für die fallenden Nebeltröpfchen anwendbar ist. Für die Dämpfe von W. und A. ergab sich, daß die Ladung der einzelnen positiven Tröpfchen stets ein ganzzahliges Vielfache von $4{,}65 \cdot 10^{-10}$ ist, und zwar das 2—6-fache. Die besten anderweitigen Bestst. dieses Wertes führen zu dem übereinstimmenden Mittelwerte von $4{,}69 \cdot 10^{-10}$. Die Übereinstimmung dieser nach verschiedenen anderen Methoden erhaltenen Werten beweist die Anwendbarkeit des STOKESschen Gesetzes. (Philos. Magazine [6] **19**. 209—28. Febr. 1910. [9/10. 1909.] RYERSRON Lab. Univ. of Chicago.) SACKUR.

T. Royds, *Weitere Experimente über die Konstitution des elektrischen Funkens.* Das Spektrum eines oszillatorischen Funkens wurde unter verschiedenen Bedingungen auf einen sich rasch bewegenden Film photographiert (vergl. Trans. Roy. Soc. A. **203**. 333). Die Ergebnisse haben im wesentlichen physikalisches Interesse. Hervorzuheben ist, daß die Verdampfung von Metallelektroden sofort mit dem Beginn der Entladung einsetzt. (Philos. Magazine [6] **19**. 285—90. Febr. Physical. Lab. Univ. of Manchester.) SACKUR.

L. Houllevigue, *Darstellung dünner Metallblättchen durch Verflüchtigung im Vakuum.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1320; C. **1909**. II. 95.) Der Vf. erzeugt auf Glas dünne Metallschichten, indem er im Vakuum einen elektrisch erhitzten Draht verdampft. Ein gleichmäßiger Metallüberzug auf der Glasplatte wird dadurch erzielt, daß man letztere, bezw. ihre um eine vertikale Achse drehbare und mit einer Fe-Platte versehene Unterlage mittels eines durch das Glas hindurch wirksamen Magneten in rasche Rotation versetzt. Am besten verfährt man so, daß man nicht einen Draht aus dem betreffenden Metall erhitzt, sondern einen Pt-Draht, der galvanoplastisch mit dem zu verdampfenden Metall überzogen ist. Die Methode wurde angewandt auf folgende Metalle: Platin, Gold, Silber, Eisen, Kupfer, Cadmium, Zink, Zinn. Im allgemeinen haben die so erhaltenen Metallniederschläge Spiegelglanz und sind durchsichtig. *Silber* zeigt, in dünner Schicht, im durchfallenden Licht violette Färbung, die für die dickeren Schichten in Purpur übergeht. Verflüchtigtes *Gold* ist im reflektierten Licht fast farblos; im durchgehenden Licht wechselt die Farbe, je nach der Dicke, von Rosa nach Violett. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1368—69. [27/12.* 1909.].) BUGGE.

M. A. Rosanoff und **C. W. Easley**, *Über den Partialdruck binärer Gemische.* (Ztschr. f. physik. Ch. **68**. 641—83. 14/1. — C. **1909**. II. 1618.) LEIMBACH.

Lüppo-Cramer, *Kolloidchemie und Photographie.* I. *Über die Zerstäubung der Silberhaloide durch strahlende Energie.* Vf. diskutiert zunächst die bisherige Literatur. Eine direkt erkennbare Veränderung der Struktur von AgBr-Gelatineschichten unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen konnte Vf. nicht feststellen. Mikroskopisch fand **W. Scheffer** deutliche Anzeichen einer durch die Röntgenstrahlen erfolgten Zersplitterung des AgBr-Korns (die zur Herst. der Platten verwendete Gelatine muß durch Eiweiß geklärt werden). — Die mechanische Ver-

änderung der Silberlialoide durch die strahlende Energie ist eine allgemeine Erscheinung, die stets neben der chemischen Veränderung einhergeht. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 6. 7—10. Jan. Frankfurt a. M. Wissensch. Lab. der Dr. C. SCHLEUSSNER-A.-G.) GROSCHUFF.

L. Brüninghaus, *Über das Gesetz vom Phosphorescenzoptimum. Versuch einer Theorie.* (Vgl. S. 502.) Der Vf. gibt, auf Grund früher entwickelter Anschauungen über die Beziehungen zwischen Absorption und Phosphorescenz, eine physikalische Deutung der *Phosphorescenzoptimum*-Erscheinungen. Nähres darüber muß im Original nachgelesen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1375—77. [27/12.* 1909.].) BUGGE.

Jean Becquerel, *Einfluß eines magnetischen Feldes auf die Dämpfung von Lichtschwingungen.* (Vgl. S. 894.) Bei der Zerlegung der Absorptionsbande $\lambda = 537\ \mu\mu$ des *Xenotims* in 2 zirkular entgegengesetzt polarisierte Komponenten (wobei Magnetfeld, optische Krystallachse u. Lichtbündel parallel gerichtet sind) ist die verzögerte Komponente (nach Rot hin) schwach sichtbar, die Ränder sind ziemlich deutlich, u. die ganze Bande ist symmetrisch. Die andere Komponente ist dagegen sehr intensiv und ihr Aussehen dissymmetrisch, indem der Rand nach Rot hin ziemlich scharf, der nach Violett zu verschwommen ist; das Absorptionsmaximum liegt also nicht in der Mitte dieser Komponente. — Die Bande 399 $\mu\mu$ des *Tysonits* gibt im Magnetfeld zwei Komponenten mit gleichen Absorptionsmaxima. Die verzögerte Komponente ist aber viel verschwommener und breiter als die beschleunigte; auch ist ihr Rand nach der Seite der zunehmenden Wellenlängen hin verschwommener als nach der entgegengesetzten.

Möglicherweise sind die Unterschiede in der Breite und Schärfe der Zirkularkomponenten einer magnetisch zerlegten Bande zurückzuführen auf die Wirkung, die das Magnetfeld auf die Dämpfung der Lichtschwingungen ausübt. Diese Erscheinung ist um so deutlicher, je tiefer die Temp. ist. Bei den Dämpfen kann der Einfluß des Magnetfeldes auf die Dämpfung die Intensitätsdissymmetrien erklären; bei den Krystallen genügt eine derartige Erklärung nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1364—66. [27/12.* 1909.].) BUGGE.

A. E. H. Tutton, *Die Benutzung von Wellenlängenstrichen als Grenzlinien auf Maßstäben.* Der Vf. erhält scharfe Teilstriche (40000 pro Zoll) auf poliertem Spiegelmetall, das mit einem dünnen Deckglas bedeckt ist. Da $^1/_{40000}$ Zoll einer Wellenlänge von rotem Licht äquivalent ist, so entspricht der Abstand zwischen 2 nebeneinander liegenden Linien nur 2 Interferenzbanden. Die Dicke jeder Linie ist kleiner als eine einzelne Interferenzbande. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **83**. 81. 10/12. [10/6.*] 1909.) BUGGE.

E. W. B. Gill, *Der elektrische Effekt des ultravioletten Spektrums.* Zur Unters. des kurzwelligen Spektrums wird der sog. lichtelektrische Effekt benutzt. Das Licht eines Al-Funkens trat durch einen Spalt und eine parallel machende Linse aus Quarz auf ein Quarzprisma, durch das er spektral zerlegt wurde. Die austretenden Strahlen fielen durch ein System von Linsen auf eine Zinkplatte. Zur Vergrößerung des lichtelektrischen Effektes war dieser nach dem Vorgange TOWNSENDs eine zweite Platte gegenübergestellt; zwischen beiden Platten bestand ein elektrisches Feld von 700 Volt/cm bei einem Gasdruck von 4 mm. Die allgemeinen Ergebnisse der Unters. sind die folgenden: Trägt man als Abszissen den Brechungsexponenten von *Quarz* für die ultravioletten Strahlen, der nach RUBENS mit abnehmender Wellenlänge zunimmt, und als Ordinate die Stärke des lichtelektrischen Effektes auf, so erhält man zwei deutliche Maxima bei den Brechungsindices 1,66 und 1,68.

und dazwischen ein scharfes Minimum. Die Wellenlängen, die zu den Brechungsexponenten $>1{,}65$ gehören, sind nicht bekannt, da die Messungen von RUBENS nur bis zu diesem Werte reichen. Wahrscheinlich entspricht das elektrische Minimum einem Absorptionsband des Quarzes, und es ist bemerkenswert, daß dieser Stoff für noch kürzere Wellenlängen entgegen der allgemeinen Ansicht wieder durchlässig wird. (Philos. Magazine [6] **19**. 290—300. Febr. Lab des Prof. TOWNSEND.)
SACKUR.

F. Haber, *Über den Innenkegel der Bunsenflamme* (mit Versuchen von **B. S. Lacy**). Alle bisherigen Beobachtungen (DAVIDSON, TUFTS, LACY, EPSTEIN u. KRASSA) lassen auf ein erheblich größeres Leitvermögen des grünen Innenkegels der Bunsenflamme bei hohem Primärluftgehalt schließen. Dieses erheblich höhere *Leitvermögen* nimmt an der Lichtgrenze außerordentlich rasch und stark ab. Gleichzeitig zeigt sich, daß an der Grenze des Innenkegels gegen das Zwischengas die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der das Wassergasgleichgewicht sich herstellt, sehr abnimmt. Der Zusammenhang von Leuchten und Leiten ist schon früher und besonders von TUFTS hervorgehoben worden. Nach Ansicht des Vfs. gehört die katalytische Wrkg. auf das Wassergasgleichgewicht in denselben Zusammenhang, die Gasionen wirken katalytisch.

Es könnte sich aber auch um eine Strahlungswrkg. handeln. Aber eine Strahlung von größerer Wellenlänge kommt nicht in Betracht, da sie in das Zwischengas eindringen und dort den reaktionsbeschleunigenden Einfluß üben müßte, den wir nur im Kegel selber finden, und eine äußerst kurzwellige Strahlung würde wieder als Ionisator wirken, so daß wir doch wieder auf die freien Ionen zurückkämen. Es scheint, daß die Verhältnisse in einer Explosionszone, wie wir sie im Innenkegel einer Bunsenflamme vor uns haben, unter dem Gesichtspunkt zu betrachten sind, daß in der ersten Phase der Rk. Ionen hervorgebracht werden, die unter B. neuer chemischer Stoffe zusammentreten. Gegenüber den Erscheinungen im Lichtbogen und im Funken, im Ozonrohr und im Glimmstrom besteht dann nur der prinzipielle Unterschied, daß die Hervorbringung der Ionen in einem Falle auf chemischem, im anderen auf elektrischem Wege erfolgt.

Auch mit den Erscheinungen an der Oberfläche weißglühender Körper besteht eine große innere Verwandtschaft. Die Rolle der elektrischen Teilchen tritt niemals hervor, wenn sich die thermodynamischen Gleichgewichte der ungeladenen Stoffe praktisch augenblicklich einstellen. Wo das nicht der Fall ist, können wir je nach Umständen Reaktionsbeschleunigung oder Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht beobachten. (Ztschr. f. physik. Ch. **68**. 726—52. 14/1. 1910. [9/8. 1909.] Karlsruhe. Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie d. techn. Hochschule.)
LEIMBACH.

F. Epstein und **P. Krassa**, *Über die Leitfähigkeit des inneren Konus gespaltener Flammen, nebst Bemerkung über die Explosibilität von Gasgemischen.* TUFTS (Physical review **21**. 409; **22**. 713) hat aus seinen Verss. geschlossen, daß die spezifische Leitfähigkeit des inneren Konus einer gespaltenen Bunsenflamme einen sehr viel höheren Wert besitzt als das Gas, welches aus dem Innenkegel hervorgeht. Nach HABER (s. voranst. Ref.) handelt es sich um ein so rasches Herunterbrechen der Leitfähigkeit des Innenkegels auf das viel niedrigere Leitvermögen des Zwischengases, daß man praktisch von einer sprunghaften Abnahme reden darf. Vff. sorgen zunächst für einen möglichst ruhig brennenden Kegel und arbeiten mit feinen, nahe aneinander gerückten Elektronen. Die Verss. mit der Leuchtgas-Luftflamme ergeben, daß für 1 mm Drahtabstand 1 mm über der Konusspitze nur $^1/_3$—$^1/_4$ der Leitfähigkeit gefunden wird, die bei Berührung der Drähte mit der Konusspitze sich zeigt. Mit fallendem Sauerstoffgehalt des verbrennenden Gases verschwindet der Sprung in

der Leitfähigkeit. Bei der Kohlenoxyd-Luftflamme ist der Sprung nur gering. Durch Zusatz von Kohlensäure wird wider Erwarten die Explosibilität der Leuchtgas-Luftflamme erhöht, die Flamme schlägt zurück. Es wird gezeigt, wie eine neue Betrachtungsweise der Verss. von EITNER (Unterss. über die Explosionsgrenzen brennbarer Gase und Dämpfe. Habilitationsschrift, München 1902) dieses Verhalten bis zu einem gewissen Grade voraussehen läßt. Auch dort zeigt sich schon, daß die *Explosibilität* der Gemische keine additive Funktion ist. (Ztschr. f. physik. Ch. **71**. 28—46. 18/1. 1910. [9/8. 1909.] Karlsruhe. Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie d. techn. Hochschule.) LEIMBACH.

W. P. Jorissen und **N. H. Siewertsz van Reesema**, *Einiges über das Auslöschen von Flammen.* Wie schon CLOWES (Journ. Soc. Chem. Ind. **13**. 1155; C. **95**. I. 418) gefunden hat, wird eine in einer abgeschlossenen Atmosphäre brennende Flamme durch Zuleiten von CO_2 rascher zum Verlöschen gebracht als durch Zuleiten von N; das Auslöschvermögen von CO_2 ist also größer als das des N. Der Grund hierfür liegt in der größeren molekularen spezifischen Wärme und dem größeren Wärmeleitungsvermögen des Kohlendioxyds. — Beststt. der Zus. einer Atmosphäre, in welcher eine CO-Flamme erlischt, ergaben, daß die übrigbleibende Atmosphäre noch 11,2% O enthält; die nach Erlöschen einer H-Flamme in einer abgeschlossenen Atmosphäre zurückbleibende Luft enthielt dagegen nur noch 4 bis 4,4% O. (Chemisch Weekblad **6**. 1053—62. 25/12. 1909. Leiden. Anorg.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

Arthur Lapworth und **James Riddick Partington**, *Der Einfluß des Wassers auf die Wirkungskraft des Chlorwasserstoffs in alkoholischer Lösung.* Durch tintometrische Verss. mit Aminoazobenzol und p-Toluolazodiphenylamin als Indicatoren und durch Messung der Veresterungsgeschwindigkeit der Phenylessigsäure wurde der Einfluß von Wasser auf die *Wirkungskraft der alkoh. HCl* bei der Salzbildung und Esterkatalyse (Journ. Chem. Soc. London **93**. 2187; C. **1909**. I. 640) bestimmt. Die erhaltenen Resultate lassen erkennen, daß die Wirkungskraft einer sehr verd. Lsg. von HCl in feuchtem A. eine inverse lineare Funktion der anwesenden Wassermenge ist, solange die Konzentration des W. kleiner als $^1/_9$-n. ist. Unter den angeführten Bedingungen ist die Wirkungskraft des HCl der Konzentration des HCl direkt, der Summe aus einer Größe r und der Konzentration des W. umgekehrt proportional, wobei r der *Wasserwert des Alkohols* (l. c.) ist, der bei 25° zu ca. 0,10 gefunden wurde, d. h. die Wirkungskraft des HCl in absol. A. wird durch Zusatz von 0,1 Grammol W. per 1 l A. um die Hälfte vermindert. Die *Veresterungsgeschwindigkeit einer Carbonsäure* in A. ist bei kleinen Konzentrationen dem Prod. aus der Konzentration der S. in die Wirkungskraft des Katalysators proportional. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 19—34. Januar. Manchester. Univ. SCHUNCK Lab.) FRANZ.

Anorganische Chemie.

Pierre Camboulives, *Einwirkung der Tetrachlorkohlenstoffdämpfe auf die Anhydride und Oxyde.* Vf. hat eine Reihe von Oxyden und Anhydriden der Metalle und Metalloide der Einw. von CCl_4-Dämpfen unterworfen, die Reaktionstemp. bestimmt u. die Natur des Reaktionsprod. festgestellt. Der Eintritt der Rk. gab sich entweder durch Glüherscheinungen oder durch reichliche Entw. von $COCl_2$, durch eine Veränderung des Aussehens des Prod. oder durch das Auftreten von Dämpfen des flüchtigen Chlorids zu erkennen. Die Ergebnisse waren folgende. I. Reaktionstemp., II. gebildetes Prod.:

	I.	II.		I.	II.
As_2O_3	365°	Trichlorid	Sm_2O_3	250°	Chlorid
Sb_2O_3	390°	Trichlorid	ThO_2	420°	Chlorid + Oxychlorid
Sb_2O_5	420°	Pentachlorid	BeO	400°	Chlorid
V_2O_5	490°	Tetrachlorid	MgO	390°	Chlorid
Nb_2O_5	215°	Oxychlorid + Chlorid	ZnO	400°	Chlorid
Ta_2O_5	250°	Chlorid	CdO	380°	Chlorid
ZrO_2	400°	Chlorid	Al_2O_3	390°	Chlorid
SnO_2	398°	Tetrachlorid	Co_2O_3	550°	Chlorid
TiO_2	430°	Chlorid	Ni_2O_3	550°	Chlorid
BaO	330°	Chlorid	Fe_2O_3	245°	Chlorid
SrO	310°	Chlorid	Mn_2O_3	400°	Chlorid
CaO	310°	Chlorid	Cr_2O_3	580°	Chlorid
Ce_2O_3	350°	Chlorid	MoO_3	510°	Pentachlorid
La_2O_3	330°	Chlorid	WO_3	560°	Oxychlorid
Nd_2O_3	320°	Chlorid	UO_3	360°	Tetra- + Pentachlorid
Pr_2O_3	250°	Chlorid			

SiO_2 und B_2O_3 werden nicht angegriffen. Für eine Reihe von Chloriden, vor allem für diejenigen der seltenen Erden, des Cr, Ni, V, Ti, Zr, Be etc., ist dieses Verf. eine brauchbare Darstellungsmethode. — Bei allen Rkk. bilden sich CO_2, $COCl_2$ und, wenn die Temp. eine höhere ist, auch Cl und JULINsches Chlorid. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 175—77. [17/1.*].) DÜSTERBEHN.

Pierre Camboulives, *Einwirkung der Tetrachlorkohlenstoffdämpfe auf gewisse Mineralien.* (Vgl. vorst. Ref.) Die meisten natürlichen, binären, O-haltigen Verbb. werden von den CCl_4-Dämpfen ebenso leicht angegriffen, als die Prodd. des Laboratoriums. Eine Ausnahme bildet z. B. die *Tonerde.* Die durch Glühen von Ammoniakalaun gewonnene Tonerde verwandelt sich bei 390° vollständig in Chlorid, während *Korund* unter den gleichen Bedingungen nur zu 11,3 % angegriffen wird. Dieser Unterschied ist auf die geringere Porosität des Korunds zurückzuführen. Das gleiche gilt für krystallisierten und geschmolzenen, künstlichen Rubin und Beryll. — Von komplexen natürlichen Oxyden wurden besonders Cymophan, Chromeisen, Columbit, Wolfram, Scheelit, Schmirgel und Spinell untersucht. In den Fällen, wo sich flüchtige Chloride bilden, kann diese B. oft, wie z. B. beim Wolfram, analytischen Zwecken dienen. — Da SiO_2 durch CCl_4-Dämpfe nicht angegriffen wird, so kann auf diese Weise das freie SiO_2 in gewissen Mineralien abgeschieden und bestimmt werden. Die wasserfreien *Silicate* werden von CCl_4-Dämpfen um so leichter angegriffen, je ärmer sie an SiO_2 sind, die wasserhaltigen Silicate wandeln sich dagegen unter dem Einfluß des CCl_4 vollständig in Chlorid um. So läßt sich im Ton und in einem Gemisch aus Ton und Sand leicht die freie SiO_2 bestimmen, weil das Aluminiumsilicat in ein Gemisch von $AlCl_3$ und $SiCl_4$ übergeht.

Die Einw. der CCl_4-Dämpfe auf O-freie Verbb. unterscheidet sich nicht von derjenigen des Cl; das CCl_4 wirkt erst nach vorausgegangener Zers. durch die Hitze ein. Der nicht zers. CCl_4-Dampf, welcher auf das betreffende Mineral ohne Wrkg. ist, kann in diesem Falle zum Nachweis und zur Best. der dieses Mineral eventuell begleitenden Oxydationsprodd. dienen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 221—23. [24/1.*].) DÜSTERBEHN.

Demassieux, *Krystallographische Untersuchung gewisser Jodosulfüre.* Vf. untersuchte folgende zuerst von AUGER (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 477; C. **1908**. I. 1250) dargestellte Verbb.: *Jodoformschwefel*, CHJ_3, $3S_8$ ist rhomboedrisch (R =

0,366), nach demselben Rhomboeder auch spaltbar, optisch negativ. Gefunden wurden zwischen 65,82 u. 66,30% S. — *Antimontrijodidschwefel*, $SbJ_3 \cdot 3S_8$, bildet lange, oft ineinander steckende rhomboedrische Nadeln und hexagonale Prismen (R = 0,357). Einachsig, negativ, sehr stark doppeltbrechend. Bei der Analyse wurden 60,70 S und 9,75 Sb gefunden. — *Arsentrijodidschwefel*, $AsJ_3 \cdot 3S_8$, rhomboedrisch, auch hexagonale Säulen (R = 0,357), nach dem Rhomboeder spaltbar. Starke Licht- und Doppelbrechung, einachsig, negativ. Die Analyse ergab 62,84 S und 6,09 As. — *Phosphortrijodidschwefel*, ist gleichfalls rhomboedrisch (R = 358) und nach dem Rhomboeder spaltbar, verändert sich an der Luft so schnell, daß er sofort gemessen werden muß. Die Undurchsichtigkeit macht die optische Unters. unmöglich. — *Dijodoformschwefel*, $C_2J_4 \cdot 4S_8$, Verbindung, keine krystalline Mischung, wohl aber mit S Mischkrystalle von der angegebenen Zus. bis zu reinem S bildend. Rhombisch, ganz dem reinen S gleichend, 0,805 : 1 : 1,955. — *Stannotetrajodidschwefel*, $SnJ_4 \cdot 2S_8$, monoklin, zu Zwillingsbildung neigend. — Verss., die entsprechenden Cl- u. Br-Verbb. zu erhalten, blieben resultatlos. (Bull. Soc. franç. Minéral. **32.** 387—96. Dezember 1909.) ETZOLD.

A. Pochettino, *Über die Herstellung von kolloidalen Selenlösungen.* Die einfachste Methode, relativ haltbare Lsgg. von kolloidalem Selen zu erzeugen, ist die elektrolytische von E. MÜLLER und NOWAKOWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38.** 3779; C. **1906.** I. 9), die der Vf. genau nachprüft. Legt man an zwei in dest. W. befindliche Pt-Elektroden, von denen die Kathode etwas glasiges Se trägt, einen schwachen Gleichstrom, so steigt die Stromstärke allmählich bis zu einem Maximum. Ist die EMK. kleiner als 1,8 Volt, so bildet sich kein kolloidales Selen, wenn die Stromstärke auch etwas ansteigt. Mit 48 Volt und ca. 0,007 Amp. lösen sich in 5 Stdn. 0,24 g im Liter W., allerdings zum Teil als H_2Se und als H_2SeO_3. Beim Konzentrieren setzt die Lsg. Se ab; dasselbe tut sie beim Stehen. Die *Farbe des Selens* ist bei der Durchsicht blau, bei der Aufsicht rot. Mit Fluorescenz hat diese Farbenverschiedenheit nichts zu tun. Die Erscheinungen, die bei der Elektrolyse einer solchen kolloidalen Se-Lsg. auftreten, werden ausführlich beschrieben. Die Leitfähigkeit steigt während des Stromdurchganges, um nach der Öffnung des Stromes allmählich wieder auf den Anfangswert zurückzugehen.

Elektrolysiert man eine verd. Lsg. von seleniger Säure, so erhält man stets an der Kathode kolloidales Selen, aber die Stromstärke sinkt bei schwacher Spannung, bleibt bei mittlerer Spannung (17 Volt) konstant und steigt bei stärkerer Spannung deutlich an unter B. von kolloidal gel. Selen. Trennt man Kathode und Anode durch eine poröse Zelle, so beobachtet man zugleich mit dem Ansteigen der Stromstärke eine deutliche Wasserkataphorese (zur Anode). Die Kataphorese wird durch die kolloidale Se-Lsg. verstärkt und erleichtert. Das Inlösunggehen des Se ist nicht von einer bemerkbaren Wärmetönung begleitet. Durch Best. der Leitfähigkeit der Lsg. wird gezeigt, daß der Stromanstieg tatsächlich von Vorgängen in der Lsg., nicht von Änderungen der Elektroden abhängt. Auch ohne Stromdurchgang nimmt der Widerstand der Kathodenlsg. (Pt-Elektrode + Se) schnell ab, während derjenige der Anodenlsg. (Pt-Elektrode ohne Se) viel langsamer sinkt.

Der Widerstand von kolloidalen Selenlsgg. ist vom Licht unabhängig. Die innere Reibung der kolloidalen Selenlsgg. ist von der des W. nicht merklich verschieden (Versuchstempp. 20 und 48°). (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18.** II. 544—51. 5/12.* 1909.) W. A. ROTH-Greifswald.

Ernst Cohen und **J. F. Kröner**, *Die Allotropie des Tellurs.* Literaturzusammenstellung, auf Grund deren die Vff. zu dem Schluß kommen, daß über die Allotropie

des Tellurs noch wenig Positives bekannt ist, und neue Unterss. erforderlich sind. (Chemisch Weekblad **7**. 57—61. 15/1. Utrecht.) HENLE.

W. P. Jorissen und **N. H. Siewertsz van Reesema**, *Einiges über die Oxydation von Phosphor.* Eine Wiederholung einiger von ELSTER u. GEITEL (Physikal. Ztschr. **4**. 457) beschriebener Verss. betreffend die durch die Ggw. von sich oxydierendem P bedingte elektrische Leitfähigkeit von Luft und verwandte Erscheinungen ergab Resultate, welche die Anschauungen von ELSTER u. GEITEL durchaus bestätigen. Die von G. C. SCHMIDT (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **4**. 640; C. **1907**. I. 1014) an den Arbeiten genannter Autoren geübte Kritik muß als gänzlich unberechtigt bezeichnet werden. (Chemisch Weekblad **6**. 931—38. 20/11. 1909. Leiden.) HENLE.

Ernst Cohen und **J. Olie jr.**, *Physikalisch-chemische Studien am Phosphor. I.* Das in der Literatur vorhandene Material zu den allotropen Modifikationen des Phosphors, sowie die Nomenklatur auf diesem Gebiete wurden einer Durchsicht unterzogen. Dies und zahlreiche experimentelle Verss. führten zu der Auffassung, daß der Phosphor in *zwei allotropen Modifikationen* vorkommt, die als dynamisch-allotrop zu betrachten sind: a) der weiße Phosphor, auch gelber P genannt, b) der metallische P, dem man auch den Namen violetter P, HITTORFscher P beigelegt hat. Der sogen. rote oder amorphe P, der aber nicht amorph, sondern krystallinisch ist, muß als feste Lsg. des weißen P im metallischen aufgefaßt werden. Die Zus. dieser Lsg. ist eine Temperaturfunktion. Den physikalischen Konstanten des roten P, die man in der Literatur findet, ist keine Bedeutung beizulegen, da man hier keinem einheitlichen Stoffe gegenübersteht. Zahlreiche Erscheinungen, welche am P beobachtet worden sind, finden jetzt eine einfache Erklärung. (Ztschr. f. physik. Ch. **71**. 1—27. 18/1. 1910. [Sept. 1908.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) LEIMBACH.

A. Besson und **L. Fournier**, *Über ein neues Phosphorchlorid.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 34; C. **1909**. II. 582.) Unterwirft man ein Gemisch von *Phosphortrichlorid u. Wasserstoff* der Einw. dunkler elektrischer Entladungen, so beobachtet man, wie sich die Beschläge des App. mit einem scharlachroten Nd. bedecken, und sich gleichzeitig eine farblose Fl. kondensiert, in welcher ein fester, gelber Körper, ein Zersetzungsprodukt des Phosphordichlorids, suspendiert ist. Filtriert man letzteren durch Asbest ab und unterwirft die Fl. der Dest. im Vakuum, so erhält man das *Phosphordichlorid*, P_2Cl_4, als farbloses Öl von starkem Phosphorgeruch, welches beim Abkühlen zu einer festen, weißen M. vom F. —28° erstarrt und an der Luft weiße Dämpfe entwickelt, die sich häufig von selbst entzünden. Durch W. wird das P_2Cl_4 unter B. von HCl, phosphoriger S. und eines festen, gelben Körpers von unbestimmter Zus. zers. Unter 20 mm Druck sd. das P_2Cl_4 bei 95—96° ohne merkliche Zers., in einem indifferenten Gase unter gewöhnlichem Druck bei 180° unter geringer Zers. Das Dichlorid zers. sich auch in einer evakuierten Glasröhre bereits im Dunkeln bei gewöhnlicher Temp. unter B. eines hellgelben Körpers; Licht und Hitze (100°) beschleunigen die Zers., wobei neben PCl_3 orangegelbe bis hellrote Massen entstehen, in denen chlorreichere Chloride oder Gemische von rotem P mit kondensierten Chloriden vorliegen dürften.

Bei der Einw. von trocknem HBr-Gas auf eine mit Kochsalz und Eis gekühlte Lsg. von P_2Cl_4 in CS_2 entsteht ein amorpher, gelber Körper. Bei der Einw. dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemisch von H u. PBr_3-Dämpfen bildet sich neben einem scharlachroten Nd. eine Fl., in der ein gelber Körper suspendiert ist. Bei der Dest. dieser Fl. im Vakuum hinterbleibt nach Entfernung des unveränderten PBr_3 der gleiche gelbe, amorphe Körper, der ein Zersetzungsprod. des sehr un-

beständigen *Phosphordibromids* sein dürfte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 102 bis 104. [10/1.*].) DÜSTERBEHN.

E. Cornec, *Über die Formel der Unterphosphorsäure.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 108—10. [10/1.*] — C. **1910**. I. 144. 504.) DÜSTERBEHN.

E. H. Riesenfeld, *Erwiderung auf die Bemerkung des Herrn S. Tanatar zu meiner Abhandlung über: „Die Existenz echter Percarbonate und ihre Unterscheidung von Carbonaten mit Krystallwasserstoffperoxyd.“* Vf. weist die Anschauung TANATARS (S. 505) zurück und führt Verss. an, durch die er beweist, daß in Lsgg., die 2 Mol. Carbonat auf je 1 Mol. Percarbonat enthalten, Percarbonate noch eine merkliche Jodausscheidung liefern, während in Lsgg., die 2 Mol. Dicarbonat auf je 1 Mol. Carbonat enthalten, Carbonate mit Krystallwasserstoffperoxyd keine beträchtliche Jodausscheidung verursachen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 566—68. 26/2. [5/2.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) JOST.

Karl Gröppel, *Die Abscheidung des Siliciums aus Silicaten und die Verwendbarkeit der Tonerdesilicate zur Aluminiumfabrikation.* (Vgl. MOLDENHAUER, Metallurgie **6**. 14; C. **1909**. I. 877.) Die *basischen Aluminiumsilicate* sind *für die Siliciumdarstellung als Flußmittel* bei der Reduktion von SiO_2 geeignet. Aus den basischen Aluminiumsilicaten läßt sich durch Verschmelzen mit Al oder Kohle Si besonders leicht in größeren Mengen darstellen. Die Reduktion der in Aluminiumsilicaten enthaltenen SiO_2 gelang dem Vf. bis auf eine Endschlacke der Zus. $SiO_2 \cdot 6 AlO_2$ bis $SiO_2 \cdot 7 Al_2O_3$, die nicht mehr SiO_2 wie Bauxit enthält und daher noch an Stelle des Bauxits zur Gewinnung von reinem Al_2O_3 dienen kann. Verss., durch besonders zugesetzte Flußmittel die Schlacke dünnflüssiger zu machen, hatten nur mit Kryolith Erfolg. Die *Verarbeitung von Tonen* könnte in folgender Weise geschehen: 1. Verschmelzen auf Si; 2. Aufschließen der Endschlacke durch Rösten mit Soda oder mittels Natronlauge unter Druck; 3. Auslaugen des Natriumaluminats; 4. Fällung von Aluminiumhydroxyd; 5. Filtrieren, Trocknen und Rösten des Aluminiumoxyds; 6. Elektrolyse des Aluminiumoxyds. (Metallurgie **7**. 59—63. 22/1. Aachen. Inst. f. Metallhüttenwesen u. Elektrometallurgie d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Alex. Naumann, *Reaktionen in nichtwässerigen Lösungen. V. In Äthylacetat.* (Nach Verss. von **Max Hamers**: Halogenverbb. des Hg, von **Emil Henninger**: Ammoniak, CdJ_2, $SnCl_2$, $SbCl_3$, $BiCl_3$.) (IV.: vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3789; C. **1909**. II. 1837.) Das mit wenig W. geschüttelte, über $CaCl_2$ entwässerte und über Na destillierte, bei 750 mm u. 74,5° übergehende Äthylacetat reagierte neutral und zeigte auch nach wochenlangem Aufbewahren keine Veränderung; in Berührung mit feuchter Luft nimmt es leicht saure Rk. an; $D.^{18}_4$ 0,8995. Für die Rkk. wurden im allgemeinen halbgesättigte Lsgg. dargestellt; über die Löslichkeit der Salze vgl. das Original.

Beim Einleiten von H_2S in stark ammoniakal. Äthylacetat entstehen weiße Blättchen von *Ammoniumhydrosulfid*; strichen die Gase in umgekehrter Reihenfolge durch den Ester, so wurde dieselbe Verb. in weißen Nadeln erhalten; es ist wl. in reinem Äthylacetat; zerfällt bei 0° u. tieferen Tempp. nur langsam in H_2S u. Ammoniak. Mit HCl gab das *Ammoniak* in Äthylacetat unl. Ammoniumchlorid. — *Mercurichlorid*, 1 g l. in 2,05 g Äthylacetat bei 18°. Mit H_2S scheidet sich die weiße Verb. $HgCl_2, 2HgS$ aus, mit Ammoniak entsteht die *Verb.* $HgCl_2, 2NH_3$, mit H_2S u. Ammoniak *Mercurisulfid*. Die Molekulargewichtsbest. von $HgCl_2$ in Äthylacetat ergab nahezu das Mol.-Gew. des nichtgespaltenen $HgCl_2$. — *Mercuribromid*, 1 g l. in 7,66 g Äthylacetat bei 18°; gibt mit H_2S einen Nd., der nach dem Trocknen

bei 70° ein dunkelgelbes Pulver der Zus. *$HgBr_2$, 2 HgS* darstellt (vgl. l. c.), das vollständig flüchtig ist, im einseitig geschlossenen Glasrohr ein gelbes Sublimat von Hg u. Br, u. einen schwarzen Beschlag von Hg u. S gibt u. beim Kochen mit W. zum Teil l. ist, desgl. in verd. u. konz. SS., ll. in Königswasser. Mit Ammoniak gibt das $HgBr_2$ ein weißes Pulver von der Zus. *$HgBr_2$, 2 NH_3* (l. c.), das beim Erhitzen schm., Ammoniak abspaltet und ein weißes Sublimat liefert; ist ll. in Mineralsäuren u. Essigsäure. Mit H_2S und NH_3 wurde HgS + NH_4Br erhalten. Die Best. des Mol.-Gew. von $HgBr_2$ in Äthylacetat ergab im Mittel 345,7. — *Mercurijodid*, 1 g l. in 68,03 g Äthylacetat bei 18°; gibt mit H_2S einen Nd., der vermutlich die Zus. *HgJ_2, 2 HgS* hat, mit NH_3 entsteht nach längerem Einleiten kein Nd., mit H_2S u. NH_3 ein schwarzer Nd., der beim längeren Durchleiten von NH_3 rot wird u. die Zus. HgS hat; die Fällung des Hg ist dabei vollständig. Mol.-Gew. des HgJ_2 in Äthylacetat: im Mittel 430,5. — *Kaliumquecksilberjodid*, wegen der Schwerlöslichkeit wurden bei 18° gesättigte Lsgg. verwendet; mit H_2S oder NH_3 tritt keine Ausscheidung ein, mit H_2S + NH_3 entsteht ein schwarzer Nd., der aus Hg u. S besteht.

Cadmiumjodid, 1 g l in 54,3 g Äthylacetat bei 18°; $D.^{18}_4$ dieser Lsg. 0,9145. Gibt mit H_2S eine unvollständige Fällung der Zus. *CdJ_2, 2 CdS*, gelbes, krystallinisches Pulver, unl. in W., ll. in HCl; mit NH_3 eine *Verb. CdJ_2, 2 NH_3*, nach $^1/_2$-stdg. Einleiten von NH_3 in vollständiger Fällung, weißes, amorphes Pulver, unl. in k. W., ll. in verd. HCl oder H_2SO_4, wird beim Kochen mit W. zers. in NH_3, Cadmiumhydroxyd und NH_4J. Mit NH_3 und H_2S entsteht *Cadmiumsulfid* neben Ammoniumhydrosulfid, mit HCl erfolgte nur schwache Jodausscheidung, mit Cl entsteht ein weißer, flockiger Nd. von *Cadmiumchlorid*, wovon sich 1 g erst in über 3000 g Äthylacetat löst, mit Br entsteht nur eine hell-dunkelrote Fl., mit $HgCl_2$ ein Nd. von $CdCl_2$, dgl. mit $BiCl_3$. — *Stannochlorid*, 1 g l. in 22,40 g Äthylacetat bei 18°, $D.^{18}_4$ dieser Lsg. 0,9215; gibt mit H_2S *Stannosulfid*, mit NH_3 nach 4-stdg. Einleiten in vollständiger Fällung einen weißen Nd. von der Zus. *$SnCl_2$, 2 NH_3*, unl. in W., ll. in h. SS.; mit NH_3 u. H_2S entsteht Stannosulfid neben Ammoniumhydrosulfid, mit HCl entsteht kein Nd., mit Cl *Stannichlorid*, mit Br Stannisalze, mit $HgCl_2$ auch bei überschüssigem $SnCl_2$ Mercurochlorid. — *Antimontrichlorid*, 1 g l. in 16,97 g Äthylacetat bei 18°; $D.^{18}_4$ dieser Lsg. 1,7968; gibt mit H_2S keine Fällung, mit NH_3 einen weißen Nd. der Zus. *$SbCl_3$, 3 NH_3*, schm. beim Erhitzen unter NH_3-Abgabe, unl. in W., ll. in HCl; mit H_2S und NH_3 entsteht *Antimontrisulfid* neben Ammoniumhydrosulfid, mit HCl, Cl, Br, J, $HgCl_2$ u. $BiCl_3$ entsteht kein Nd. — *Wismuttrichlorid*, 1 g l. in 60,36 g Äthylacetat bei 18°, $D.^{18}_4$ dieser Lsg. 0,9106; ältere Lsgg. werden durch Oxychlorid getrübt; gibt mit H_2S bei vollständiger Fällung *Wismuttrisulfid*, mit NH_3 einen weißen Nd. von der Zus. *$BiCl_3$, 2 NH_3*, unl. in W., l. in HCl, mit H_2S und NH_3 Wismuttrisulfid neben Ammoniumhydrosulfid; mit HCl, Cl, Br, J, $HgCl_2$ und $SbCl_3$ zeigte sich keine Rk. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 313—21. 12/2. [7/1.] Gießen. Chem. Lab. der Univ.) Busch.

J. D'Ans, *Zur Kenntnis der sauren Sulfate. V. Die Löslichkeit des Ammoniumsulfats in Schwefelsäure-Wasser-Gemischen bei 25°.* (IV. vgl. D'Ans, Medicus, Ztschr. f. anorg. Ch. **63**. 225; C. **1909**. II. 1119.) Die gefundene Isotherme setzt sich aus 3 Ästen zusammen, denen die Bodenkörper $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ und $(NH_4)HSO_4$ zukommen. Für 25° ergaben sich folgende Zahlen: Bodenkörper $(NH_4)_2SO_4$: In 1000 g Lsg. 0,24 Mol H_2SO_4 und 3,25 Mol $(NH_4)_2SO_4$, weiter 0,47 : 3,19, 0,97 : 3,15, 1,19 : 3,15; Bodenkörper $(NH_4)_3H(SO_4)_2$: In 1000 g Lsg. 1,43 Mol H_2SO_4 und 3,22 Mol $(NH_4)_2SO_4$, weiter 1,72 : 3,18, 2,20 : 3,02, 2,60 : 2,97, 2,71 : 3,00, 2,82 : 3,03, 2,96 : 3,10, 3,20 : 3,19, 3,32 : 3,25; Bodenkörper $(NH_4)HSO_4$: In 1000 g Lsg. 3,47 Mol H_2SO_4 und 3,32 Mol $(NH_4)_2SO_4$, weiter

3,54 : 3,20, 3,76 : 2,84, 4,22 : 2,26, 5,09 : 1,44. Direkte Beststs. der Grenzlsgg. ergaben für $(NH_4)_2SO_4$—$(NH_4)_3H(SO_4)_2$: In 1000 g Lsg. 1,31 Mol H_2SO_4 u. 3,20 Mol $(NH_4)_2SO_4$, auf 1000 Mol H_2O 52,6 Mol H_2SO_4 : 128,5 Mol $(NH_4)_2SO_4$; für $(NH_4)_3H(SO_4)_2$—$(NH_4)HSO_4$: In 1000 g Lsg. 3,455 Mol H_2SO_4 : 3,33 Mol $(NH_4)_2SO_4$, auf 1000 Mol H_2O 281,5 Mol H_2SO_4 und 271,3 Mol $(NH_4)_2SO_4$. — Während K und Na eine steigende Löslichkeit der neutralen Sulfate mit steigender Schwefelsäurekonzentration aufweisen, hat $(NH_4)_2SO_4$ eine fallende Löslichkeitskurve, die nach einem Minimum bis zur Grenzlsg. $(NH_4)_2SO_4$—$(NH_4)_3H(SO_4)_2$ nur wenig ansteigt. Auch die Kurve für das $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ weist ein Minimum auf, nach welchem aber die Löslichkeit ziemlich rasch bis zum Grenzpunkt $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ ansteigt. Diese Unterschiede dürfen wohl mit der hohen Löslichkeit des $(NH_4)_2SO_4$ und den schwächeren basischen Eigenschaften des NH_4 zusammenhängen. — Die Grenzlsg. $(NH_4)_3H(SO_4)_2$—NH_4HSO_4 ergibt ein Molverhältnis H_2SO_4 : $(NH_4)_2SO_4$ nahe gleich 1 wie der Bodenkörper NH_4HSO_4; bei Na_2SO_4 und K_2SO_4 ist das Molverhältnis in den entsprechenden Grenzlsgg. >1. Es gelingt nicht, die Mutterlauge von den Krystallen bequem durch Waschen mittels A., Ä. oder deren Gemengen zu entfernen. (Ztschr. f. anorg. Ch. **65**. 228—30. 23/12. [29/10.] 1909. Chem. Inst. Techn. Hochschule Darmstadt.) BLOCH.

J. D'Ans, *Zur Kenntnis der sauren Sulfate. VI.* Experimentell bearbeitet mit O. Fritsche, *Die Löslichkeitsisotherme 25° der Thalliumsulfate in Wasser-Schwefelsäure-Gemischen.* (Vgl. STORTENBEKER, Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**. 87; **24**. 53; **26**. 248; C. **1902**. I. 971; **1905**. I. 1212; **1907**. II. 1587.) Direkte Best. der Grenzlsg. Tl_2SO_4 — $Tl_3H(SO_4)_2$ ergaben in 1000 g Lsg. 2,99 Mole H_2SO_4 und 0,46 Mole Tl_2SO_4, auf 1000 Mole H_2O 113,8 Mole H_2SO_4 und 17,5 Mole Tl_2SO_4; Grenzlsg. $Tl_3H(SO_4)_2$ — $TlHSO_4$: In 1000 g Lsg. 4,25 Mole H_2SO_4 und 0,61 Mole Tl_2SO_4, auf 1000 Mole H_2O 277 Mole H_2SO_4 u. 39,6 Mole Tl_2SO_4. Bodenkörper $TlHSO_4$: In 1000 g Lsg. 4,55 Mole H_2SO_4 u. 0,56 Mole Tl_2SO_4, weiter 4,92 : 0,66, 4,78 : 0,75, 4,26 : 1,01, 4,03 : 1,08; auf 1000 Mole H_2O 299 Mole H_2SO_4 u. 36,5 Mole Tl_2SO_4, weiter 484 : 65,00, 562 : 88,00, 1043 : 247,00, 1222 : 328,00. In Übereinstimmung mit STORTENBEKER scheint die nadelförmige Modifikation des $TlHSO_4$ die stabile zu sein. Thalliumsulfat unterscheidet sich von den Alkalisulfaten in der Löslichkeitskurve in Wasser-Schwefelsäure-Gemischen durch die fast kontinuierliche Löslichkeitszunahme bei Erhöhung der H_2SO_4-Konzentration auch im Gebiete des $TlHSO_4$. Die Löslichkeitskurven des K-, Na- u. NH_4-Sulfats weisen in diesem Gebiete einen sehr starken Abfall auf, der beim Thallium nur durch ein ganz flaches Minimum in der Löslichkeitskurve gleich nach dem Grenzpunkte $Tl_3H(SO_4)_2$ — $TlHSO_4$ angedeutet ist.

Die Isotherme des Thalliumsulfats besteht aus fast geradlinigen Ästen, wenn die Löslichkeiten auf 1000 Mole H_2O berechnet werden. Sie hat für die H_2SO_4-Konzentration einen rückläufigen Ast im $TlHSO_4$-Gebiet, wenn die Löslichkeiten auf 1000 g Lsg. bezogen werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **65**. 231—32. 23/12. [29/10.] 1909. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule Darmstadt.) BLOCH.

G.-A. Hemsalech und C. de Watteville, *Über den gelben, orangen und roten Teil des Flammenspektrums des Calciums bei hoher Temperatur.* (Vgl. S. 802.) Die Vff. untersuchten den weniger brechbaren Teil des nach früher beschriebener Methode erhaltenen *Calcium*spektrums. Die beobachteten Linien werden tabellarisch mitgeteilt und verglichen mit dem Spektrum, das M. KING im elektrischen Ofen, also bei annähernd gleicher Temp. erhielt (vgl. KING, Astrophys. Journal **29**. 190). Beide Spektren stimmen im allgemeinen miteinander überein, auch in der relativen Stärke der Linien. Eine Ausnahme hiervon macht die von KING als die stärkste

bezeichnete Linie, $\lambda = 6708{,}18$, die im Spektrum der Vff. sehr schwach ist. Die Vff. nehmen an, daß diese Linie dem *Lithium* zukommt, das als Verunreinigung anwesend war. Die Linie ist identisch mit der im Spektrum der Sonnenflecken beobachteten $\lambda = 6708{,}08$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1369—72. [27/12.* 1909.].) BUGGE.

E. H. Riesenfeld, *Die Zersetzung des Calciumcarbonats.* Vf. zeigt, gestützt auf die Verss. seiner Mitarbeiter POTT und COHN, daß die verschiedenen bei der Dissoziation von $CaCO_3$ benutzten Methoden bei Ausschließung der Fehlerquellen übereinstimmende Resultate liefern. Die Dissoziationstemperatur von $CaCO_3$ liegt bei 908° ±5°; die Dissoziationskurven entsprechen der Gleichung:

$$CaCO_3 = CaO + CO_3;$$

es bilden sich weder basische Salze, noch feste Lsgg. Die Wärmetönung berechnet sich nach VAN'T HOFF aus der Gleichgewichtskonstanten bei 800—1000° zu 40500 cal., während THOMSEN 42500 cal. gefunden hat. Mittels des Wärmetheorems von NERNST erhält man die thermodynamische Gleichung:

$$\log p = -\frac{9300}{T} + 1{,}75 \log T + 0{,}011916\,T - 0{,}000020323\,T^2 + 0{,}0000000082446\,T^3 + 3{,}2,$$

woraus sich folgende Dissoziationsspannungen von $CaCO_3$ berechnen lassen:

	Spannungen in mm Hg			Spannungen in mm Hg	
Temp.	berechnet	beobachtet	Temp.	berechnet	beobachtet
700°	50	50	850°	369	370
750°	101	99	900°	700	700
800°	195	195			

Für ein größeres Temperaturintervall ergeben sich folgende Werte:

Temperatur	600°	700°	800°	900°	1000°
Spannung	9,2 mm	50,4 mm	195 mm	700 mm	2830 mm

Temperatur	1100°	1200°	1300°	1400°	1500°
Spannung	22 Atm.	173 Atm.	2690 Atm.	89400 Atm.	6790000 Atm.

(Journ. de Chim. physique **7**. 561—69. 30/12. [8/8.] 1909. Freiburg i/B. Chem. Lab. der Univ.) LÖB.

E. Kohn-Abrest, *Einwirkung der Hitze auf Aluminium im Vakuum.* Erhitzt man reines Al in Stücken oder in Form von entfettetem, trocknem Pulver in einem Porzellanschiffchen im Porzellanrohr im Vakuum der Hg-Luftpumpe auf 1100°, so beobachtet man, daß das Schiffchen in 2 Stdn. eine braune Farbe mit schönen, irisierenden Reflexen angenommen hat, u. daß bei längerem Erhitzen das Al unter gleichzeitiger teilweiser Verflüchtigung das Schiffchen angreift. Es bilden sich krystallinische Prodd., die aus *Aluminium-Silicium-Legierungen* bestehen; gefunden wurde in einem Falle ein Silicid von der Zus. Al_2Si. Die Verflüchtigung des Al beginnt nicht vor 1100°. Als das Porzellanschiffchen durch ein solches aus Graphit ersetzt wurde, enthielten die im Schiffchen zurückgebliebenen glänzenden Kugeln ein *Siliciumcarbid*, C_5Si_3. Bei Verwendung eines Schiffchens aus reinem Al bildete sich wiederum ein Aluminiumsilicid. Dagegen unterblieb die B. von Si-Verbb., als das Al in einem mit einem Deckel versehenen Al-Schiffchen erhitzt, oder die Porzellanröhre durch eine solche aus weichem Eisen ersetzt wurde. Im letzteren Falle,

bei Verwendung eines offenen Al-Schiffchens, trat bei 20-stdg. Erhitzen auf 1100° eine Verflüchtigung von 22% Al ein, während im ersteren Falle (geschlossenes Al-Schiffchen im Porzellanrohr) eine solche ausblieb.

Die Verss. zeigen also, daß sich das Al beim Erhitzen auf 1100° im Vakuum verflüchtigt. Die Vorgänge während der Verflüchtigung spielen sich derart ab, als ob das Al auf die Wandungen der Porzellanröhre einwirkte und Si frei machte. Letzteres scheint sich sodann sehr langsam zu verflüchtigen und in dem Maße wie es verdampft, von dem geschmolzenen Al absorbiert zu werden, worauf dieses Si beim Erkalten in dem nicht verflüchtigten Al krystallisiert. Das Innere der Porzellanröhre ist gleichmäßig mit einer grauen Schicht überzogen, die sich in Blättern ablösen läßt. Da Metallkügelchen hier nirgends sichtbar sind, muß angenommen werden, daß das freigemachte Si amorphes Si ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 169—73. [17/1.*].) DÜSTERBEHN.

A. Verneuil, *Über die synthetische Nachbildung des Saphirs durch die Schmelzmethode.* Die Darst. von Saphiren im Knallgasgebläse unter Zusatz einer Spur Eisenoxyd gelingt nicht, wohl aber, wie Vf. fand, wenn man eine geringe Menge Titansäure und etwas Fe_3O_4 der Tonerde beimengt. Die Menge an Farbstoff schwankt in gewissen Grenzen mit der Zeit, welche zum Schmelzen der Masse im Knallgasgebläse erforderlich ist. Vf. erhielt z. B. schöne Saphire aus Tonerde, welcher er 1,5% Fe_3O_4 u. 0,5% Titansäure beimengte. Die Fabrikation dieser Steine bereitet noch große Schwierigkeiten. Nach den von WYROUBOW ausgeführten krystallographischen Unterss. zeigen diese Saphire die optischen Eigenschaften, die Krystallform und Zus. der natürlichen Saphire. Es ist daher höchst wahrscheinlich, daß es neben Saphiren, welche nach der Meinung von DEVILLE u. CARON durch ein niederes Chromoxyd gefärbt sind, auch solche gibt, welche ihre Farbe dem Fe und Ti verdanken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 185—87. [17/1.*].) DÜSTERBEHN.

G. B. Frankforter, V. H. Roehrich und **E. V. Manuel**, *Die Reaktion zwischen Ammoniumchlorid und Kaliumdichromat beim Erhitzen.* Vff. zeigen, daß die *beim Erhitzen von NH_4Cl mit $K_2Cr_2O_7$ eintretende Rk.* nicht nach der von RAMON DE LUNA (Ann. Chim. et Phys. [3] **68**. 183) aufgestellten Gleichung:

$$2NH_4Cl + K_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + 2KCl + 4H_2O + N_2$$

verläuft, sondern daß neben dem N Stickoxyde entstehen. Gasvolumetrische Beststs. ergaben im Durchschnitt 53,1% N, 45,1% NO, 1,7% NO_2. Bei diesen Beststs. wurde das Gemisch von NH_4Cl und $K_2Cr_2O_7$ mit dem Bunsenbrenner bis zum Aufhören der Gasentw. erhitzt, das W. wurde durch P_2O_5 absorbiert und das übrige Gasgemisch in der HEMPELschen Gasbürette analysiert. Einzelheiten der im Original abgebildeten Apparatur sind aus diesem zu ersehen.

Bei einer 2. Reihe von Verss. wurde die Temp. mittels elektrischer Heizung konstant bei 288—290° gehalten und die Reaktionsprodd. gewichtsanalytisch bestimmt. In den entweichenden Gasen wurde nur die Hälfte der von der Gleichung verlangten Menge N und W. gefunden. Die Zus. der Gase war eine andere als bei den ersten Verss. (95 Vol.-% N, 2—5% NO, 0,6—2,2% NO_2), ebenso die des Rückstandes, der nach dem Auslaugen mit W. ein *Chromoxydhydrat*, $Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$, in grünlichschwarz schillernden Flittern hinterließ. — Die Zus. des Rückstandes ist auch je nach dem Mengenverhältnis der Komponenten verschieden. Bei Überschuß von NH_4Cl entsteht eine violette Verb. (wahrscheinlich $CrCl_3$), die bei Überschuß von $K_2Cr_2O_7$ nicht gefunden wurde. Ferner enthält der Rückstand eine Verb., die mit W. N entwickelt, wahrscheinlich ein Nitrid.

Der Komplex von Rkk. erklärt sich durch die Annahme, daß zuerst das NH_4Cl dissoziiert, und daß das NH_3 rascher als die HCl aus dem Reaktionsgemisch hinausdiffundiert. Die Rkk. verlaufen nach den Gleichungen:

$$2NH_4Cl + 2HCl + 2K_2Cr_2O_7 = 4KCl + 2Cr_2O_3 + NO + NO_2 + 5H_2O,$$
$$3NH_4Cl + 2HCl + 2K_2Cr_2O_7 = 4KCl + 2Cr_2O_3 + N_2 + NO + Cl + 7H_2O,$$
$$2NH_4Cl + 4HCl + 2K_2Cr_2O_7 = 4KCl + 2Cr_2O_3 + 2NO + Cl + 6H_2O,$$
$$4NH_4Cl + 6HCl + 2K_2Cr_2O_7 = 4KCl + Cr_2O_3 + 2CrCl_3 + 2N + 11H_2O,$$
$$2NH_4Cl + 8HCl + 2K_2Cr_2O_7 = 4KCl + 2Cr_2O_3 + N_2 + 3Cl_2 + 8H_2O.$$

(Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 178—84. Februar. Minneapolis. Univ. of Minnesota.)
PINNER.

Richard Amberg, *Zur elektrolytischen Darstellung reinen Eisens.* (Vgl. Vf., Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 326; C. **1908**. II. 224.) Zu der Abhandlung von A. MÜLLER (Metallurgie **6**. 145; C. **1909**. I. 1463) bemerkt Vf., daß das *Elektrolyteisen* auch O, ferner, aus Chlorürlsg. gefällt, Cl enthalten könnte. N läßt sich durch Umschmelzen wahrscheinlich nicht entfernen. Beim Umschmelzen findet anscheinend wieder eine Aufnahme von Fremdstoffen (aus dem Tiegel etc.) statt. Die mit und ohne Rühren des Elektrolyten auftretenden Unterschiede im Kohlenstoffgehalt dürften wohl bei Verwendung von Tonzellen fortfallen; die Elektrode ist in einem gewissen Abstand über dem Boden der Zelle zu halten, damit Sinkstoffe sich absetzen können (das Bedecken des Bades mit Paraffin ist weniger wichtig). Die Resultate der LANGBEIN-PFANHAUSERschen Werke zeigen, daß es andere Elektrolyte gibt, die der Oxydation an der Luft nur wenig unterworfen sind. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 125. 15/2.) GROSCHUFF.

Pierre Jolibois, *Über zwei neue Nickelphosphide.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 636; C. **1909**. I. 1311.) Erhitzt man ein Gemisch von 21 g einer 5 % Ni enthaltenden Ni-Sn-Legierung mit 1—4 g P in evakuierten Glasröhren auf 700° u. behandelt das Reaktionsprod. mit h. konz. HCl, so hinterbleibt das *Nickelphosphid*, NiP_2, in Form prismatischer Krystalle von metallischem Aussehen, $D.^{18}$ 4,62, l. in HNO_3, verliert seinen P bei 650°, wird von schm. NaOH angegriffen. Bei der Darst. dieses Phosphids empfiehlt es sich, nur den unteren Teil des Reaktionsprod. mit HCl zu behandeln. — Sobald infolge einer Verstärkung der Phosphormenge in dem Reaktionsprod. die Verb. SnP_3 erscheint, wird durch HCl ein Gemisch von SnP_3 mit dem Nickelphosphid, NiP_3, abgeschieden. Durch Erhitzen dieses Gemisches im Vakuum der Hg-Luftpumpe auf 360° wird das SnP_3 in Sn_4P_3 verwandelt, welches durch HCl leicht gel. wird. Das zurückbleidende *Nickelphosphid*, NiP_3, bildet mkr. Krystalle von metallischem Aussehen, $D.^{18}$ 4,19, l. in HNO_3, verliert seinen P bei 580°, wird durch schm. NaOH unter Feuererscheinung angegriffen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 106—8. [10/1.*].) DÜSTERBEHN.

H. Baubigny, *Über die Abscheidung und Reinigung der bei der Zersetzung von Silbersulfit und seinen Doppelsalzen erhaltenen Dithionate.* Der Vf. beschreibt den dabei eingeschlagenen Weg (vgl. S. 244 u. 603), worüber auf das Original verwiesen sei. Geht man vom Silbersulfit selbst aus, so erhält man leichter das K-Salz (mittels KOH); von beigemengtem K_2CO_3 trennt man *Kaliumdithionat* durch den Unterschied der Löslichkeit in der Wärme und Kälte (es ist bei 100° zehnmal leichter löslich als bei 16°); bei allmählichem Erhitzen auf 450° zers. es sich quantitativ in K_2SO_4 und SO_2. Mit $Ba(OH)_2$ statt KOH entsteht Bariumdithionat. — Beim Natriumsilbersulfit benützt man zur Abscheidung des *Natriumdithionats* die große Löslichkeit des (aus $AgNO_3$) entstehenden $NaNO_3$ in verd. A., in welchem das Dithionat swl. ist. Bei 18° l. 100 ccm eines Gemisches gleicher Volumen W.

u. 96%ig. A. 20 g Nitrat. Das Natriumdithionat zers. sich ebenfalls quantitativ in Na_2SO_4 u. SO_2. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 466—67. [21/2.*].) BLOCH.

Heinrich Rausch von Traubenberg, *Über das Auftreten gekrümmter Spektrallinien im Funkenspektrum des Wismuts.* Im Blau gelegene Funkenlinien des Bi zeigen bei genauer Unters. mit einem großen Gitterspektrographen eine Krümmung der Art, daß die der Mitte des Funkens angehörigen Teile Licht von kürzerer Wellenlänge emittieren wie die in der Nähe der Pole befindlichen. (Physikal. Ztschr. **11**. 105—6. 15/2. [2/2.].) W. A. ROTH-Greifswald.

F. E. Smith, *Über Cadmiumamalgam und das Weston-Normalelement.* Der Vf. sucht durch eingehende Verss. des elektromotorischen Verhaltens von Cadmiumamalgam die Störungen zu erklären, die man bei WESTONschen Normalelementen gefunden hat. Es stellte sich heraus, daß je nach Temp. und Konstitution unter Umständen Inhomogenitäten im Amalgam auftreten können. Als praktisches Resultat ergibt sich, daß ein 10%ig. Amalgam zwischen 0 und 51° mit Erfolg im Normalelement benutzt werden kann. Das meistbenutzte $12^1/_2$%ig. Amalgam findet sich bei tiefen Tempp. in der Nähe seines Umwandlungspunktes (12°), so daß es bei tieferen Tempp. eine höhere EMK. zeigen kann, als seiner stabilen Form entspricht. (Philos. Magazine [6] **19**. 250—76. Februar. National Physical Lab.) SACKUR.

H. Lösner, *Zur Geschichte des kolloiden Goldes.* Vf. gibt einige Auszüge aus alten chemischen und alchemistischen Werken wieder, welche zeigen, daß die Beschreibung der *„roten Tinktur"* an unser heutiges kolloides Gold erinnert. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide **6**. 1—3. Jan.) GROSCHUFF.

Marcel Delépine, *Komplexe Salze. IV. Chloroiridate und Chloroiridite des Silbers und Thalliums.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 416.) Nachzutragen ist folgendes. Durch Umsetzung von Trinatriumchloroiridit mit $AgNO_3$ erhält man das *Silberchloroiridit*, $IrCl_6Ag_3$, in Form eines amorphen, grünlichgelben Nd. — Das *Diammoniumsilberchloroiridit*, olivgrünes Krystallpulver von der Zus. $IrCl_6(NH_3 \cdot NH_3Ag)_3$, geht an der Luft in ein blaß ockerfarbenes Pulver von der Formel $IrCl_6[H_2O(NH_3)_2]Ag_3$, bei 103° in Silberchloroiridit, $IrCl_6Ag_3$, von der gleichen Ockerfarbe über. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 55—60. 20/1. Paris. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

Marcel Delépine, *Komplexe Salze. V. Herstellung und Eigenschaften einiger Metalliridodisulfate.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 1126—33. 20/12. [4/11.] 1909. — C. **1910**. I. 415.) BLOCH.

Organische Chemie.

Marcel Guerbet, *Kondensation des sekundären Butylalkohols mit seinem Natriumderivat.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 129; C. **1909**. II. 684.) Durch 24-stdg. Erhitzen des Reaktionsprod. von je 20 g sek. Butylalkohol auf je 1,5 g Na im Rohr auf 200—220° entsteht neben etwas Ameisen- u. Propionsäure ein Gemisch von sek. Di- und Tributylalkohol. — *Sekundärer Dibutylalkohol* (*Methyl-3-heptanol-5*), $C_8H_{18}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_3$, farblose, stark nach Minze riechende Fl., Kp. 167—169° (korr.), D.° 0,8493, wl. in W. *Acetat*, $C_{10}H_{20}O_2$, farblose, angenehm riechende Fl., Kp. 183—185° (korr.). *Dibutylketon* (*Methyl-3-heptanon-5*), $C_8H_{16}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$, durch

Oxydation des sek. Dibutylalkohols mittels CrO_3, farblose, schwach nach Minze riechende Fl., Kp. 161° (korr.), fast unl. in W., verbindet sich nicht mit Disulfit. *Semicarbazon*, $C_9H_{19}ON_3$, farblose Nadeln aus A., F. 96°, fast unl. in W., l. in A. und Ä. — *Sekundärer Tributylalkohol*, $C_{12}H_{26}O$, farblose, ölige Fl. von starkem und angenehmem Geruch, Kp. 250—255° (korr.). *Tributylketon*, $C_{12}H_{24}O$, farblose, ölige Fl. von starkem Minzegeruch, Kp. 247—248° (korr.); *Semicarbazon*, $C_{13}H_{27}ON_3$, farblose Nadeln aus A., F. 161—162°. — Die Konstitution des sek. Dibutylalkohols ergibt sich aus der Oxydation des Dibutylketons durch CrO_3. Hierbei bilden sich in erster Linie Essigsäure und eine Hexylsäure neben geringen Mengen von Propionsäure und einer Valeriansäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 183—85. [17/1.*].) DÜSTERBEHN.

Paul Gaubert, *Die flüssigen Krystalle der Verbindungen des Cholesterins und Ergosterins mit Harnstoff.* (Bull. Soc. franç. Minéral. **32**. 437—41. — C. **1909**. II. 1979.) ETZOLD.

Paul Gaubert, *Beitrag zur Kenntnis der Sphärolithe (schraubenförmige Krystallgebäude, Pseudopolychroismus). Cholesterin.* Vf. erhielt ohne Zusatz aktiver Körper in dünner Schicht auf dem Objektträger die von WALLERANT (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 555. 1169; Bull. Soc. franç. Minéral. **30**. 43; C. **1907**. I. 88. 460. 1477) beschriebenen schraubenförmigen Einrollungen, dabei waren die gleich orientierten Fasern entweder in konzentrischen Kreisen oder in rechts- oder in linksgedrehten Spiralen angeordnet. Es bleibt aber dahingestellt, ob die Einrollung nicht doch (wie am wahrscheinlichsten) durch fremde Beimengungen oder durch verschiedene Beschaffenheit des Cholesterins hervorgerufen wurde. — *β-Naphthylbenzoat* gibt nach dem Schmelzen auf dem Objektträger teils einfache Sphärolithe, teils solche mit schraubenförmiger Einrollung. Jene haben einen 2° höheren F. wachsen aber sehr viel langsamer als diese, welche außerdem einen Pseudopolychroismus aufweisen. Erhitzt man den Objektträger auf 107°, so schmelzen nur die Sphärolithe mit Einrollung, die einfachen aber wachsen nach erfolgter geringer Abkühlung weiter u. nehmen dann die ganze Platte ein. Die eingerollten Sphärolithe bilden so dichte Ringe, daß die Natur der Einrollung nicht bestimmt werden kann, die Faserlängsrichtung ist negativ, bei den einfachen Sphärolithen aber positiv. Den die Einrollung bedingenden fremden Körper konnte Vf. nicht besimmen, doch wird jene entschieden durch Zusatz bestimmter Stoffe vermindert. So macht das langsam krystallisierende Chinidin die Ringe weiter, ruft auch bisweilen spiralige Anordnung (siehe oben) hervor. Ebenso erweitert Zusatz von Menthol zu Cholesterin den Gang der Schraubenlinie, man sieht alsdann deutlich mit den gleichen Polarisationsfarben gefärbte konzentrische Ringe. Den entgegengesetzten Einfluß übt Santonin aus, durch dessen ungleichmäßige Beimischung im Sphärolithen Sektoren entstehen, innerhalb deren die Ringweite wechselt. Fremde Beimischungen können die Einrollung auch verhindern (Sulfonal zu Cholesterin), sei es, daß ein inaktiver Körper, sei es, daß eine widersinnige, die erste aufhebende Einrollung entsteht. Jedenfalls aber ist die Zahl der Körper, bei welchen durch andere Beimengungen Einrollung hervorgerufen wird, wesentlich größer. So ist Ergosterin für sich allein nie eingerollt, wohl aber auf Zusatz von Phenol. Gleiches gilt für Benzoin mit Menthol, mit Phenol, mit Triphenylmethan. Viele dieser Körper geben geschmolzen polymorphe, von den aus Lsgg. erhaltenen abweichende Modifikationen (Naphthylbenzoat). — Im zweiten Teile seiner Arbeit bespricht Vf. den bereits C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 456; C. **1909**. II. 1889 beschriebenen Pseudopolychroismus u. zitiert eine Reihe von Beispielen. Bei Mischungen zweier Körper

ist derselbe von den Quantitätsverhältnissen abhängig und tritt nur bei unvollkommenen Mischungen auf. (Bull. Soc. franç. Minéral. **32**. 421—37. Dez. 1909.) ETZOLD.

Cécile Frumina, *Notiz über Dimethyldiäthyldicarbinol.* Unterwirft man Methyloxalat in äth. Lsg. der Einw. von Mg-Äthyljodid, so entsteht der schon von ZELINSKY u. KRAPIWIN beschriebene *Dimethyldiäthyldicarbinol*, $(CH_3)(C_2H_5)(OH)C \cdot C(OH)(C_2H_5)(CH_3)$, und zwar ausschließlich die fl. Modifikation; $Kp._{10}$ 110°, $Kp._{123}$ 25°, $Kp._{760}$ 195°. Durch Sättigen mit HCl-Gas in Ggw. von P_2O_5 wird dieser Glykol übergeführt in *3,4-Dimethyl-3,4-dichlorhexan*, $C_2H_5 \cdot CCl(CH_3) \cdot CCl(CH_3) \cdot C_2H_5$, Fl., $Kp._{18}$ 114—115°, $Kp._{760}$ 165—166°; mit Na und Jodäthyl reagiert er in äth. Lsg. unter B. von *3,4-Dimethyl-3,4-diäthoxyhexan*, $C_2H_5 \cdot C(CH_3)(OC_2H_5) \cdot C(CH_3)(OC_2H_5) \cdot C_2H_5$, Fl., $Kp._{18}$ 103—104°, $Kp._{760}$ 142—143°. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1909**. 1151—57. 15/2. 1910. [4/12.* 1909.] Lüttich. Inst. f. allgem. Chemie.) HENLE.

Lespieau, *Über das Methylacetenylcarbinol.* (Vgl. LESPIEAU und PARISELLE, C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1035; C. **1908**. II. 32.) Läßt man *Monobromacrolein* in der Kälte in starker Verdünnung auf die Organomagnesiumverbb. einwirken, so erhält man in guter Ausbeute die *β-Bromäthylenalkohole*, $CH_2 : CBr \cdot CHOH \cdot R$, die unter dem Einfluß von wss. Kalilauge in die *Acetylenalkohole*, $CH : C \cdot CHOH \cdot R$, übergehen. Die Einw. der Kalilauge muß sehr sorgfältig geleitet werden, da sich gleichzeitig beträchtliche Mengen von Acetylen bilden; verwendet man alkoh. Kalilauge, so ist die Ausbeute an Acetylen nahezu quantitativ. — Aus Monobromacrolein und CH_3MgJ entsteht der *Alkohol* $CH_2 : CBr \cdot CHOH \cdot CH_3$, farblose Fl., $Kp._{14}$ 59,5—60°, $Kp._{732}$ 151° unter teilweiser Zers. *Phenylurethan*, Krystalle aus verd. A., F. 62,5—63,5°. Bei gemäßigter Einw. von wss. Kalilauge erhält man aus diesem Alkohol Propionsäure, Acetylen und den Acetylenalkohol $CH : C \cdot CHOH \cdot CH_3$, $Kp._{760}$ 107—109° (nicht absolut wasserfrei), gibt mit Kupferchlorür einen gelben Nd. Durch Eintragen dieses Nd. in eine Jodjodkaliumlsg. u. Erhitzen der M. auf 100° erhält man das *Trijodderivat*, $CJ_2 : CJ \cdot CHOH \cdot CH_3$, F. 96°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 113—14. [10/1.*].) DÜSTERBEHN.

T. Dar Juan, *Über das Verhalten des Triäthylamins gegen oxydierende Agenzien.* Auf Grund der NEFschen Theorien könnten oxydierende Agenzien auf *Triäthylamin* in zweierlei Weise einwirken. Entweder vereinigen sich die aktiven Moleküle dieser Substanz direkt mit O unter B. eines Oxyds, das dann weiter zu Salpetersäure u. Essigsäure oxydiert wird (I.), oder nur die durch Dissoziation entstandenen Äthylidenmoleküle (II.), deren Konzentration bei gewöhnlicher Temp. nur sehr gering ist, reagieren mit dem Oxydationsmittel unter B. von Acetaldehyd und dessen weiteren Oxydationsprodd., während freies NH_3 als solches zurückbleibt. Wenn das gemäß II. gebildete NH_3 unverändert bleibt, so würde es möglich sein, den Umfang der Oxydation gemäß I. u. II. zu bestimmen. Nach qualitativen und vorläufigen Verss. von CARSTANJEN (Journ. f. prakt. Ch. **89**. 486) und von CLAISEN u. WALLACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **8**. 1237) geben äthylierte Ammoniake in der Kälte mit wss. $KMnO_4$ große Mengen sowohl von Essigsäure, als auch von freiem NH_3, so daß die Rk. nach II. die Hauptrk. sein muß. Vf. hat diese Verss. wiederholt und hat die Mengen Essigsäure, CO_2, Oxalsäure u. Salpetersäure, sowie von freiem NH_3 quantitativ bestimmt, die bei der Einw. von $KMnO_4$ auf Triäthylamin bei 20—100°, unter wechselnden Versuchsbedingungen entstehen. Da nach neueren Verss. von HERSCHKOWITSCH (Ztschr. f. physik. Ch. **65**. 93; C. **1909**. I. 256) NH_3 selbst durch alkal. oder wss. $KMnO_4$ langsam sowohl in N_2, als auch in HNO_3 übergeführt wird, sind die Verss. des Vfs. nur ein Beweis dafür, daß bei der Oxydation des Triäthylamins hauptsächlich die nach II. gebildeten Äthylidenmoleküle oxydiert werden,

während nicht ermittelt werden konnte, ob u. in welchem Umfange die Oxydation auch nach I. verläuft. Die C-Atome des Triäthylamins werden, wenn nur wss.

$$\text{I.}\quad (C_2H_5)_3N< + 2(OH) \longrightarrow (C_2H_5)_3N(OH)_2 \longrightarrow (C_2H_5)_3N:O + H_2O,$$
$$\text{II.}\quad (C_2H_5)_3N \rightleftharpoons C_2H_4 + NH(C_2H_5)_2 \rightleftharpoons 2\,C_2H_4 + NH_2C_2H_5 \rightleftharpoons 3\,C_2H_4 + NH_3$$

$KMnO_4$ verwendet wird, quantitativ in 3 Mol. Essigsäure übergeführt, während bei Ggw. von KOH gleichzeitig auch CO_2 und Oxalsäure gebildet werden und zwar in Mengen, die mit der Konzentration des KOH steigen. Nach den Ergebnissen der Unterss. von DENIS über die Oxydation von Acetaldehyd (Amer. Chem. Journ. **38**. 561; C. **1908**. I. 314) war dieses Verhalten vorauszusehen. Bei Ggw. von KOH wird erheblich mehr NH_3 gebildet (über 80% der Theorie), als bei der Oxydation mit neutralem $KMnO_4$.

Tetraäthylammoniumhydroxyd wird auffallenderweise weder bei langem Kochen mit neutralem, noch bei langem Kochen mit alkal. $KMnO_4$ merkbar oxydiert. (Amer. Chem. Journ. **43**. 1—6. Januar. Univ. of Chicago, Kent Chem. Lab.)
ALEXANDER.

J. Böeseken, *Beitrag zur Kenntnis katalytischer Erscheinungen. Die Zersetzung von Chloral durch Schwefelsäure.* Es wurde die Einw. von H_2SO_4 mit 10% SO_3 bei 50 u. 0° und die Einw. von rauchender H_2SO_4 mit 2% SO_3 auf *Chloral* quantitativ untersucht. Bei 50° und bei Anwendung von H_2SO_4 mit 10% SO_3 wurde kein Chloralid gebildet, sondern lediglich HCl, CO, CO_2, SO_2, $COCl_2$ und Schwefelsäurechloride, und zwar verlief die Zers. im Sinne der Gleichungen:

$$CCl_3\cdot CHO = CCl_2 + HCl + CO;$$
$$CCl_2 + SO_3 = COCl_2 + SO_2; \qquad COCl_2 + SO_3 = CO_2 + SO_2Cl_2.$$

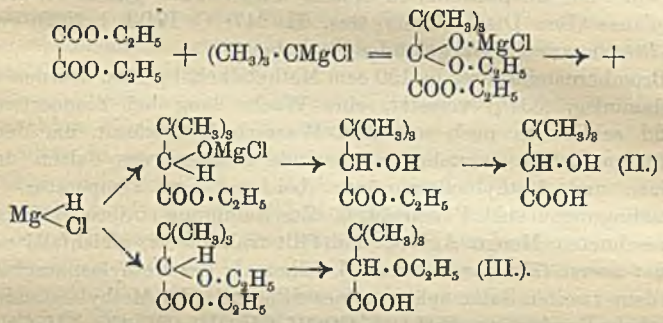
Ließ man 10% SO_3 enthaltende H_2SO_4 bei 0° auf Chloral einwirken, so bildeten sich Additionsprodd., $(CCl_3\cdot CHO)_m(SO_3)_n(H_2O)_p$, die sich bei höherer Temp., wie angegeben, weiter spalteten; als Zwischenprod. scheint auch in diesem Falle kein Chloralid, sondern lediglich Formylchlorid, HCOCl, aufzutreten. — Beim Erwärmen von Chloral mit H_2SO_4, die nur 2% SO_3 enthielt, wurde *Chloralid* erhalten, u. zwar verlief die Rk. nahezu quantitativ im Sinne der Gleichung:

$$3\,CCl_3\cdot CHO = C_5H_2O_3Cl_6 + CCl_2 + HCl;$$

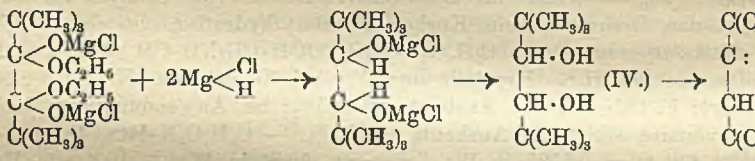
als Zwischenprod. tritt hierbei das Lactid $CCl_3\cdot\overline{CH\cdot CO\cdot O}$ auf. (Chemisch Weekblad **7**. 121—32. 5/2. Delft. Org.-chem. Lab. der techn. Hochschule.) HENLE.

Ch. Moureu und **J. Ch. Bongrand**, *Kohlenstoffsubnitrid*, C_4N_2. Das Kohlenstoffsubnitrid gewannen die Vff. dadurch, daß sie dem *Butindiamid*, $CONH_2\cdot C:C\cdot CONH_2$, 2 Mol. W. entzogen; demnach ist das Kohlenstoffsubnitrid ein *Butindinitril*, $N:C\cdot C:C\cdot C:N$, bezw. ein *Dicyanacetylen*, kann aber auch als *Kohlenstoffcyanid*, $C_2(CN)_2$, aufgefaßt werden. Feine, weiße Nadeln, F. 20,5—21°, Kp_{753} 76°, erinnert im Geruch und durch die stark reizenden Eigenschaften seiner Dämpfe an Cyan, entzündet sich augenblicklich in Berührung mit einem glühenden Körper, fängt bei 130° an der Luft von selbst Feuer und brennt dann mit purpurroter Flamme, $D.^{25}_4$ 0,9703, n_α^{25} = 1,46021, n_D^{25} = 1,46471, n_β^{25} = 1,47610, n_γ^{25} = 1,48593. Die Molekularrefraktion u. Molekulardispersion sind beträchtlich höher, als der Formel $N:C\cdot C:C\cdot C:N$ entsprechen würde. M_α = 21,461, ber. 18,299, M_D = 21,641, ber. 18,435, M_β = 22,095, M_γ = 22,484, ber. 18,791, $M_\gamma - M_\alpha$ = 1,023, ber. 0,492. Die DD. wurde nach der Methode von V. MEYER im Toluoldampf zu 2,89 u. 2,78 (ber. 2,629), nach der HOFMANNschen Methode bei 56—184° zu 2,516—2,604 gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 225—27. [24/1.*].)
DÜSTERBEHN.

W. Egorowa, *Einwirkung von tertiärem Magnesiumbutylchlorid auf Oxalester.* Die Einw. von genannter Magnesiumverb. auf Oxalester verläuft sehr kompliziert unter Abspaltung von Isobutylen (I.). Auf 1 Mol. Oxalester kamen 4 Mol. der Magnesiumverb. in Anwendung. Die verschiedenen Rkk. wären nach Ansicht der Verfasserin folgende: $(CH_3)_3C \cdot MgCl = (CH_3)_2 \cdot C : CH_2$ (I.) $+ Mg \cdot HCl$, wobei das bei der B. des Isobutylens (I.) hypothetisch angenommene Zwischenprod., $Mg{<}^{H}_{Cl}$, reduzierend auf gebildete Additionsprodd. wirkt (in zwei Richtungen):



Ähnlich verläuft die Rk., wenn 2 Mol. der Magnesiumverb. auf den Oxalester einwirken:



Das Reaktionsprod. wurde nach der Zers. mit Eis ausgeäthert, in die wss. Lsg. CO_2 eingeleitet und die ausgefallenen Magnesiumsalze gleichfalls untersucht. — Die wss. Lsg. wurde mit H_2SO_4 angesäuert und ausgeäthert, hierbei wurde *Trimethyloxypropionsäure*, $C_6H_{12}O_3$(?) (II.), erhalten; Plättchen aus Ä.; F. 87—88°; wl. in Bzl. — Aus den gefällten Magnesiumsalzen konnte ein krystallinisches Prod. vom F. 121—122° erhalten werden; *Trimethyläthoxypropionsäure*, $C_8H_{16}O_3$(?) (III.), Krystalle aus Ä.; ll. in Ä., Bzl., W., Lg. — $Ca(C_8H_{15}O_3)_2$. — Aus dem äth. Auszug des Reaktionsprod. (siehe oben) konnten durch fraktionierte Dest. erst an der Luft, dann im Vakuum zwei Fraktionen (I. und II.) erhalten werden. Die Fraktion I., Kp. 170—176° ($Kp._{22}$ 70—80°) wurde direkt mit alkoh. Lauge verseift und lieferte die *Trimethyloxypropionsäure*, so daß wohl der Äthylester der S. vorgelegen hatte; als Nebenprod. hinterblieb eine geringe Menge einer Fl. vom $Kp._{18}$ 45—60°. — *Trimethyloxypropionsäureäthylester*, aus dem Silbersalz der S. u. Äthyljodid, Kp. 174 bis 178°. — Die Fraktion II., Kp. 225—231° ($Kp._{22}$ 109—112°) wurde durch anhaltendes Kochen mit 6%ig., alkoh. Lauge verseift, wobei aber nur ein geringer Teil vereift wurde u. die obige Trimethyloxypropionsäure lieferte. Der unverseifte Teil, $Kp._{33}$ 60—70°, Kp. 152,5—154,5°, war möglicher Weise das *Keton* V., $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$, $C_{10}H_{20}O_3$, von campherartigem Geruch. — Als Nebenprodd., $Kp._{33}$ 120—130°, F. 90—92°, konnte eine zweite *Verb.*(?) $C_{10}H_{22}O_2$ (IV.) — Glykol — erhalten werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1454—68. 9/12. 1909. Petersburg. Organ. Lab. der höheren Frauenkurse.) FRÖHLICH.

O. Lutz, *Eine partielle Umkehrung optischer Antipoden?* Ähnlich wie die Hydroxyde und Oxyde in betreff ihrer Wrkg. auf opt.-akt. Halogenbernsteinsäuren

von WALDEN in normale und anormale, d. h. optische Inversion bewirkende, eingeteilt wurden, lassen sich auch die Basen in normale (NH_3, Benzylamin, Piperidin, Hydrazin, Phenylhydrazin) und anomale (Anilin, o-, m-, p-Toluidin) einteilen. — Die Aminbasen geben bald Äpfelsäureamide, bald substituierte Asparaginsäuren, wobei beide Rkk. parallel laufen können, und es wäre der Fall denkbar, daß für manche Basen die B. des Säureamids normal, die B. der Asparaginsäure anomal verläuft, daß also gewisse Amine gleichzeitig zur ersten und zur zweiten Klasse gehören — ein Fall von partieller Inversion. Solche Fälle glaubt Vf. bei der Einw. von *Dibenzylamin* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 847; C. **1908**. I. 2039) *und Methylamin auf l-Brombernsteinsäure* gefunden zu haben.

20 g l-Brombernsteinsäure, in 150 ccm Methylalkohol gelöst, wurden mit 60 ccm wss. Methylaminlsg. (33 %) versetzt, eine Woche lang bei Zimmertemp. stehen gelassen und schließlich noch auf dem Wasserbade erwärmt, um den Rest der Base zu entfernen. Es entstehen wechselnde Mengen von Salzen der Methylasparaginsäure und Methylmalaminsäure (bei gewissen Temperatur- und Konzentrationsbedingungen auch Fumarsäure). Zur Reinigung entfernt man das Halogen mit der berechneten Menge $AgNO_3$ und fällt fraktioniert, gleichfalls mit $AgNO_3$, die Salze aus: zuerst fällt das schwerer l. Silbersalz der Methylasparaginsäure (vermischt mit dem zweiten Salz), später reines Silbersalz der Methylmalaminsäure aus.

α-β-Methylmalaminsäure, $C_5H_9O_4N, COOH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$, aus dem Silbersalz ($Ag \cdot C_5H_8O_4N$) mit H_2S; schwer krystallisierender Sirup; $[\alpha]_D = +13,5^0$ für C = 1,881; $[\alpha]_D = +13,0^0$ für C = 3,297. Zusatz von Uranylnitrat oder Alkali steigert den Drehwert; beim Kochen mit Barythydratlsg. entsteht *d-Äpfelsäure*. — *l-Methylasparaginsäure*, $C_5H_9O_4N \cdot H_2O, COOH \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$, aus dem Silbersalz mit H_2S. Krystalle aus W.; bei 70° geht das Krystallwasser im Vakuum fort; F. 183—184°. — Ausbeute 20—25 %; bei Anwendung von alkoh. Lsg. des Methylamins steigt die Ausbeute auf 50 %. — $C_5H_9O_4N \cdot HCl$, Tafeln. — $[\alpha]_D = -15,4^0$ für C = 0,5525 in W., $[\alpha]_D = -30,8^0$ in W. + 19,8 ccm HCl (1,582-n.), $[\alpha]_D = -29,8^0$ in W. + 5 ccm 1-n. NaOH. (Ztschr. f. physik. Ch. **70**. II. ARRHENIUS-Festband 256—62. [5/5. 1909.] Riga. Chem. Lab. des Polytechn. Inst.) FRÖHLICH.

Carl Bülow und **Carl Bozenhardt**, *Über die Darstellung und die Spaltungsprodukte der Isonitrosoverbindungen des Bisacetessigestermalonyldihydrazons.* Während nach BÜLOW u. BOZENHARDT (S. 515) bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf das Bisacetessigestermalonyldihydrazon stets die drei vorhandenen sauren Methylengruppen unter B. des stabilen, zentrobilateralsymmetrischen Bisanilinazoacetessigestermesoxalylphenylhydrazondihydrazons reagieren, entsteht bei der Einw. von $NaNO_2$ in essigsaurer Lsg. auf das Malonylhydrazon das bilateralsymmetrische *Bisisonitrosoacetessigestermalonyldihydrazon*, $[C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C(: NOH) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO]_2CH_2$. Diese Verb. wird in besserer Ausbeute aus Malonyldihydrazid und Isonitrosoacetessigester dargestellt. Sie besitzt eine bemerkenswerte Neigung zum Zerfall; so spaltet sie sich bei 60-stdg. Kochen mit A. in Malonsäure u. Isonitrosoacetessigesterhydrazon, das unter den Versuchsbedingungen sofort unter Abspaltung von A. in das 3-Methyl-4-isonitrosopyrazolon-(5) übergeht. Dieselben Prodd. bilden sich bei der Aufspaltung mit H_2SO_4, NaOH u. NH_3. Mit Phenylhydrazin entsteht 1-Phenyl-3-methyl-4-anilinazopyrazolon-(5) und Malonsäure. — Läßt man statt $NaNO_2$ einen Überschuß von salpetrigsauren Gasen auf das in Chlf. gel. Bisacetessigestermalonylhydrazon einwirken, so entsteht unter Abspaltung von 1 Mol. Isonitrosoacetessigester und unter gleichzeitiger Verseifung das *Isonitrosoacetessigsäurenitrosomalonsäurehydrazon*, $CO_2H \cdot C(: NOH) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot C(: NOH) \cdot CO_2H$. Das Hydrazon gibt beim Kochen mit NH_3 3-Methyl-4-isonitrosopyrazolon. Bei der

Einw. von Phenylhydrazin auf das Hydrazon wird unter Abspaltung von Hydroxylamin neben 1-Phenyl-3-methyl-4-anilinazopyrazolon-(5) das Mesoxalsäurephenylhydrazon, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H)$, erhalten, wodurch der Beweis erbracht ist, daß auch am Methylen der Malonsäure ein Oximrest hängt. Der Aufbau des Isonitrosoacetessigsäurenitrosomalonsäurehydrazons läßt sich nur teilweise durchführen. Aus Malonaminsäureester und Hydrazin wird das *Semimalonamidhydrazid*, $NH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, gewonnen. Letzteres läßt sich mit Acetessigester zum *Acetessigestersemimalonamidhydrazon*, $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, verkuppeln, das bei der Einw. von HNO_2 nicht das erwartete Isonitrosoacetessigsäurenitrosomalonsäurehydrazon gibt, sondern unter B. von Isonitrosoacetessigester und HCN gespalten wird.

Bisisonitrosoacetessigestermalonyldihydrazon, $C_{15}H_{22}O_6N_6$. Beim Eintragen von $NaNO_2$ in gekühlte Eg.-Lsg. von Bisacetessigestermalonyldihydrazon. Nadeln aus A., F. 200—201°; wl. in Ä., Chlf., Lg. und W., zll. in Methylalkohol, A. und Eg. — Zweckmäßig gewinnt man das Dihydrazon aus Isonitrosoacetessigester mittels Malonyldihydrazid durch Mischen der Komponenten ohne Lösungsmittel oder in wss.-alkoh. Lsg. — Bei der Einw. von salpetriger S. auf Bisisonitrosoacetessigestermalonyldihydrazon in Chlf. bei 0° entsteht das *Isonitrosoacetessigsäurenitrosomalonsäurehydrazon*, $C_7H_8O_7N_4$, das sich neben Isonitrosoacetessigester auch in Eg.-Lsg. zu bilden scheint. Nadeln aus Chlf. + absol. Methylalkohol, F. 129°; verpufft beim Erhitzen; l. in verd. Alkalien und NH_3 mit gelber Farbe. — Ammoniumsalz, $C_7H_{14}O_7N_6$. Gelb, amorph, F. 108—109° (Zers.); zers. sich beim Lösen. — Beim Erhitzen mit 10%ig. NH_3 gibt das Hydrazon das 3-Methyl-4-isonitrosopyrazolon-(5); bei der Einw. von Phenylhydrazin auf die Eg.-Lsg. des Hydrazons bei Zimmertemp. entsteht neben Mesoxalsäurephenylhydrazon das 1-Phenyl-3-methyl-4-anilinazopyrazolon-(5).

Semimalonamidhydrazid, $C_3H_7O_2N_3$. Aus Malonaminsäureester u. 60%ig. Hydrazinhydrat in absol. A. Nadeln aus sd. A., F. 126—127°, l. in W., wl. in A. und Eg., fast unl. in Ä., Chlf., Bzl., Lg.; besitzt einen süßen Geschmack. — *Acetessigestersemimalonamidhydrazon*, $C_9H_{15}O_4N_3$. Aus Semimalonamidhydrazid, Acetessigester und einigen Tropfen W. bei 40°. Nadeln aus Chlf. + Lg., ll. in W. und A., weniger l. in Chlf. und Ä., unl. in Lg.; schm. bei 118,5° zu einer farblosen Fl., die sich bei weiterem Erhitzen gelb färbt, bei 160° Gasblasen entwickelt und bei 162° zu Krystallen erstarrt, welche schließlich bei 190—192° schm. Besitzt einen süßen Geschmack. Gibt mit HNO_2 in Chlf. den Isonitrosoacetessigester. — Das *3-Methyl-4-anilinazopyrazolon-(5)* wird glatt beim Erhitzen von 3-Methyl-4-isonitrosopyrazolon-(5) mit Phenylhydrazin erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 551—63. 26/2. [10/2.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Gaston Gaillard, *Beobachtungen von Unsymmetrie in der Schnelligkeit der Auflösung von Zuckerkrystallen je nach ihren verschiedenen Flächen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1020; C. **1908**. II. 373.) Um zu erfahren, ob die Lösungsgeschwindigkeit eines Krystalles mit seinen Flächen schwankt, hat Vf. nacheinander verschiedene Krystallflächen von *Kandiszucker* 3—10 Min. lang der Einw. von 20 ccm W. bei derselben Temp. unterworfen und dabei mit den verschiedenen Ablenkungen im Polarimeter, bezogen auf die Oberfläche einer jeden, nacheinander angegriffenen Krystallfläche, stets Unterschiede in der Lösungsgeschwindigkeit erhalten. Letztere waren besonders auffällig für das Flächenverhältnis von m zu h_1 und p, weniger von p u. a_1 zu h_1 u. m. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 217—19. [24/1.*].) DÜSTERBEHN.

Gabriel Bertrand und **M. Holderer**, *Neue Beobachtungen über die Individualität der Cellase.* (Vgl. S. 612.) E. FISCHER und G. ZEMPLÉN (LIEBIGS Ann.

365. 1; C. **1909**. I. 1389), welche annehmen, daß die Cellose durch Emulsin gespalten wird, haben mit einem aus Mandeln gewonnenen, käuflichen Emulsin, welches sicher mehrere Enzyme enthält, gearbeitet. Vff. haben ihre Verss. auf die von HOLDERER (S. 552) aufgefundene verschiedene Filtrierbarkeit der Enzyme und den Einfluß der Rk. des Milieus auf diese Filtrierbarkeit aufgebaut und gefunden, daß die Cellase und das *Emulsin* sich wie zwei verschiedene Enzyme verhalten. Cellase und Emulsin filtrieren durch ein Chamberlandfilter verschieden u. werden durch die Rk. des Milieus ungleich beeinflußt. Während z. B. die nahezu völlige Neutralisierung eines Aspergillus niger-Auszuges gegen Helianthin den Durchgang der Cellase durch das Chamberlandfilter fast auf $^1/_4$ reduziert, sinkt die Filtrierbarkeit des Emulsins nur auf etwa die Hälfte. Die schwach zerstörende Wrkg. des NaOH macht sich dagegen beim Emulsin weit stärker bemerkbar, als bei der Cellase. — Ein aus Aprikosenkernen gewonnenes Enzym erwies sich der Trehalose gegenüber als wirkungslos, während es die Cellose leicht hydrolysiert. — Es existiert demnach ein für die Cellose spezifisches Enzym, die Cellase. Dieses Enzym findet sich, mehr oder weniger mit anderen Enzymen gemischt, in den Organen verschiedener Pflanzen, so in den Aprikosenkernen, den Mandeln, der Gerste, dem Mycelium von Aspergillus niger, es fehlt dagegen, in merklicher Menge wenigstens, im Pferdeserum, ferner in der Oberhefe und im Glycerinauszug von Russula queletii. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 230—32. [24/1.*].) DÜSTERB.

Gabriel Bertrand und **G. Weisweiller**, *Die Vicianose, ein neuer reduzierender Zucker mit C_{11}*. (Vgl. C. r. d. l'Accad. des sciences **147**. 252; C. **1908**. II. 878.) Zur Darst. der Vicianose, $C_{11}H_{20}O_{10}$, unterwirft man eine Lsg. von 60 g Vicianin in 3,5 l W. bei 35—37° 6 Tage lang der Einw. von 25 g eines aus den Samen von Vicia angustifolia bereiteten Enzyms, engt die Fl. im Vakuum auf etwa 250 ccm ein, setzt 1 l 90 %ig. A. hinzu, filtriert nach 1—2 Tagen und konz. das Filtrat im Vakuum zur Sirupdicke. Diesen Sirup (Ausbeute 47 g) zieht man in mehreren Operationen mit 7—8 l 95 %ig. A. aus, destilliert den A. im Vakuum ab und überläßt die einzelnen Fraktionen der spontanen Krystallisation. Man preßt das Prod. zwischen Fließpapier ab und krystallisiert es aus 75 %ig. A. um. Ausbeute 5,5 g. Farblose, kleine, sphärisch gruppierte oder zu Krusten vereinigte, im Aussehen an Mannit erinnernde Nadeln, F. 210° unscharf (MAQUENNEscher Block), sll. in W., swl. in starkem A., selbst in der Hitze, zeigt in 8 %ig. wss. Lsg. Multirotation, $[\alpha]_D^{20}$ nach 22 Stdn. konstant = +39,72°. Liefert bei der Best. des Mol.-Gew. auf kryoskopischem Wege wie die Saccharose einen zu niedrigen Wert, reduziert FEHLINGsche Lsg. etwas stärker als Maltose, schmeckt schwach süß, wird durch Hefe nicht angegriffen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 180—82. [17/1.*].) DÜSTERBEHN.

Eugène Fouard, *Über die Fixierung gewisser Basen durch lösliche Stärke*. Wenn man mit REYCHLER (Bull. Soc. Chim. Belgique **23**. 378; C. **1909**. II. 2140) annimmt, daß es sich bei der Fixierung von Alkalien durch Stärke um chemische Rkk. handelt, so ergibt eine physikalisch-chemische Betrachtung der Verhältnisse unter Verwendung der vom Vf. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 828; C. **1909**. II. 974) ermittelten Daten, daß nicht die Rk.:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nKOH \rightleftharpoons nH_2O + (C_6H_9O_5K)_n,$$

sondern die Rk.:

$$C_6H_9O_4(OH) + KOH \rightleftharpoons H_2O + C_6H_9O_4(OK)$$

sich abspielt. Es muß also bei Einw. von KOH auf Stärke zunächst eine Änderung des physikalischen Zustandes der letzteren, eine Auflösung des Komplexes $(C_6H_{10}O_5)_n$

in einfachere Moleküle erfolgen, und erst dann kann eine umkehrbare chemische Rk. einsetzen. (Bull. Soc. Chim. Belgique **24**. 105—9. Febr. Paris. Inst. PASTEUR.) HENLE.

Francis Lawry Usher, *Der Einfluß von Nichtelektrolyten auf die Löslichkeit des Kohlendioxyds in Wasser.* Die Löslichkeit des *Kohlendioxyds* in $^1/_2$-n. wss. Lsgg. von Rohrzucker, Mannit, Traubenzucker, Glycin, Pyrogallol, Thioharnstoff, Antipyrin, Harnstoff, Essigsäure, Brenzcatechin, Urethan, n. Propylalkohol, Hydrochinon und Resorcin wurde bei 20° bestimmt; nur die Rohrzuckerlsg. wurde noch in drei weiteren Konzentrationen angewendet. Die ersten zwölf angeführten Stoffe bewirken eine verschieden große Verminderung der Löslichkeit, die drei folgenden eine geringe Erhöhung derselben. Bei schwächeren als $^1/_2$-n. Rohrzuckerlsgg. ist die Löslichkeit eine lineare Funktion der Zuckermenge. Die erhaltenen Resultate können nur durch die Annahme einer gegenseitigen Beeinflussung der Molekeln erklärt werden, da sie weder mit der *Hydrattheorie* (vgl. PHILIP, Journ. Chem. Soc. London **91**. 711; C. **1907**. II. 277), noch mit der Formel von JAHN (vgl. hierzu ROTH, Ztschr. f. physik. Ch. **43**. 539; C. **1903**. I. 1332) in Einklang zu bringen sind. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 66—78. Januar. Prag. Deutsche Univ. Inst. f. physikal. Chemie.) FRANZ.

Antoine de Korczyński, *Über anormale Ammoniumsalze.* (Journ. de Chim. physique **7**. 575—600. 30/12. 1909. Krakau. — C. **1908**. II. 2009; **1909**. II. 805.) BUSCH.

C. Loring Jackson und **H. A. Flint**, *Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Oktobrom-o-chino-1-methoxy-1'-oxy-1-phenylenmonoxyd.* Nach vorläufigen Verss. von JACKSON u. Mc LAURIN (Amer. Chem. Journ. **37**. 103; C. **1907**. I. 807) entsteht bei mehrstdg. Einw. von k. Essigsäureanhydrid auf das *α-Methylalkoholadditionsprod. des Tetrabrom-o-benzochinons* neben einer weißen, nicht näher untersuchten Substanz (F. 218°) eine bei 225° schm. gelbe Verb., die als ein Vertreter einer neuen Körperklasse (*γ*-Verbb.) angesehen wurde. Vff. haben diese Verb. näher untersucht. Sie fanden, daß zur Beendigung der Rk. das Gemisch aus *α*-Verb. u. Essigsäureanhydrid 8—10 Tage lang in der Kälte stehen bleiben muß, und daß dann die entstandene gelbe Substanz nicht bei 225°, sondern konstant bei 244° schm. Es wurde festgestellt, daß die gelbe Substanz *Heptabrom-o-chinobrenzcatechinhemiäther*, $C_6Br_4(OH)OC_6Br_3O_2$, ist. Dieser Hemiäther enthält dieselbe Menge Br, wie das *α*-Methylalkoholadditionsprod. des Tetrabrom-o-chinons, unterscheidet sich aber von diesem durch den C- und H-Gehalt. Die B. des Heptabromhemiäthers deutet darauf hin, daß Essigsäureanhydrid die *α*-Verb. in 2 Mol. Tetrabrom-o-chinon und Methylalkohol (bezw. dessen Acetat) zerlegt, und daß eins dieses Chinonmol. zu Tetrabrombrenzcatechin reduziert wird und sich dann mit dem anderen Chinonmolekül unter Abspaltung von HBr vereinigt. Der von JACKSON u. PORTER (Amer. Chem. Journ. **31**. 95; C. **1904**. I. 801) aus dem *α*-Benzylalkoholadditionsprod. und h. Essigsäureanhydrid erhaltene Hexabrom-o-chinobrenzcatechinäther muß auf gleiche Weise entstanden sein. Es ist auffallend, daß die gegen andere Reagenzien sehr widerstandsfähigen Additionsprodd. des Tetrabrom-o-chinons durch Essigsäureanhydrid zerlegt werden, doch ist dieses Verhalten bei der Unters. dieser Körper wiederholt beobachtet worden. Die von JACKSON u. Mc LAURIN (l. c.) beobachtete, bei 215° schm. weiße Verb. haben Vff. nicht aufgefunden. Bei Verss. mit warmem Essigsäureanhydrid ging die Rk. anscheinend über die von JACKSON u. Mc LAURIN aufgefundenen niedrig schm. Verbb. hinaus, da Heptabromhemiäther, $C_6Br_4(OH)OC_6Br_3O_2$, und Hexabromäther, $C_6Br_4O_2C_6Br_2O_2$, erhalten wurden. Aus dem Heptabromhemiäther wurde bei 8-stdg. Schütteln mit 10%ig. NaOH eine in weißen rhombischen Krystallen krystallisierende, bei ca. 240° schm. Verb. erhalten, die auffallenderweise

Br-frei zu sein scheint. Sie soll weiter untersucht werden. (Amer. Chem. Journ. **43.** 7—11. Jan. 1910. [27/10. 1909.] Cambridge. Chem. Lab. of Harvard Coll.) ALEXANDER.

J. B. Senderens, *Katalytische Darstellung der aromatischen Ketone.* (Vgl. S. 335.) Weder Benzoesäure, noch Benzoesäureanhydrid liefern beim Überleiten ihrer Dämpfe über Thorerde bei 380—460° Benzophenon, dagegen entstehen gemischte aromatische Ketone neben s. aliphatischen Ketonen, wenn man ein Gemisch von Benzoesäure oder Benzoesäureanhydrid mit einer aliphatischen S. bei 430—460° über Thorerde leitet:

$$C_6H_5COOH + 3RCOOH = C_6H_5COR + RCOR + 2CO_2 + 2H_2O.$$

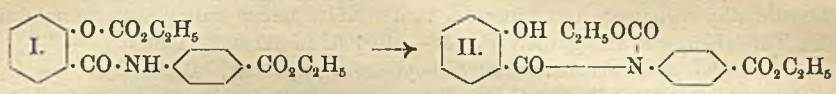
Dargestellt wurden auf diese Weise: *Acetophenon* aus Benzoesäure und Essigsäure, *Äthylphenylketon* (*Propiophenon*) aus Benzoesäure und Propionsäure, *Propylphenylketon* aus Benzoesäure und n. Buttersäure, *Isopropylphenylketon* aus Benzoesäure und Isobuttersäure, *Isobutylphenylketon* aus Benzoesäure und Isovaleriansäure. Die B. der s. aliphatischen Ketone tritt nahezu völlig zurück, wenn man äquimolekulare Gemische von Benzoesäure und aliphatischer S. anwendet:

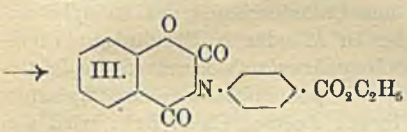
$$C_6H_5COOH + RCOOH = C_6H_5COR + CO_2 + H_2O,$$

doch muß die Reaktionstemp. in diesem Falle auf 500° und höher gesteigert werden, wobei sich die Thorerde mit Kohlenstoff bedeckt, und die Ketone mehr oder weniger zersetzt werden. Praktisch ist ein Gemisch aus 1 Tl. Benzoesäure und zwischen 2 und 3 Tln. Fettsäure. Die Verwendung von Benzoesäureanhydrid wird zu teuer. Die technische Benzoesäure aus Toluol leistet dieselben Dienste wie chemisch reine Benzoesäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150.** 111—12. [10/1.*].) DÜSTERBEHN.

Alfred Einhorn und Alexander von Bagh, *Über einige Derivate der Salicylsäure.* (Vgl. auch den experimentellen Teil.) Läßt man *Salicylsäurediäthyldicarbonat*, $C_6H_4(O \cdot CO_2C_2H_5)(CO_2 \cdot CO_2C_2H_5)$, das nach DRP. 117267; C. **1901.** I. 347, bei der Einw. der dimolekularen Menge Chlorkohlensäureäthylester auf Salicylsäure in Ggw. von Pyridin in Bzl.-Lsg. entsteht, in nicht völlig vom Pyridin befreiten Zustand einige Wochen stehen, so treten unter dem Einfluß des Pyridins spontan Kohlensäurediäthylester und CO_2 aus 2 Mol. aus und die Reste zum *Dicarbäthoxysalicylsäureanhydrid*, $C_{20}H_{18}O_9 = O : (CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2C_2H_5)_2$, zusammen (vgl. DRP. 201325 u. 201326; C. **1908.** II. 996 u. 997); weiße Nädelchen, aus niedrigsd. Lg., F. 62—64°; ll. in Ä., Bzl., Methylalkohol, l. in A., swl. in Lg. Bei der Einw. von Ammoniak auf dieses Anhydrid entsteht in annähernd äquimolekularer Menge Salicylsäure und *Carbonylsalicylamid*, hellgelbe Nädelchen, aus A., F. 227°. Wahrscheinlich werden bei dieser Rk. drei Phasen durchlaufen, indem in der ersten Phase des Prozesses das Ammoniak die Anhydridbindung löst unter vorübergehender B. der Carbäthoxyverb. der Salicylsäure und der O-Carbäthoxyverb. des Salicylamids, von denen dann erstere zu Salicylsäure verseift wird, und letztere zunächst in das N-Carbäthoxysalicylamid übergeht und dann erst unter Abspaltung von A. in Carbonylsalicylamid. Vff. haben nun bei substituierten Carbonylsalicylamiden einige Beobachtungen gemacht, welche geeignet sind, diese Anschauung zu stützen. Während man nämlich aus Carbäthoxysalicylsäurechlorid und p- oder m-Aminobenzoesäureäthylester in Pyridinlsg. direkt die cyclischen Ester erhält, bleibt beim Anthranilsäuremethylester die Rk. auf der Zwischenstufe des Carbäthoxysalicyl-o-aminobenzoesäuremethylesters stehen, der erst durch Erhitzen auf 230° in den cyclischen Ester übergeführt werden kann. Der Unterschied im Verhalten der drei Ester ist dadurch zu erklären, daß bei dem m- u. p-Aminobenzoesäureester zunächst die O-Carboxyäthylester (I.) entstehen, die sich durch das

Pyridin sofort in die N-Carboxyäthylverbb. (II.) umlagern, wobei die $CO_2C_2H_5$-Gruppe in die nächste Nachbarschaft zum freien Hydroxyl gerät, und unter Abspaltung von A. die Carbonylsalicyl-m-, resp. -p-aminobenzoesäureester (III.) gebildet





werden; beim Anthranilsäureester dagegen werden durch die Nachbarschaft des Carboxymethyls zur Iminogruppe die basischen Eigenschaften dieser so sehr geschwächt, daß das Pyridin den Platzwechsel des Carboxyäthyls vom O zum N nicht mehr bewerkstelligen kann, und zur intramolekularen Verschiebung, der zufolge die Abspaltung des A. anscheinend erst stattfinden kann, Zuführung von Wärme nötig wird. Für die Richtigkeit des angenommenen Reaktionsverlaufes spricht auch der Umstand, daß bei der Einw. des Chlorocarbonats des Salicylsäuremethylesters auf den m-Aminobenzoesäureäthylester in k. Pyridinlsg. nur der m-Carboxyäthylphenylcarbaminsäuresalicylsäuremethylester und keine cyclische Verb. entsteht.

Experimenteller Teil. (Vgl. auch den theoretischen Teil.) *p-Nitrobenzoylsalicylsäure*, $C_{14}H_9O_6N = C_6H_4(COOH)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$, B. aus 5,5 g p-Nitrobenzoylchlorid in Bzl. beim Zutropfen zu einer gut gekühlten Bzl.-Lsg. von 4 g Salicylsäure u. 7 g Dimethylanilin; hellgelbes, krystallinisches Pulver, aus Methylalkohol, F. 205°; ll. in A., Methylalkohol, Eg., unl. in Ä., Bzl., W., gibt mit $FeCl_3$ keine Farbenrk. — *p-Nitrobenzoylsalicylsäureäthylester*, $C_{16}H_{13}O_6N = C_6H_4(CO_2C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$, B. aus 5 g Salicylsäureäthylester u. 6 g p-Nitrobenzoylchlorid in 40 g Pyridin; gelbliche Täfelchen und Würfel, aus Bzl., F. 107—108°; schwerer l. in Holzgeist u. A. als in Bzl. — *p-Aminobenzoylsalicylsäureäthylester*, $C_{16}H_{15}O_4N = C_6H_4(CO_2C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$, B. aus 3 g p-Nitrobenzoylsalicylsäureäthylester u. 6,9 g $SnCl_2$ mit alkoh. HCl und Behandeln des Zinndoppelsalzes mit W. u. NaOH in Ggw. von Ä.; gelbliche Blättchen, aus absol. A., F. 109—110°. — *p-Dimethylaminobenzoylsalicylsäureäthylester*, $C_{18}H_{19}O_4N = C_6H_4(CO_2C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$, B. aus 3 g Salicylsäureäthylester und 5,7 g p-Dimethylaminobenzoesäureanhydrid bei 180—200° (10 Stdn.); hellgelbes, krystallinisches, feines Pulver, aus absol. A., F. 106°.

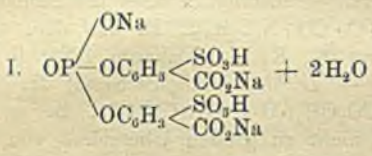
Chlorocarbonat des Salicylsäuremethylesters, $C_9H_7O_4Cl = C_6H_4(CO_2CH_3)\cdot O\cdot COCl$, B. in Anlehnung an das DRP. 118537; C. **1901**. I. 651, beim Eintragen von 160 g Phosgen-Bzl.-Lsg. von 20% in die Lsg. von 40 g Salicylsäuremethylester und 34 g Chinolin in 80 g Bzl. unter Kühlung; Kp. im Vakuum 141—142°, erstarrt beim Abkühlen zu großen Prismen, F. 24°. — *Carbamat des Salicylsäuremethylesters*, $C_9H_9O_4N = C_6H_4(CO_2CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot NH_2$, B. aus dem Chlorocarbonat in äth. Lsg. u. äth. Ammoniak unter Kühlung u. Einleiten von NH_3; Nädelchen, aus A., F. 145°; l. in Methylalkohol, Sprit und Bzl., fast unl. in Ä.; wird von Soda und Pyridin schon in der Kälte nach einiger Zeit zers. — *Diäthylcarbamat des Salicylsäuremethylesters*, $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_4(CO_2CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$, B. aus dem Chlorocarbonat und Diäthylamin in Ä.; hellgelbes Öl, Kp. im Vakuum 182°; ll. in Ä., A., Bzl., gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. — *Dichlordimethylcarbamat des Salicylsäuremethylesters*, $C_{11}H_{11}O_4Cl_2N = C_6H_4(CO_2CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot N(CH_2Cl)_2$, B. aus dem Carbamat des Salicylsäureesters in einem nicht zu großen Überschuß von Formaldehyd von ca. 40% beim Durchleiten eines HCl-Stromes unter guter Kühlung; farblose, prismatische Krystalle, aus A. oder besser Essigäther, wobei aber nur kurz erwärmt werden darf, F. 75—76°; im Vakuumexsiccator über H_2SO_4 lange

haltbar; scheidet an feuchter Luft Cl und Formaldehyd ab; ll. in A., Holzgeist, Aceton, Bzl., Chlf., swl. in W. und Gasolin. — *α-Piperidyl-β-N-piperidylmethylharnstoff*, $C_{12}H_{23}O_3N = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$, entsteht bei der Zers. des Dichlordimethylcarbamats mit Piperidin in der Kälte neben Salicylsäureester; rhombische Täfelchen, aus Essigäther, F. 142—143°; ll. in A. und Aceton.

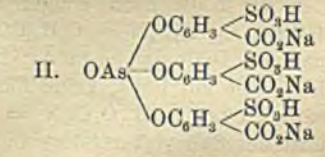
m-Carbäthoxyphenylcarbaminsäuresalicylsäuremethylester, $C_{18}H_{17}O_6N = C_6H_4(COOCH_3)(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2C_2H_5)$, B. aus dem Chlorocarbonat des Salicylsäuremethylesters und m-Aminobenzoesäureäthylester in Ä. oder k. Pyridinlsg.; rhombische Tafeln, aus Sprit, F. 123°. — *p-Carbäthoxyphenylcarbaminsäuresalicylsäuremethylester*, $C_{18}H_{17}O_6N$, B. in analoger Weise mit p-Aminobenzoesäureäthylester; weiße Nädelchen, aus Sprit, F. 153—154°; l. in A., Aceton, Chlf., Bzl.; wird von NaOH schon bei gewöhnlicher Temp., von Sodalsg. bei 35° allmählich unter Zers. gel. Gibt beim Erhitzen auf 130—140° während einiger Stdn. unter Abspaltung von Methylalkohol den Carbonylsalicyl-p-aminobenzoesäureäthylester (III.).

Carbäthoxysalicylsäurechlorid, $C_{10}H_9O_4Cl = C_6H_4(COCl) \cdot O \cdot CO_2C_2H_5$, B. aus Carbäthoxysalicylsäure in Chlf. und PCl_5, zuletzt auf dem Wasserbade unter Rückfluß; Kp.$_{20-25}$ 155—165°; erstarrt in der Kältemischung krystallinisch. — *Carbäthoxysalicyl-o-aminobenzoesäuremethylester*, $C_{18}H_{17}O_6N = C_6H_4(O \cdot CO_2C_2H_5) \cdot (CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2CH_3)$, B. aus Carbäthoxysalicylsäurechlorid u. Anthranilsäuremethylester in Pyridin unter Kühlung; rhombische Täfelchen, aus A., F. 113°; zeigt schwache Triboluminescenz. — *Carbonylsalicyl-o-aminobenzoesäuremethylester*, $C_{16}H_{16}O_5N$ (analog Formel III.), Bildung aus der eben beschriebenen Verb. beim Erhitzen im Ölbad auf 230°; mikrokrystallinisches Pulver, aus A. + Essigäther, F. 145°. — *Carbonylsalicyl-m-aminobenzoesäureäthylester*, $C_{17}H_{13}O_5N$ (analog Formel III.), B. aus Carbäthoxysalicylsäurechlorid und m-Aminobenzoesäureäthylester in Pyridin unter Kühlung; weiße Nadeln, aus A. + Essigäther, F. 185—186°. — *Carbonylsalicyl-p-aminobenzoesäureäthylester*, $C_{17}H_{13}O_5N$ (III.), B. in analoger Weise aus p-Aminobenzoesäureäthylester; prismatische Nadeln, aus W., F. 185—187°. — *Carbäthoxysalicyl-p-aminobenzoesäureäthylester*, $C_{19}H_{19}O_6N$ (I.), B. aus p-Aminobenzoesäureäthylester und Carbäthoxysalicylsäurechlorid in Ä. unter Eiskühlung neben kleinen Mengen von Carbonylsalicyl-p-aminobenzoesäureäthylester, Tafeln, aus Sprit, F. 90 bis 92°, erweicht vorher; geht beim Erhitzen bei ca. 200° in den Carbonylsalicyl-p-aminobenzoesäureäthylester über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 322—36. 12/2. [14/1.] München. Lab. der K. Akad. der Wiss.) BUSCH.

L. Barthe, *Über die Einwirkung der Sulfosalicylsäure auf Trinatriumphosphat.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 408; C. **1908**. I. 1390.) Fügt man zu einer sd., wss. Lsg. von 26,8 g Trinatriumphosphat eine wss.-alkoh. Lsg. von 43,60 g Sulfosalicylsäure, läßt einige Augenblicke kochen und filtriert, so scheiden sich nach dem Stehen über H_2SO_4 beim Abkühlen dünne Nadeln von Sulfosalicylsäure, bisweilen lange Nadeln ihres Na-Salzes und endlich feine, glänzende, prismatische Krystalle des *Na-Salzes der Natriumphosphatodisulfonsalicylsäure* (I.) aus, welches



I. $OP\left(\begin{array}{l} ONa \\ OC_6H_3 < \begin{array}{l} SO_3H \\ CO_2Na \end{array} \\ OC_6H_3 < \begin{array}{l} SO_3H \\ CO_2Na \end{array} \end{array}\right) + 2H_2O$



II. $OAs\left(\begin{array}{l} OC_6H_3 < \begin{array}{l} SO_3H \\ CO_2Na \end{array} \\ OC_6H_3 < \begin{array}{l} SO_3H \\ CO_2Na \end{array} \\ OC_6H_3 < \begin{array}{l} SO_3H \\ CO_2Na \end{array} \end{array}\right)$

nach Beststt. mit Phenolphthalein und Rosolsäure zweisäurig ist. Die wss. Lsg. der Verb. gibt mit $FeCl_3$ eine violettbläuliche, auf Zusatz von HCl verschwindende, beim Kochen mit MILLONS Reagens eine rote Färbung. Aus Trinatriumarsenat

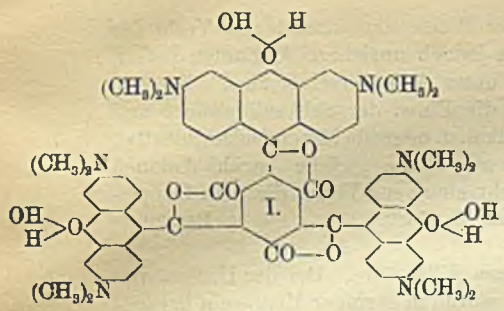
und Sulfosalicylsäure entsteht in etwa gleicher Weise eine dreisäurige Verb. der Formel II. (nach Acidität und S-Best.), welche jedoch unsichere As-Zahlen liefert, da sich das Molekül bei der Oxydation heftig unter Arsenikverlust zers.

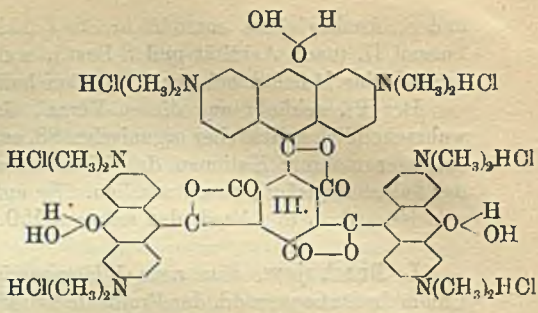
Der Vf. schließt aus diesen Verss., daß die Einw. der Sulfosalicylsäure und wahrscheinlich zahlreicher organischer SS. auf alkal. u. neutrale Mineralsalze gestattet, ein oder mehrere Kationen des Mineralsalzes gegen die gleiche Anzahl Anionen der Sulfosalicylsäure auszutauschen. Es entsteht eine neue Verb., die kein Doppelsalz ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 401—3. [14/2.*].) BLOCH.

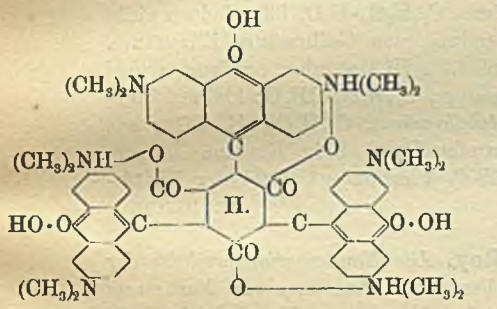
L. Buschujew, *Eine neue Bildungsweise von Ellagsäure.* Bei der Unters. von Chlorsubstitutionsprodd. der Protocatechusäure wurde in geringer Menge ein krystallinisches Prod. erhalten, das Vf. für *Katellagsäure*, $C_{14}H_6O_6 \cdot H_2O$, hält, jedoch nicht einheitlich. — Analog entstand bei der Anwendung von Gallussäure Ellagsäure. 9,3 g Gallussäure, 1 g $KClO_3$ in 40 ccm W. und 4,7 g HCl wurden erwärmt, wobei sich dunkelgefärbte Krystalle abschieden, *Ellagsäure*, $C_{14}H_6O_8 \cdot 2H_2O$; kleine, rhombische Plättchen. Ausbeute 1 g. — *Tetraacetylellagsäure*, $C_{14}H_2O_8(CH_3 \cdot CO)_4$, aus Ellagsäure, Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen H_2SO_4 beim Kochen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1484—88. 9/12. 1909. Pharmazeut. Lab. der Militärmedizin. Akademie.) FRÖHLICH.

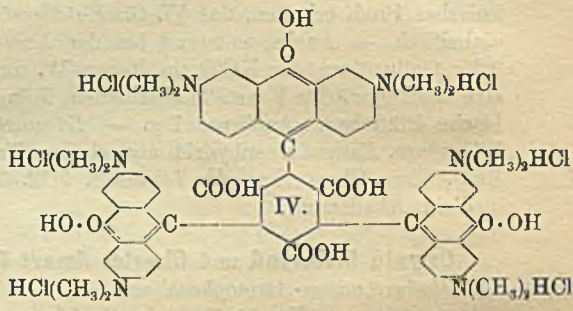
Oswald Silberrad und **Charles Smart Roy**, *Die Kondensationsprodukte der Mellithsäure mit m-Aminophenol und ihr Verhältnis zur Beziehung von Farbe und Fluorescenz zur Konstitution.* In Verfolgung der Verss. zur Kondensation mit Resorcin (SILBERRAD, Journ. Chem. Soc. London **89**. 1787; C. **1907**. I. 549) haben Vff. durch *Kondensation von Mellithsäure mit m-Aminophenol* eine Reihe von Verbb. dargestellt, welche Farbstoffe sind und Fluorescenz zeigen, ohne chinoide Struktur zu besitzen. — Die so erhaltenen *Trixanthylderivate* kann man nicht als Chinone (II.) formulieren, da diese Basen mit HCl ohne Austritt von W. Salze liefern, die bei Annahme von Chinonkernen freie Carboxylgruppen besitzen müßten (IV.). Eine solche, in Analogie zu den Monoxanthylderivaten (VI.) stark saure Verb. könnte kein Hexahydrochlorid liefern; es müssen also die Trixanthylbasen u. ihre Salze nach dem Typus (I.), bezw. (III.) konstituiert sein. Ähnliche Betrachtungen führen für die Äthylesterchloride zu der Formulierung nach dem Typus (V.). — Die *Mono-* u. *Dixanthylderivate* müssen im Gegensatz zu den als Lactone konstituierten Trixanthylverbb. als innere Salze angesehen werden (VI.), resp. (VII.), da sie sich im Gegensatz zu den Trixanthylverbb. leicht in Alkali lösen, leicht verestern lassen etc. Auch die B. zweier isomerer Dixanthylderivate führt zu demselben Schlusse: denn während beim Erhitzen von Mellithsäure mit m-Dimethylaminophenol in Ggw. von H_2SO_4 das m-Derivat (VIII.) entsteht (analog wie bei der Kondensation mit Resorcin, vgl. SILBERRAD, l. c.), bildet sich beim Erhitzen der beiden Komponenten allein infolge der Bindung der benachbarten Carboxylgruppen (VI.) die p-Verb. (VII.) (die letztere unterscheidet sich von der m-Verb. dadurch, daß sie kein Trixanthylderivat zu bilden vermag, ein Schulfall von *sterischer Hinderung*). — Tautomerie der chinoiden und der Lactonverbb. kann zur Erklärung der Fluorescenz nicht angenommen werden, da der Lactonring in diesen Verbb. sehr beständig ist (vgl. SILBERRAD, Proceedings Chem. Soc. **24**. 209; C. **1909**. I. 1874).

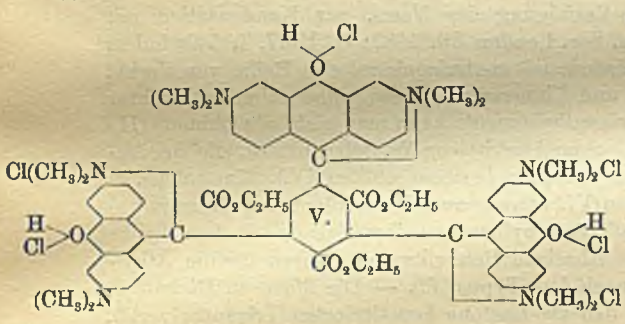
Experimenteller Teil. *Monoxanthylderivate. 3,6-Diamino-9-hydroxyxanthylbenzol-2-carboxylacton-3,4,5,6-tetracarbonsäure*, $C_{24}H_{14}O_{11}N_2$. Aus 2 Mol. m-Aminophenol und 1 Mol. Mellithsäure (8 Stdn. bei 160°). Man extrahiert die Schmelze mit verd. KOH und fällt durch Ansäuern. Hellbraunes, amorphes Pulver, zers. sich, ohne zu schm., oberhalb 300°, unl. in W., konz. HCl und fast allen organ. Lösungsmitteln; ll. in verd. Alkali (tiefbraune grünfluorescierende Lsg.), ll. in H_2SO_4,

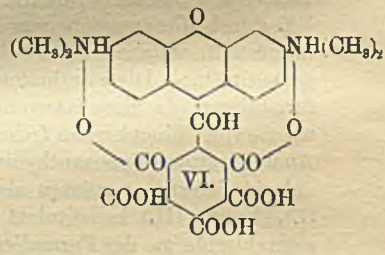


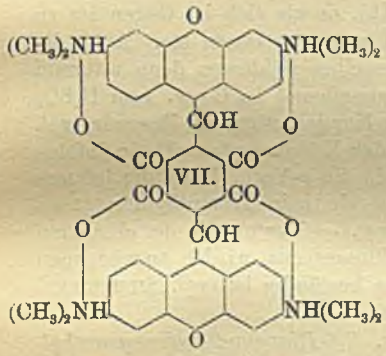


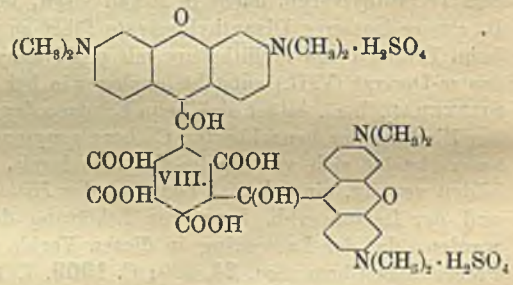












l. in Eg. (mit dunkelbrauner Farbe). K-Salz, dunkelbraunes Pulver; Ag-Salz, dunkelbraunes Pulver, l. in NH_3. — *Tetramethyl-3,6-diamino-9-hydroxyxanthylbenzol-2,3,4,5,6-pentacarbonsäure*, $C_{28}H_{24}O_{12}N_2$ (8 Stdn. bei 170°), amorphes heliotropfarbenes Pulver, zers. sich >300°, ohne zu schm., unl. in W., A., Chlf., Ä., Essigester; swl.

in Anilin und Phenol; wl. in Eg., l. in konz. HCl und H_2SO_4 (mit brauner Farbe); l. in verd. KOH und NH_3 (dunkelrote Lsg. mit brauner Fluorescenz). Färbt Seide und Wolle mit silberviolettem Farbe. K-Salz, dunkelviolettrotes Pulver mit dunkelviolettem Reflex, ll. in W. Die Lsg. fluoresciert stark. Ag-Salz, blutroter Nd., trocken braun und lichtbeständig, sll. in NH_3. — Durch Einleiten von trocknem HCl in die alkoh. Suspension der S. entsteht das *Tetramethyl-3,6-diamino-9-hydroxyxanthylbenzol-2,3,4,5,6-pentacarbonsäureäthylesterchlorid*, $C_{38}H_{43}O_{11}N_2Cl$, dunkelviolettrotes, amorphes Pulver mit bronzenem Metallglanz, unl. in Ä., Bzl., Chlf., swl. in W., Aceton, Essigester (mit tiefroter Farbe), ll. in Phenol, Anilin, Eg. und A. (die alkoh. Lsg. ist tief violettrot mit starker, brauner Fluorescenz); ll. in H_2SO_4 (braune Lsg., die beim Verdünnen rot wird) und in verd. KOH und NH_3 (tief violett mit brauner Fluorescenz), färbt Seide und Wolle violettrot. Das Hydrochlorid, $C_{38}H_{43}O_{11}N_2Cl \cdot HCl$, dunkelrötliches Pulver mit Bronzeglanz, verliert durch W. 1 Mol. HCl. — *Tetraäthyl-3,6-diamino-9-hydroxyxanthylbenzol-2,3,4,5,6-pentacarbonsäure*, $C_{32}H_{32}O_{12}N_2$ (5 Stdn. bei 170°), stumpf heliotropfarbenes, amorphes Pulver, zers. sich, ohne zu schm. >300° und hat dieselben Eigenschaften wie das Methylprod.

Dixanthylderivate. Oktamethyl-3,3',6,6'-tetramino-9,9'-dihydroxy-m-dixanthylbenzol-2,4,5,6-tetracarbonsäure, $C_{44}H_{42}O_{12}N_4$, aus 4 Molen Dimethyl-m-aminophenol und 1 Mol. Melithsäure in Ggw. von H_2SO_4 (6 Stunden bei 165—170°), glänzend violettrotes amorphes Pulver, zers. sich >300°, ohne zu schm.; unl. in W., A., Chlf., Essigester, Ä., Aceton, l. in Phenol und Anilin, ll. in konz. H_2SO_4, HCl, Eg., ll. in verd. KOH u. NH_3 (mit tiefvioletter Farbe und brauner Fluorescenz), färbt Seide und Wolle violettrot. K-Salz und Li-Salz, dunkelbraunviolette Pulver mit Bronzeglanz. Ag-Salz, dunkelviolettrotes Pulver mit violettrotem Reflex. Beständig gegen Licht und Hitze, sll. in NH_3. Beim Verdampfen der salzsauren Lsg. der Säure entsteht das Tetrahydrochlorid, $C_{44}H_{42}O_{12}N_4 \cdot 4HCl$, dunkelrotes, metallglänzendes Pulver, wird beim Lösen in W. hydrolysiert. Ein Dihydrochlorid konnte nicht erhalten werden. — *Oktamethyl-3,3',6,6'-tetramino-9,9'-dihydroxy-m-dixanthylbenzol-2,4,5,6-tetracarbonsäureäthylesterdichlorid*, $C_{52}H_{56}O_{10}N_4Cl_2$, dunkelviolettrotes, amorphes Pulver mit starkem Bronzeglanz, erweicht bei raschem Erhitzen bei 169—170°, unl. in Ä., W., Aceton, Bzl., Chlf., Essigester; ll. in Phenol, Anilin, Eg. (glänzend violettrote Lsgg.), konz. H_2SO_4 u. HCl (braune Lsgg., die beim Verdünnen rot werden), leichtlöslich in A. Färbt Seide und Wolle rötlichviolett. Dihydrochlorid, $C_{52}H_{56}O_{10}N_4Cl_2 \cdot 2HCl$, dunkelrotes Pulver mit Bronzeglanz, verliert durch Einw. von W. 2 Mol. HCl. — *Oktamethyl-3,3',6,6'-tetramino-9,9'-dihydroxy-m-dixanthylbenzol-2,4,5,6-tetracarbonsäurebenzylester*, $C_{72}H_{68}O_{12}N_4$, aus dem K-Salz der S. und Benzyljodid (8 Stdn. bei 130°), glänzend rötlichviolettes, amorphes Pulver mit starkem, dunkelviolettrotem Metallglanz, F. 147° unter Aufschäumen (bei raschem Erhitzen), unl. in W., Ä., Bzl., KOH u. NH_3; wl. in Essigester u. Chlf.; ll. in A., Anilin, Aceton, Phenol, Eg. (die Lsg. in Eg. ist tiefrot mit brauner Fluorescenz), konz. H_2SO_4. Färbt Seide u Wolle rötlich mauvefarben. — *Oktamethyl-3,3',6,6'-tetramino-9,9'-dihydroxy-p-dixanthylbenzol-2,3,5,6-tetracarbonsäure*, $C_{44}H_{42}O_{12}N_4$, (8 Stdn. bei 160°, ohne H_2SO_4), dunkelrötlichviolettes, amorphes Pulver, zers. sich >300°, ohne zu schm., unl. in W., A., Chlf., Essigester, Ä.; wl. in Anilin, Phenol, Eg.; sll. in verd. Alkali, l. in konz. HCl. Färbt Seide und Wolle silberfarben. K-Salz und Li-Salz, dunkelviolettrotes Pulver mit dunkelviolettrotem Glanz, ll. in W. Die Lsgg. sind violettrot mit brauner Fluorescenz. Das Ag-Salz ist stumpfrot, beständig gegen Hitze und Licht, ll. in NH_3. Tetrahydrochlorid der S., $C_{44}H_{42}O_{12}N_4 \cdot 4HCl$, dunkelrotes, metallglänzendes Pulver, wird durch W. hydrolysiert. Ein Dihydrochlorid konnte nicht erhalten werden. — *Oktamethyl-3,3',6,6'-tetramino-9,9'-dihydroxy-p-dixanthylbenzol-2,3,5,6-tetracarbonsäureäthylesterdichlorid*, $C_{52}H_{56}O_{10}N_4Cl_2$, dunkelrotviolettes,

amorphes Pulver mit Bronzeglanz. Schäumt bei raschem Erhitzen bei 138° auf. Unl. in Ä., Bzl., Chlf., Essigester; swl. in W. u. Aceton; ll. in Phenol, Anilin, Eg., A. (mit violettroter Farbe und intensiver brauner Fluorescenz), konz. H_2SO_4 (mit brauner Farbe). Färbt Seide u. Wolle violettrot. Dihydrochlorid, $C_{52}H_{50}O_{10}N_4Cl_2 \cdot 2HCl$, dunkelrotes Pulver mit Bronzeglanz. Verliert durch Einw. von W. 2 Mol. HCl. — *Oktaäthyl-3,3',6,6'-tetramino-9,9'-dihydroxy-p-dixanthylbenzol-2,3,5,6-tetracarbonsäure*, $C_{52}H_{58}O_{12}N_4$, (6 Stdn. bei 160°), hellviolettrotes Pulver, zers. sich, ohne zu schm., >300°, Eigenschaften im allgemeinen wie die der Methylverb. — *Tetramethyl-3,6-diaminotetraäthyl-3',6'-diamino-9,9'-dihydroxy-m-dixanthylbenzol-2,4,5,6-tetracarbonsäure*, $C_{48}H_{50}O_{12}N_4$, aus 2 Mol. Dimethyl-m-aminophenol, 2 Mol. Diäthyl-m-aminophenol und 1 Mol. Mellithsäure in Ggw. von H_2SO_4 (6 Stdn. bei 170°), dunkelviolettrotes Pulver, Verhalten wie die Oktamethylverb. — Die p-Dixanthylbenzole liefern bei 200° mit überschüssigem Dimethyl-m-aminophenol keine Trixanthylderivate, während diese aus den m-Verbb. bei Ggw. von H_2SO_4 entstehen. Auf diesem Wege wurde die Stellung der Xanthylgruppe bestimmt.

Trixanthylderivate. Dodekamethyl-3,3',3'',6,6',6''-hexamino-9,9',9''-trihydroxy-s.-trixanthylbenzol-2,4,6-tricarbonsäurelacton, $C_{60}H_{60}O_{12}N_6$, aus 6 Mol. Dimethyl-m-aminophenol u. 1 Mol. Melithsäure in Ggw. von H_2SO_4 (8 Stdn. bei 180°), dunkelviolettbraunes, amorphes Pulver, unl. in W., A., Chlf., Aceton, Ä., Bzl., Essigester, NH_3; wl. in Eg., ll. in Phenol mit tiefroter Farbe, in konz. H_2SO_4 und HCl (rotbraune Lsgg.), unl. in KOH, zers. sich beim Kochen mit 40%ig. KOH unter Entw. von Dimethylamin. Färbt Seide und Wolle hell silberfarben. Hexahydrochlorid, $C_{60}H_{60}O_{12}N_6 \cdot 6HCl$, dunkelbronzefarbenes Pulver, l. in W. unter Hydrolyse. — *Dodekamethyl-3,3',3'',6,6',6''-hexamino-9,9',9''-trihydroxy-s.-trixanthylbenzol-2,4,6-tricarbonsäureäthylestertrichlorid*, $C_{66}H_{69}O_9N_6Cl_3$, entsteht durch Erhitzen des Hydrochlorids der S. mit alkoh. HCl im Schießrohr auf 140°. Dunkelviolettbraunes, amorphes Pulver mit dunklem Metallglanz, unl. in Chlf., Aceton, Ä., Bzl., Essigester, Eg., wss. Alkali und W.; l. in A. (tiefrot mit brauner Fluorescenz), ll. in Phenol und Anilin (rotbraune Lsgg.), konz. H_2SO_4 u. HCl. Färbt Wolle und Seide rötlich mauvefarben. Trihydrochlorid, $C_{66}H_{69}O_9N_6 \cdot 3HCl$, dunkelrotes Pulver mit violettem Metallglanz. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 189—207. Febr. Buckhurst Hill, Essex, England, and London, W. C. The SILBERRAD Research Lab.) PINNER.

Alfred Einhorn, *Über neue Arzneimittel.* (*Fünfte Abhandlung.*) (Forts. von LIEBIGS Ann. **359**. 145; C. **1908**. I. 1535.) Die systematischen Unterss. des Vfs. über die physiologische Wirksamkeit aromatischer Ester führen zu dem Gesetz: „Alle aromatischen Ester besitzen die Fähigkeit, lokale Anästhesie zu erzeugen.“ Der einzige Ester, von dem das Gegenteil angegeben wird, ist das *α-Cocain* von WILLSTÄTTER. Die anästhesierende Wrkg. der aromatischen Ester wird, ebenso wie diejenige anderer Substanzen, in der Regel durch den Eintritt von COOH und SO_3H in die Moleküle vernichtet. Derselbe Effekt kann auch zuweilen bei aromatischen Estern, welche gleichzeitig tertiäre Basen sind, eintreten, wenn man sie in die Halogenalkylate überführt. Andere Substituenten können das Anästhesierungsvermögen aromatischer Ester wohl qualitativ günstig oder ungünstig beeinflussen, aber nicht aufheben. Man kann danach die Zungenprobe als scharfes u. einfaches Hilfsmittel zum Nachweis aromatischer Ester benutzen.

Vf. hat schon früher Verss. beschrieben, welche bezweckten, Derivate aromatischer Ester darzustellen, welche ll. Salze bilden und ein ausreichendes Anästhesierungsvermögen besitzen. Zu dem gleichen Zweck hat Vf. jetzt die Alkaminester aromatischer SS. in den Kreis der Unters. gezogen. Da sich die Benzoylverbb. der Pyridyl- und Chinolylmilchsäureester früher als zu schwach wirksam erwiesen haben, wurden jetzt zunächst die Benzoylverbb. einiger LADENBURGscher

Alkamine (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**. 1876) geprüft. Namentlich wurde versucht, das Anästhesierungsvermögen dieser Alkamine durch Einführung von NH_2 in den aromatischen Kern des Acyls zu verbessern. Von solchen Estern war zu erwarten, daß sie neutral reagierende Monochlorhydrate liefern würden, und es bestand die Wahrscheinlichkeit, unter ihnen ganz reizlose Verbb. aufzufinden. Diese Erwartung bestätigte sich und unter den zahlreichen untersuchten Alkaminestern der aromatischen Amino- und Polyaminosäuren bewährte sich namentlich das Monochlorhydrat des *p-Aminobenzoesäurediäthylaminoäthylesters*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, vollständig und wurde unter dem Namen *Novocain* in die Medizin eingeführt. (LIEBIGS Ann. **371**. 125—31. 28/1. 1910. [13/12. 1909.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) POSNER.

Alfred Einhorn und **Emil Uhlfelder**, *Über den p-Aminobenzoesäurediäthylamino- und -piperidoäthylester*. (Vgl. DRP. 179627, 194748, 172568; C. **1907**. I. 1363; **1908**. I. 1004; **1906**. II. 473.) Zur Darst. der *Alkaminester der p-Aminobenzoesäure* steht eine ganze Reihe von Wegen zur Verfügung. Am einfachsten ist es zunächst die p-Nitrobenzoesäurealkaminester herzustellen und diese zu reduzieren.

p-Nitrobenzoesäurechloräthylester, $C_9H_8O_4NCl = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_2 \cdot CH_2Cl$. Aus 93 g p-Nitrobenzoylchlorid und 45 g Äthylenchlorhydrin durch Erwärmen. Weiße Nädelchen aus A. F. 56°. — *p-Aminobenzoesäurechloräthylester*, $C_9H_{10}O_2NCl = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$. Aus dem p-Nitroester durch Reduktion mit Zinnchlorür, Salzsäure und A. bei 35—40°. Weiße Nädelchen aus verd. A. F. 86—87°. — *p-Nitrobenzoesäurediäthylaminoäthylester*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_2 \cdot CH_2N(C_2H_5)_2$. Aus Nitrobenzoesäurechloräthylester u. Diäthylamin im Rohr bei 100—120°, oder besser aus 18 g p-Nitrobenzoylchlorid und 12 g Diäthylaminoäthanol in Bzl. Dickes, schweres Öl, das bei starker Abkühlung erstarrt. — *p-Aminobenzoesäurediäthylaminoäthylester* (*Novocain*), $C_{13}H_{20}O_2N_2$ (+ $2H_2O$) = $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_2 \cdot CH_2N(C_2H_5)_2$. Aus vorstehendem Ester durch Reduktion mit Zinn u. Salzsäure, oder aus p-Aminobenzoesäurechloräthylester mit Diäthylamin bei 100—110°, oder aus p-Aminobenzoesäure u. Diäthylaminoäthanol beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4, oder aus p-Aminobenzoesäuremethylester beim Kochen mit Diäthylaminoäthanol. Nadeln mit 2 Mol. H_2O aus verd. A. F. 51°. Wasserfreie Tafeln aus Ä. oder Lg. F. 61°. Nimmt beim Liegen an der Luft wieder Krystallwasser auf. — $C_{13}H_{20}O_2N_2$, HCl. Nädelchen aus absol. A. F. 156°. Sll. in W. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Nadeln aus A. F. 139°. — Monojodhydrat. Nädelchen aus Essigester + absol. A. F. 121—122°. — $C_{13}H_{20}O_2N_2$, HJ, HgJ_2. Weiße Nädelchen aus A. F. 127°. Unl. in W. — Mononitrat. Nadeln aus absol. A. + Essigester. F. 100—101°. — $AgNO_3$-Doppelsalz. Nadeln aus absol. A. F. 107°. Ll. in W. — Sulfat. Prismen aus absol. A. + Essigester. F. 170°. — $C_{13}H_{20}O_2N_2$, $HClO_3$. Nadeln aus absol. A. F. 89°. — $C_{13}H_{20}O_2N_2$, $4H_3BO_3$. Nädelchen aus Essigester + A. F. 159—160°. Sll. in A. — Trichloracetat. Prismen aus Essigester. F. 89°. Ll. in W. — Sulfocyanat. Prismen aus Essigester + absol. A. F. 83°. — Phthalat, $C_{13}H_{20}O_2N_2$, $C_6H_4(COOH)_2$. Prismen aus A. F. 119°. Unl. in k. W. — *Chloräthylat*, $C_{15}H_{25}O_2N_2Cl$, H_2O = $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_4N(C_2H_5)_3Cl$ + H_2O. Aus dem sirupösen Jodäthylat mit Chlorsilber. Prismen aus absol. A. + Essigester. Sll. in W. F. unscharf 135—180°. F. wasserfrei 198° unter Zers. — *Acetylverb.*, $CH_3 \cdot CONH \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_2 \cdot CH_2N(C_2H_5)_2$. Durch Erhitzen mit Acetylchlorid. Dickfl. Öl. — $C_{15}H_{22}O_3N_2$, HJ. Rosetten aus absol. A. F. 146—147°. — *Benzoylverb.*, $C_6H_5 \cdot CONH \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_2 \cdot CH_2N(C_2H_5)_2$. Durch Kochen mit Benzoylchlorid u. Bzl. entsteht das Hydrochlorid, $C_{20}H_{24}O_3N_2$, HCl. Nädelchen aus A. F. 189°. — *p-Nitrobenzoylverb.*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CONH \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_2 \cdot CH_2N(C_2H_5)_2$. Nädelchen aus verd. A. F. 129—130°. — *p-Aminobenzoylverb.*, $NH_2 \cdot$

$C_6H_5 \cdot CONH \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_2 \cdot CH_2N(C_2H_5)_2$. Aus der Nitrobenzoylverb. durch Reduktion mit Zinn u. Salzsäure. Nädelchen aus verd. A. F. 124°. — $C_{20}H_{25}O_3N_3$, HCl. Nädelchen. F. 221°. Wl. in k. W., ll. in h. W. — *p-Nitrobenzoesäurepiperidoäthylester*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_2 \cdot CH_2NC_5H_{10}$. Aus 5 g Nitrobenzoesäurechloräthylester und 4,3 g Piperidin im Rohr bei 110—120° (10 Stdn.), oder aus Piperidoäthanol und p-Nitrobenzoylchlorid. F. 61—62°. — $C_{14}H_{18}O_4N_2$, HCl. Nadeln aus Aceton + W. — *p-Aminobenzoesäurepiperidoäthylester*, $C_{14}H_{20}O_2N_2 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_2 \cdot CH_2NC_5H_{10}$. Aus dem p-Nitroester durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure, oder aus p-Aminobenzoesäurechloräthylester und Piperidin im Rohr bei 110 bis 120°, oder aus p-Aminobenzoesäureäthylester u. Piperidoäthanol bei 200—210°, oder aus p-Aminobenzoesäure und Piperidoäthanol beim Erhitzen mit H_2SO_4, oder aus p-Azobenzoesäurepiperidoäthylester (s. unten) durch Erhitzen mit Zinnchlorür und Salzsäure. Weiße Nädelchen aus A. oder Lg. F. 90°. — $C_{40}H_{26}O_2N_2$, HCl. Nädelchen aus A. + Essigester. F. 213°. Sll. in W. — Dihydrochlorid. Nädelchen aus absol. A. F. 225°. Ll. in W. — *Acetylverb.*, $C_{16}H_{22}O_3N_2 = CH_3 \cdot CONH \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_2 \cdot CH_2NC_5H_{10}$. Nadeln aus verd. A. F. 86—87°. — Hydrochlorid. Nädelchen aus Essigester + A. F. 228°. — *p-Azobenzoesäurepiperidoäthylester*, $C_5H_{10}NCH_2 \cdot CH_2OOC \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_2 \cdot CH_2NC_5H_{10}$. Aus p-Azobenzoesäurechlorid und Piperidoäthanol. Rote Nädelchen. F. 118—119°. (Liebigs Ann. **371**. 131—42. 28/1. 1910. [13/12. 1909.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) Posner.

Alfred Einhorn, Karl Fiedler, Carl Ladisch und **Emil Uhlfelder**, *Über p-Aminobenzoesäurealkaminester*. Hier berichten die Vff. über die dem Novocain (s. vorstehendes Ref.) analogen p-Aminobenzoylverbb. anderer Alkamine.

p-Nitrobenzoyldimethylaminoäthanol, $C_{11}H_{14}O_4N_2 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_2 \cdot CH_2N(CH_3)_2$. Aus dem Hydrochlorid des Dimethylaminoäthanols u. p-Nitrobenzoylchlorid bei 130°. Nädelchen aus verd. A., F. 58—59°. — *p-Aminobenzoyldimethylaminoäthanol*, $C_{11}H_{16}O_2N_2 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_2 \cdot CH_2N(CH_3)_2$. Aus vorstehender Nitroverb. durch Reduktion mit Zinn u. Salzsäure bei 20—25°. Prismen aus Ä., F. 121°. $C_{11}H_{16}O_2N_2$, HCl. Nädelchen aus absol. A., F. 185—186°. — *Diisopropylaminoäthanol*, $HOCH_2 \cdot CH_2N(C_3H_7)_2$. Aus 19 g Äthylenchlorhydrin und 25 g Diisopropylamin im Rohr bei 120° (6 Stdn.) Farbloses Öl, Kp. 187—192°. — *p-Nitrobenzoyldiisopropylaminoäthanol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_2 \cdot CH_2N(C_3H_7)_2$. Aus 12,5 g Diisopropylaminoäthanol u. 16,5 g p-Nitrobenzoylchlorid in Bzl. Öl. — $C_{15}H_{22}O_4N_2$, HCl. Nädelchen aus Aceton, F. 136,5°. — *p-Aminobenzoyldiisopropylaminoäthanol*, $C_{15}H_{24}O_2N_2 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_2 \cdot CH_2N(C_3H_7)_2$. Aus vorstehender Nitroverb. durch Reduktion mit Zinn u. Salzsäure. Nadeln aus verd. A., F. 48°. — $C_{15}H_{24}O_2N_2$HCl. Prismen aus absol. A. + Essigester, F. 195°, ll. in W. — *Diisobutylaminoäthanol*, $(C_4H_9)_2NCH_2 \cdot CH_2OH$. Aus 14 g Diisobutylamin und 8,4 g Äthylenchlorhydrin im Rohr bei 120° (6 Stdn.), Kp. 203—206°. — *p-Nitrobenzoyldiisobutylaminoäthanol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_2 \cdot CH_2N(C_4H_9)_2$. Aus 5,8 g Diisobutylaminoäthanol u. 7 g p-Nitrobenzoylchlorid beim Kochen in Bzl. Öl. — $C_{17}H_{26}O_4N_2$, HCl. Nädelchen aus Essigester + A., F. 160 bis 161°. — *p-Aminobenzoyldiisobutylaminoäthanol*, $C_{17}H_{28}O_2N_2 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_2 \cdot CH_2N(C_4H_9)_2$. Aus vorstehender Nitroverb. durch Reduktion mit Zinn u. Salzsäure. Nädelchen aus verd. A., F. 84—85°. — $C_{17}H_{28}O_2N_2$, HCl. Prismen aus A. + Essigester, F. 195—196°; l. in W. — *Diisoamylaminoäthanol*, $HOCH \cdot CH_2N(C_5H_{11})_2$. Aus 12 g Äthylenchlorhydrin und 25 g Diisoamylamin im Rohr bei 120° (6 Stdn.). — *p-Nitrobenzoyldiisoamylaminoäthanol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_2$. Aus 10 g Diisoamylaminoäthanol u. 10 g p-Nitrobenzoylchlorid beim Kochen in Bzl. Öl. — $C_{19}H_{30}O_4N_2$, HCl. Nädelchen aus sehr verd. A., F. 123—124°. — *p-Aminobenzoyldiisoamylaminoäthanol*, $C_{19}H_{32}O_2N_2 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_2 \cdot CH_2N(C_5H_{11})_2$. Aus vorstehender Nitroverb. durch Reduktion mit Zinn u. Salzsäure. Blättchen aus verd.

A., F. 44—45°. — $C_{19}H_{32}O_2N_2 \cdot HCl$. Nadeln aus Essigester + A., F. 154°, wl. in k. W.

Diäthylaminomethyläthylmethylcarbinol, $C_9H_{21}ON = (CH_3)(C_2H_5)C(OH) \cdot CH_2N(C_2H_5)_2$. Aus 10 g Methyläthylchlormethylcarbinol und 8 g Diäthylamin im Rohr bei 115° ($1^1/_2$ Tage). Basisches Öl, Kp.$_{15,5}$ 71—73°. — *p-Nitrobenzoyldiäthylaminomethyläthylmethylcarbinol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2N(C_2H_5)_2$. Aus Diäthylaminomethyläthylmethylcarbinol und p-Nitrobenzoylchlorid in Bzl. Öl. $C_{16}H_{24}O_4N_2$, HJ. Hellgelbe Krystalle aus Essigester, F. 167°. — *p-Aminobenzoyldiäthylaminomethyläthylmethylcarbinol*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOC(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2N(C_2H_5)_2$. Aus vorstehender Verb. durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure. Gelbliches Öl. Hydrochlorid u. Hydrojodid. Stark hygroskopisch. Pikrat. $C_{16}H_{26}O_2N_2, C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbes Krystallpulver aus verd. A., F. 121°. — *Piperidomethyläthylmethylcarbinol*, $C_{10}H_{21}ON = (CH_3)(C_2H_5)C(OH) \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. Aus 15 g Methyläthylchlormethylcarbinol und 18 g Piperidin im Rohr bei 115° ($1^1/_2$ Tage). Farbloses Öl, Kp.$_{18}$ 101—104°. — *p-Nitrobenzoylpiperidomethyläthylmethylcarbinol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOC(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. Aus vorstehender Verb. und p-Nitrobenzoylchlorid in Bzl. Dickes, gelbbraunes Öl. — $C_{17}H_{24}O_4N_2$, HJ. Gelbe Blättchen aus Methylalkohol, F. 190°.

Diäthylaminomethyldiäthylcarbinol, $(C_2H_5)_2C(OH) \cdot CH_2N(C_2H_5)_2$. Aus Diäthylglykokollester und Äthylmagnesiumbromid, Kp. 197—200°. — *p-Nitrobenzoyldiäthylaminomethyldiäthylcarbinol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOC(C_2H_5)_2 \cdot CH_2N(C_2H_5)_2$. Aus vorstehender Verb. und p-Nitrobenzoylchlorid in Bzl. Öl. — $C_{17}H_{26}O_4N_2$, HJ. Gelbe Prismen aus A. + Essigester, F. 154°. — *p-Aminobenzoyldiäthylaminomethyldiäthylcarbinol*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOC(C_2H_5)_2 \cdot CH_2N(C_2H_5)_2$. Aus vorstehender Nitroverb. durch Reduktion mit Zinn u. Salzsäure. Dickes Öl. — $C_{17}H_{28}O_2N_2$, HCl. Rhomboedrische Krystalle aus A. + Essigester, F. 166—167°. — *p-Nitrobenzoyltetraäthyldiaminopropanol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH[CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2]_2$. Aus 12 g Tetraäthyldiaminopropanol u. 11,5 g p-Nitrobenzoylchlorid in Bzl. Gelbe Krystalle, ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, F. 41°. — $C_{18}H_{29}O_4N_3$, 2HCl. Nadeln aus Essigester + A., F. 198°. — *p-Aminobenzoyltetraäthyldiaminopropanol*, $C_{18}H_{31}O_2N_3 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot CH[CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2]_2$. Aus der Nitroverb. mit Zinn u. Salzsäure. Farblose Blättchen aus Lg., F. 50°. — $C_{18}H_{31}O_2N_3$, 2HCl. Gelbliche Nadeln aus Essigester und Methylalkohol, F. 222°. — *p-Nitrobenzoyldipiperidopropanol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH(CH_2 \cdot NC_5H_{10})_2$. Aus 10 g Dipiperidopropanol u. 9 g p-Nitrobenzoylchlorid in Bzl. Öl. — $C_{20}H_{29}O_4N_3 \cdot 2HJ$. Citronengelbe Nadeln aus Aceton u. Ä., F. 232°. — *p-Aminobenzoyldipiperidopropanol*, $C_{20}H_{31}O_2N_3 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH(CH_2 \cdot NC_5H_{10})_2$. Aus der Nitroverb. mit Zinn und Salzsäure. Farblose Prismen aus Ä., F. 137,5°. — $C_{20}H_{31}O_2N_3 \cdot 2HCl$. Nädelchen aus Methylalkohol und Essigester, F. 261°. — *Mono-p-nitrobenzoyldiäthylaminopropandiol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ oder $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH(CH_2OH) \cdot CH_2N(C_2H_5)_2$. Aus 15 g Diäthylaminopropandiol u. 18,9 g p-Nitrobenzoylchlorid in Bzl. Gelbes Öl. — $C_{14}H_{20}O_5N_2$, HCl. Mikrokrystallinisches Pulver aus Essigester + A., F. 152°. — *Di-p-nitrobenzoyldiäthylaminopropandiol*, $C_{21}H_{23}O_8N_3 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_2 \cdot CH(OCO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2N(C_2H_5)_2$. Aus 3 g Diäthylaminopropandiol u. 9,5 g p-Nitrobenzoylchlorid in Toluol. Gelbe Nädelchen aus A., F. 90—92°. — *Di-p-aminobenzoyldiäthylaminopropandiol*, $C_{21}H_{27}O_4N_3 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_2 \cdot CH(OCO \cdot C_6H_4NH_2) \cdot CH_2N(C_2H_5)_2$. Aus der Nitroverb. mit Zinn u. Salzsäure. Spieße aus Bzl. + Lg., F. 132°. — $C_{21}H_{27}O_4N_3$, HCl. Krystallinisches Pulver aus Essigester + A., F. 185°. — *Mono-p-nitrobenzoylpiperidopropandiol*, $C_{15}H_{20}O_5N_2 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$ oder $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH(CH_2OH) \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. Aus 10 g Piperidopropandiol und 11,6 g Nitrobenzoylchlorid in Bzl. Blättchen aus CS_2 + Lg., F. 60—63°. — $C_{15}H_{20}O_5N_2$, HCl. Weiße Nädelchen aus A., F. 212°. — *Mono-p-aminobenzoylpiperidopropandiol*, $C_{15}H_{22}O_3N_2 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$ oder $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH(CH_2OH)CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. Aus vorstehender Nitro-

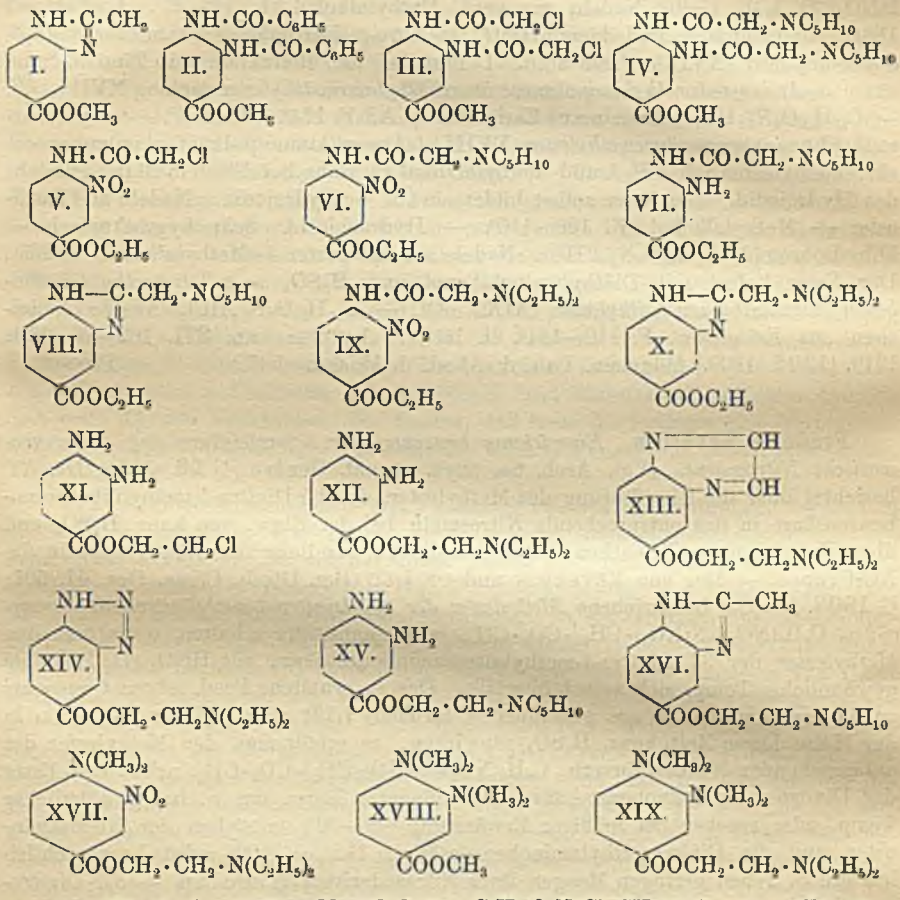
verb. mit Zinn und Salzsäure. Prismatische Krystalle aus Essigester + PAe., F. 91°. — $C_{15}H_{22}O_3N_2$,HCl. Weiße Nadeln aus absol. A., F. 206°. — *Di-p-nitrobenzoylpiperidopropandiol*, $C_{22}H_{23}O_8N_3 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_2 \cdot CH(OOC \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. Aus 3 g Piperidopropandiol und 9 g p-Nitrobenzylchlorid bei 140 bis 150°. Hellgelbe Prismen aus Lg., F. 108°. — $C_{22}H_{23}O_8N_3$,HJ. Gelbliche Warzen aus Amylacetat. — *Di-p-aminobenzoylpiperidopropandiol*, $C_{22}H_{27}O_4N_3 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_2 \cdot CH(OOC \cdot C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. Aus vorstehender Nitroverb. mit Zinn und Salzsäure. Prismen aus Methylalkohol, F. 127°. — $C_{22}H_{27}O_4N_3$,HCl. Nädelchen aus Essigester u. Methylalkohol, F. 210,5°. (LIEBIGS Ann. **371**. 142—61. 28/1. 1910. [13/12. 1909.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) POSNER.

Alfred Einhorn und **Emil Uhlfelder**, *Über Ester und Alkaminester der m,p-Diaminobenzoesäure.* Da die Salze der aromatischen Diaminosäureester in wss. Lsg. stark sauer reagieren und daher als Anästhetica unbrauchbar sind, haben die Vff. basische Substituenten eingeführt, um zu Derivaten zu gelangen, welche neutral reagierende Salze liefern. Es wird zunächst über die Ester und Alkaminester der m,p-Diaminobenzoesäure (DRP. 194365; C. **1908**. I. 1004) berichtet. Diese Ester liefern beim Kochen mit organischen SS. die μ-alkylierten m,p-Benzimidazolcarbonsäureester, während mit den Chloriden der organischen SS. die Diacylverbb. entstehen. Die zur Umsetzung mit Basen benötigten Dichloracetylverbb. ließen sich daher direkt gewinnen, während die Monochloracetylverbb. auf einem Umwege dargestellt werden mußten.

m,p-Diaminobenzoesäuremethylester liefert beim Kochen mit Eg. *μ-Methyl-m,p-benzimidazolcarbonsäuremethylester*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$ (I.). Nadeln aus Bzl., F. 172°. — Hydrochlorid. Nädelchen aus A. + Essigester, F. 257°, ll. in W. — *Äthylester*, $C_{11}H_{12}O_2N_2$. Wird analog dargestellt. Nadeln aus Bzl., F. 180°. — *μ-Äthyl-m,p-benzimidazolcarbonsäuremethylester*, $C_{11}H_{12}O_2N_2$ (analog I.). Beim Kochen von m,p-Diaminobenzoesäuremethylester mit Propionsäure. Nadeln aus Bzl. + Gasolin, F. 141°. — Hydrochlorid. Nadeln aus A. + Essigester, F. 252°, l. in W. — *Dibenzoyl-m,p-diaminobenzoesäuremethylester*, $C_{22}H_{18}O_4N_2$ (II.). Aus Diaminobenzoesäureester mit Benzoylchlorid und Pyridin. Weiße Nädelchen aus A., F. 231°. — *Dichloracetyl-m,p-diaminobenzoesäuremethylester*, $C_{12}H_{12}O_4N_2Cl_2$ (III.). Aus Diaminobenzoesäureester und Chloracetylchlorid oder Chloressigsäureanhydrid bei 150°. Nadeln aus verd. A., F. 177°. — *Dipiperidoglycyl-m,p-diaminobenzoesäuremethylester*, $C_{22}H_{32}O_5N_4$ (IV.). Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit Piperidin in Bzl. Krystalle aus Lg., F. 108°.

m-Nitro-p-aminobenzoesäureäthylester. Nadeln aus verd. A., F. 136°, liefert mit Chloracetylchlorid beim Kochen in Bzl. *m-Nitro-p-chloracetylaminobenzoesäureäthylester*, $C_{11}H_{11}O_5N_2Cl$ (V.). Gelbe Nädelchen aus A., F. 102°. — *m-Nitro-p-piperidoglycylaminobenzoesäureäthylester* (VI.). Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit Piperidin in Bzl. Krystalle aus Gasolin, F. 70—71°. Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure unter 35° (vergl. die folgende Verb.): *m-Amino-p-piperidoglycylaminobenzoesäureäthylester*, $C_{16}H_{23}O_3N_3$ (VII.). Nädelchen aus verd. A. oder Lg., F. 103°. — Hydrochlorid. Blättchen aus verd. A., F. 204°, sll. in Wasser. — *μ-Piperidomethyl-m,p-benzimidazolcarbonsäureäthylester* (VIII.). Entsteht bei der Reduktion des m-Nitro-p-piperidoglycylaminobenzoesäureäthylesters ohne Kühlung oder aus vorstehender Verb. beim Kochen mit Eg. Öl. — $C_{16}H_{21}O_2N_3$,2HCl. Nadeln aus absol. A., F. 227°. — *m-Nitro-p-diäthylglycylaminobenzoesäureäthylester* (IX.). Aus m-Nitro-p-chloracetylaminobenzoesäureäthylester beim Kochen mit Diäthylamin in Bzl. Gelbe Nadeln aus A., F. 71°. Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure unter 35° *m-Amino-p-diäthylglycylaminobenzoesäureäthylester*, $C_{15}H_{23}O_3N_3$ (analog IX.). Nädelchen aus A., F. 64°. — Hydrochlorid. Nadeln aus absol. A.,

F. 194°, l. in W. — *μ-Diäthylaminomethyl-m,p-benzimidazolcarbonsäureäthylester*, $C_{15}H_{21}O_2N_3$ (X.). Bei der Reduktion des m-Nitro-p-diäthylglycylaminobenzoesäureäthylesters ohne Kühlung oder aus dem vorstehenden Ester beim Kochen mit Eg. Nadeln aus Lg., F. 67°. — Monohydrochlorid. Nädelchen aus absol. A., F. 173°. — Dihydrochlorid. F. 199°.



m,p-Diaminobenzoesäurechloräthylester, $C_9H_{11}O_2N_2Cl$ (XI.). Aus m,p-Diaminobenzoesäure und Äthylenchlorhydrin mit HCl. Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 80°. — *m,p-Diaminobenzoesäurediäthylaminoäthylester* (XII.). Aus vorstehendem Ester mit Diäthylamin im Rohr bei 100—120° oder aus Diaminobenzoesäure mit Diäthylaminoäthanol und H_2SO_4. Öl. — $C_{13}H_{21}O_2N_3$,HCl. Nadeln aus Methylalkohol, sll. in W., F. 163°. — Pikrat. Gelbe Nadeln, F. 189—190°. Der Ester liefert beim Erwärmen mit Glyoxalnatriumbisulfitlsg. *m,p-Chinoxalincarbonsäurediäthylaminoäthylester* (XIII.). Öl. — $C_{15}H_{21}O_2N_3$,HCl. Nadeln aus A. + Essigester, F. 187°, ll. in W. — *m,p-Azimidobenzoesäurediäthylaminoäthylester* (XIV.). Aus m,p-Diaminobenzoesäurediäthylaminoäthylester mit Natriumnitrit und Salzsäure. Schweres Öl. — $C_{13}H_{18}O_2N_3$,HCl. Nädelchen aus Essigester + A., F. 150—151°, ll. in W. — *m,p-Diaminobenzoesäurepiperidoäthylester* (XV.). Aus m,p-Diaminobenzoesäure und Piperidoäthanol bei Ggw. von konz. H_2SO_4. Nadeln aus Bzl., F. 103°. Liefert beim Kochen mit Eisessig *μ-Methyl-m,p-benzimidazolcarbonsäurepiperidoäthylester*,

$C_{16}H_{21}O_2N_3$ (XVI.). Nadeln aus Essigester, F. 159—160°. — Dihydrochlorid. Nadeln aus Methylalkohol + Essigester, F. 262°. — Monohydrochlorid. Nadeln aus Essigester + Methylalkohol, F. 162—163°.

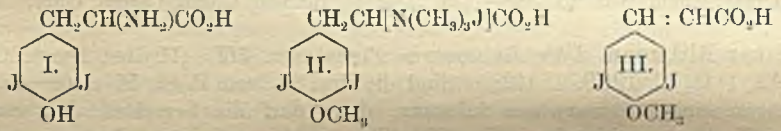
m-Nitro-p-dimethylaminobenzoesäuremethylester. Durch Eintragen einer Lsg. von 36 g p-Dimethylaminobenzoesäureester in 200 g Eg. bei 10—15° in 44 ccm konz. HNO_3 (D. 1,4). Gelbe Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 74—75°. Liefert mit Diäthylaminoäthanol und konz. H_2SO_4 *m-Nitro-p-dimethylaminobenzoesäurediäthylaminoäthylester* (XVII.). Gelbes Öl. Liefert bei der Reduktion mit Zinn u. Salzsäure *m-Amino-p-dimethylaminobenzoesäurediäthylaminoäthylester* (analog XVII.). Öl. — $C_{15}H_{25}O_2N_3$,HCl. Nadeln aus Essigester + A., F. 164°, sll. in W. — *m,p-Tetramethyldiaminobenzoesäuremethylester* (XVIII.). Aus m-Amino-p-dimethylaminobenzoesäuremethylester mit CH_3J und Methylalkohol im Rohr bei 100° (18 Stdn.) entsteht das Hydrojodid. Der Ester selbst bildet ein Öl. — Hydrojodid. Nadeln aus Essigester + Methylalkohol, F. 109—110°. — Hydrochlorid. Sehr hygroskopisch. — Dihydrobromid, $C_{12}H_{18}O_2N_2$,2HBr. Nadeln aus Essigester + Methylalkohol, F. 205°. Der Ester liefert mit Diäthylaminoäthanol und H_2SO_4 *m,p-Tetramethyldiaminobenzoesäurediäthylaminoäthylester* (XIX.). Öl. — $C_{17}H_{29}O_2N_3$,HCl. Weiße Nädelchen aus Essigester, F. 140—141°, ll. in W. (LIEBIGS Ann. **371**. 162—79. 28/1. 1910. [13/12. 1909.] München. Lab. d. Akad. d. Wissenschaft.) POSNER.

Frédéric Reverdin, *Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf einige aromatische Nitroamine.* (Vgl. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **26**. 342.) Der Vf. berichtet über die Überführung des Methylesters der 3,5-Dinitro-4-methylnitroaminobenzoesäure in das entsprechende Nitrosamin bei der Einw. von konz. H_2SO_4 und über einige weitere Tatsachen, betreffend die Umwandlung der NO_2-Gruppe in die NO-Gruppe. — Der von REVERDIN und DE LUC (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 501; C. **1908**. I. 1053) beschriebene *Methylester der 3,5-Dinitro-4-methylnitroaminobenzoesäure*, $C_6H_2(NO_2)_2[N(NO_2)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot CH_3$, wird quantitativ erhalten, wenn man den Methylester der 3,5-Dinitro-4-methylnitrosaminbenzoesäure mit HNO_3 (D. 1,52) bei gewöhnlicher Temp. sich selbst überläßt. Das so erhaltene Prod. ist im Gegensatz zu den auf anderem Wege gewonnenen farblos. Läßt man auf das Nitroamin in der Kälte kurze Zeit konz. H_2SO_4 einwirken, so erhält man den Methylester der entsprechenden Nitrosaminverb., $C_6H_2(NO_2)_2[N(NO)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot CH_3$, neben dem Ester der Dinitromethylaminobenzoesäure. Bei längerer Einw. der S. bei gewöhnlicher Temp. oder rascher bei mäßiger Erwärmung (40—60°) entstehen der Nitrosaminester und die Dinitromethylaminobenzoesäure. Bei ca. 100° wird hauptsächlich letztere S. neben geringen Mengen ihres Nitrosoderivats (?) erhalten. — *3,5-Dinitro-4-methylnitrosaminobenzoesäure*, $C_8H_6O_7N_4$. Aus der 3,5-Dinitro-4-methylaminobenzoesäure in konz. H_2SO_4 mittels $NaNO_2$. Nadeln, F. 176°. Zeigt die LIEBERMANNsche Rk. — Die Rk. wurde an dem *2,4,6-Trinitro-N-methylnitroanilin* geprüft, das mit H_2SO_4 auf dem Wasserbade das Trinitromethylanilin neben einer in Soda l. Verb., die die LIEBERMANNsche Rk. nicht zeigt, und mit H_2SO_4 bei 65—70° neben unreinem Trinitromethylanilin (?) ein Prod. vom F. 85° lieferte, das die Nitrosaminrk. gab. — Das von GRIMAUX und LEFÈVRE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **6**. 415) beschriebene *Nitramin des 3,5-Dinitromonomethylanisidins-(2)*, $C_6H_2(NO_2)_2(O\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot NO_2$, wird quantitativ bei der Einw. von rauchender HNO_3 auf das entsprechende Nitrosamin, $C_6H_2(NO_2)_2(O\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot NO$, erhalten. Es gibt die LIEBERMANNsche Rk. Diese Tatsache findet darin ihre Erklärung, daß das Nitramin durch konz. H_2SO_4 bereits bei niederer Temp. (—10°) augenblicklich in das Nitrosamin übergeführt wird (vgl. hierzu GATTERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**. 1487). (Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 177—83. 3/2.; C. r. d. l'Acad. des sciences **150**.

399—401; Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 130—36. 20/2. [8/1.] Genf. Univ. Org.-chem. Lab.) SCHMIDT.

Henry L. Wheeler und **Carl O. Johns**, *Untersuchungen über Halogenaminosäuren: Die Stellung der Jodatome im Dijodtyrosin (Jodgorgosäure).* S. Mitteilung. (7. Mitteilung S. 628.) WHEELER und JAMIESON (Amer. Chem. Journ. **33**. 365; C. **1905**. I. 1388) haben *Dijodtyrosin* (I.) synthetisch dargestellt und dessen Identität mit der von DRECHSEL (Ztschr. f. Biologie **33**. 90; C. **96**. I. 864) aus der Weichkoralle Gorgonia Cavolinii erhaltenen Jodgorgosäure nachgewiesen. Die Stellung der Jodatome wurde nicht ermittelt, doch wurde aus der Tatsache, daß Halogene leichter in die o-Stellung, als in die m-Stellung von Phenolen eintreten, geschlossen, daß die Substanz 3,5-Dijodtyrosin sei. Von verschiedenen Autoren ist diese Verb. seitdem als 3,5-, von anderen mit geringerem Recht auch als 2,5-Dijodtyrosin bezeichnet worden. Durch die vorliegenden Unterss. wird nachgewiesen, daß die Jodatome tatsächlich in 3,5-Stellung sich befinden. Nach (später zu veröffentlichenden) Verss. von WHEELER und CLAPP kann Dijodtyrosin durch CH_3J und KOH methyliert werden. Kocht man dieses methylierte Prod., dem vorläufig die Formel II. zuerteilt wird, mit NaOH, so entsteht das Na-Salz einer N-freien Säure. Diese S. enthält J und zeigt die Zus. einer *Dijod-p-methoxyzimtsäure* (III.). Ein entsprechendes Verhalten haben KÖRNER und MENOSZI (Gazz. chim. ital. **11**. 550) beim Tyrosin beobachtet. Sie fanden, daß beim Methylieren eine Verbindung $CH_3OC_6H_4C_2H_3(CO_2K)N(CH_3)_3J$ entsteht, die beim Erwärmen mit Alkali in p-Cumarsäure übergeht.

3,5-Dijod-p-methoxyzimtsäure (III.) konnten Vff. aus Verbindungen, die Jod in 3,5-Stellung enthalten, synthetisch darstellen und konnten nachweisen, daß die synthetisch dargestellte S. mit der durch Abbau aus dem Dijodtyrosin erhaltenen identisch ist. Dijod-p-oxyzimtsäure (vgl. PAAL und MOHR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 2306; C. **96**. II. 1093) geht beim Methylieren in ein Gemisch aus 3,5-Dijod-p-methoxyzimtsäure (III.) und deren Methylester über. Dijod-p-oxyzimtsäure wurde aus Dijod-p-oxybenzaldehyd dargestellt, der entsprechend den Angaben von PAAL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 241. 2412; C. **95**. II. 1076) aus p-Oxybenzaldehyd durch Jodieren erhalten wurde. PAAL und MOHR (l. c.) geben an, daß der Dijodbenzaldehyd bei der Oxydation glatt in die von PELTZER (LIEBIGS Ann. **146**. 294) beschriebene m-Dijod-p-oxybenzoesäure übergehe, und daß die Konstitution des Dijodbenzaldehyds dadurch festgestellt sei. Ein Beweis für die Stellung der Jodatome ist jedoch von PELTZER nicht erbracht worden. Daß die Jodatome sich tatsächlich in 3,5-Stellung befinden, geht daraus hervor, daß diese Säure mit der von WHEELER und LIDDLE (S. 525) aus 3,5-Dijod-4-aminobenzoesäure dargestellten Dijod-p-oxybenzoesäure identisch ist.



Experimentelles. *3,5-Dijod-p-methoxyzimtsäure*, $C_{10}H_8O_3J_2$ (III.). B. 1. aus Dijodtyrosin. Eine Lsg. von 5,4 g Dijodtyrosin und 3,6 g KOH in 100 g Methylalkohol kocht man 20 Stdn. lang mit 15 g CH_3J, verdampft zur Trockne u. kocht den in k. W. unl. Anteil des Rückstandes mit verd. NaOH. Das beim Konzentrieren der alkal. Lsg. sich ausscheidende Na-Salz wird in W. gel. und die wss. Lsg. mit HCl gefällt. 2. Aus 3,5-Dijod-p-oxyzimtsäure. Eine Lsg. von 6 g 3,5-Dijod-p-oxyzimtsäure (F. 247°, PAAL und MOHR, l. c., geben F. 245° an) und 4,1 g

KOH in einigen ccm W. versetzt man mit 15 g CH_3J und 100 ccm Methylalkohol und erwärmt nach dem Stehen über Nacht auf dem Dampfbade bis zum Verschwinden der alkal. Rk. Dann verdampft man zur Trockne und behandelt den Rückstand mit W. Der in W. unl. Anteil (2,8 g) ist der Methylester. Aus dem wss. Filtrate fällt man die methylierte Säure durch HCl (Ausbeute 2,7 g). Kugeln kleiner Prismen (aus 95%ig. A.); lange, seidenglänzende Nadeln (aus Chlf.), F. 202 bis 203°, praktisch unl. in W., ll. in A. (25—30 ccm A. lösen 2,7 g der Säure), wl. in Chlf. $Na \cdot C_{10}H_7O_3J_2$, sehr dünne, perlmutterglänzende Platten oder Säulen, sll. in h., wl. in k. W. — *3,5-Dijod-p-methoxyzimtsäuremethylester*, $C_{11}H_{10}O_3J_2$, sehr dünne, verzwillingte Platten (aus 95%ig. A.), F. 173—174°, wl. in A. (ca. 200 ccm 95%iger A. lösen 2,8 g), unl. in W. — *3,5-Dijod-p-methoxyzimtsäureäthylester*, $C_{12}H_{12}O_3J_2$, kleine, gedrungene, zu farnartigen Gebilden vereinigte Prismen (aus A.), F. 135°, ll. in Chlf., wl. in A., unl. in W. (Amer. Chem. Journ. **43**. 11—19. Jan. 1910. [Juni 1909.] New Haven, Conn., Sheffield Lab. of Yale Univ.) ALEXANDER.

Hans Stobbe, *Die Absorptionsspektra der Zimtsäuren.* Nach BIILMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1443; C. **1909**. I. 1928) sind die drei Zimtsäuren vom F. 42, 58, bezw. 68° nicht als drei isomere SS. aufzufassen, sondern als Gattungen einer einzigen S. der trimorphen *cis-Zimtsäure* (I.). Wenn dies der Fall ist, so müssen die drei krystallographisch verschiedenen SS. identische Schmelzflüsse u. Lsgg. haben. Durch Best. der Absorptionsspektra im ultravioletten Strahlengebiet ist es dem Vf. gelungen, den Nachweis hierfür zu erbringen. — Man bereitete von den SS. in sterilisierten Gefäßen unter sorgfältiger Abhaltung von Krystallkeimen $^1/_{10000}$-n. alkoh. und wss. Lsgg. und photographierte ihre in einem STEINHEILschen Quarzspektographen durch einen Eisenlichtbogen erzeugten Spektra nach dem HARTLEY-BALYschen Verf. für stufenweise veränderte Schichtdicke. Aus den (im Original abgebildeten) Schwingungskurven geht hervor, daß die drei SS. sowohl in alkoh., wie auch in wss. Lsg. optisch identisch sind; damit ist die Trimorphie der *cis*-Zimtsäure erwiesen. Dieses optische Resultat harmoniert aufs beste mit den Leitfähigkeitsmessungen von W. OSTWALD. Auch für die S. vom F. 42° ist auf Grund ihres optischen Verhaltens vorauszusagen, daß ihre Konstante den K-Werten der beiden anderen SS. gleich sein wird. — Um zu zeigen, wie verschieden die Absorptionsvermögen zweier Stereoisomeren sein können, sind neben den genannten Kurven die der gewöhnlichen *trans-Zimtsäure* (II.) (F. 133°), in alkoh. und wss. Lsg. eingetragen. Die beiden stereoisomeren SS. zeigen stark selektive Absorption. Ihre Bänder sind, wie immer bei stereoisomeren Äthylenverbb., von ähnlicher Gestalt; das Band der trans-S. ist ein wenig breiter und tiefer als das der cis-S. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 504—7. 26/2. [31/1.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

I. $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \cdot H \\ \| \\ HOOC \cdot C \cdot H \end{array}$ II. $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \cdot H \\ \| \\ HC \cdot COOH \end{array}$

Einar Biilmann, *Über die isomeren Zimtsäuren. III.* (II. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1443; C. **1909**. I. 1928.) Sind die drei SS. vom F. 42, 58 u. 68° einzelne Gattungen einer trimorphen Substanz, dann darf die Verschiedenheit nur im festen Zustande vorhanden sein. Für Trimorphie und gegen Isomerie spricht besonders die Tatsache, daß die stabilste Gattung, die 68°-Säure, schon durch ein nur 60 Sekunden langes Erhitzen auf 72° u. folgendes Abkühlen im Kältegemisch 42°-Säure liefert. Rasches Abkühlen ist durchaus notwendig, da mit der Dauer der Krystallisation die Wahrscheinlichkeit der spontanen B. einer der höherschmelzenden Gattungen gesteigert wird. Aus diesem Grund gelingt auch die Umwandlung ganz kleiner Substanzmengen am leichtesten und zuverlässigsten. Die 58°-Säure läßt sich gleichfalls durch kurzes Erhitzen auf 62° in eine Schmelze

verwandeln, die in Eiswasser zur 42°-Säure erstarrt. Diese Umwandlung vollzieht sich also bei einer Temp., welche unterhalb des F. der stabilsten Gattung liegt. Gegen Isomerie sprechen auch die Umwandlungen beim Impfen. — Eine eigentümliche Trägheit bei der Umwandlung wurde besonders bei der 68°-Säure beobachtet. Die 68°-Säure besitzt eine Infektionsfähigkeit, welche bewirkt, daß spontane Krystallisationen von Schmelzen oder Lsgg. zur Charakterisierung dieser Schmelzen und Lsgg. nur wenig geeignet sind.

Aus diesem Grunde sind Unterss. wünschenswert, welche mit der Krystallisation der SS. gar nichts zu tun haben. Beststt. der Löslichkeiten u. Verbrennungswärmen erscheinen zur Entscheidung der Frage nicht geeignet. Dagegen müssen die Lsgg. der 3 Modifikationen Übereinstimmungen zeigen, welche bei den festen SS. nicht gefunden werden können (vgl. vorstehendes Ref.). — Auf Veranlassung des Vf. hat **N. Bjerrum** Beststt. der *elektrischen Leitfähigkeiten* ausgeführt, die für eine Identität der SS., also für Trimorphie sprechen. Zur Unters. dienten eine 58°-S., eine daraus durch Schmelzen, Auflösung in Lg. u. Impfen dargestellte 68°-S. und endlich eine durch Schmelzen der 58°-S. und Impfen gewonnene 42°-S. Die zu untersuchenden Lsgg. stellte man her durch mehrstündiges Turbinieren der SS. mit W. (bei 58°- u. 68°-S. gewogene Mengen) und bestimmte die Konzentration durch Titrieren mit $^1/_{10}$-n. $Ba(OH)_2$. Zur Best. der Leitfähigkeit (nach KOHLRAUSCH) diente ein Widerstandsgefäß vom OSTWALDschen Modell. Es wurden für K-10^0 Werte gefunden (Tabellen im Original), die so nahe beieinander liegen (138 und 142), daß man für die SS. dieselbe Leitfähigkeit annehmen kann. Hierdurch dürfte die Identität der 3 Modifikationen sicher festgestellt sein.

Konfiguration der Zimtsäuren. Durch vorstehende Unters. ist die Zahl der isomeren β-Phenylacrylsäuren auf die theoretisch möglichen zwei beschränkt worden. Von den beiden geometrisch möglichen Formeln wird die fumaroide gewöhnlich der Zimtsäure (F. 133°), die maleinoide der Allosäure zugeschrieben. Die B. der Allosäure durch Reduktion des HBr-Anlagerungsprod. der Phenylpropiolsäure ist wegen der schlechten Ausbeuten als zwingender Beweis nicht brauchbar. Dagegen darf die B. der Allosäure durch Hydrierung der *Phenylpropiolsäure* in Ggw. von kolloidalem Pd (PAAL, HARTMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3930; C. **1909**. II. 1807) als beweisend für ihre maleinoide Formel angesehen werden. Auch durch die folgenden Verss. hat Vf. diesen Beweis geführt. Olefine und Olefinderivate vereinigen sich mit Mercurisalzen zu sehr beständigen, *komplexen Mercuriverbb.*: $\begin{matrix}\cdot C\\ \|\\ \cdot C\end{matrix} + \begin{matrix}OH\\ |\\ HgX\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}\cdot C\cdot OH\\ |\\ \cdot C\cdot HgX\end{matrix}$. Acrylsäure u. Crotonsäure liefern die Verbb. I. und II.; die Prodd. werden nicht von Alkalien, leicht aber von Jodionen zers. Sind zwei elektronegative Reste an die Olefinkohlenstoffatome gebunden, so hängt es von der Konfiguration der Verb. ab, ob sie noch mit Mercurisalzen reagiert. Während Fumarsäure u. Mesaconsäure (fumaroid) nicht reagieren, liefern Maleinsäure und Citraconsäure (maleinoid) derartige Komplexkörper.

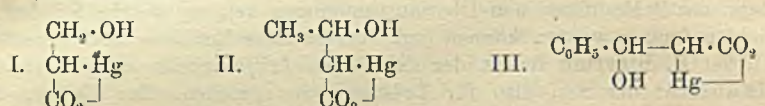
Aus dem Verhalten der Zimtsäure (F. 133°), die letztere Fähigkeit nicht besitzt, ist zu schließen, daß sie fumaroid sein muß. Die maleinoide Konfiguration der Allozimtsäure andererseits konnte Vf. durch Darst. ihrer komplexen Mercuriverbb. nachweisen, die sowohl mit Mercurisulfat wie mit Mercuriacetat leicht erhältlich sind. — Aus Allozimtsäure in h. W. und HgO in verd. Essigsäure erhält man in ziemlich reiner Form ein *inneres Salz einer α-Mercuri-β-phenylhydracrylsäure*, $C_9H_8O_3Hg$ (III.); läßt sich nicht weiter reinigen, da in indifferenten Mitteln nur wl.; neutral; wird von KOH oder NaOH schon in der Kälte leicht gelöst:

$$C_6H_5\cdot CH(OH)CH\cdot Hg\cdot CO_2 + NaOH = C_6H_5\cdot CH(OH)CH(HgOH)CO_2Na.$$

Alkalicarbonate lösen erst in der Hitze ziemlich schnell; NH_3 wirkt träger. Die alkal. Lsgg. bleiben auf Zusatz von Schwefelammonium zunächst klar, dann fällt Mercurisulfid. Mit KJ-Lsg. entsteht eine klare, alkal. reagierende Lsg.:

$$C_6H_5 \cdot CH(OH)CH \cdot Hg \cdot CO_2 + 2KJ + H_2O =$$
$$C_6H_5 \cdot CH(OH)CH_2 \cdot CO_2K + HgJ_2 + KOH.$$

Durch SS. (auch CO_2) werden die alkal. Lsgg. wieder gefällt; eine Reinigung wird dadurch aber nicht erzielt, sondern es scheinen höher mercurisierte Körper zu entstehen ($C_9H_8O_3Hg + 0{,}1\,HgO$), welche noch die Eigenschaften der ursprünglichen Verb. besitzen.



Beim Erhitzen mit HCl liefert die Verb. $C_9H_8O_3Hg$ Mercurichlorid u. gewöhnliche Zimtsäure (F. 133°), die jedoch nicht das primäre Spaltungsprod. sein kann. Es ist vielmehr anzunehmen, daß zunächst Phenylhydracrylsäure gebildet wird:

$$C_6H_5 \cdot CH(OH)CH \cdot Hg \cdot CO_2 + 2HCl = C_6H_5 \cdot CH(OH)CH_2 \cdot COOH + HgCl_2,$$

die dann unter Wasserabspaltung Zimtsäure liefert. Beim Arbeiten in alkal. Lsg. konnte die B. von *β-Phenylhydracrylsäure*, $C_9H_{10}O_3$, direkt nachgewiesen werden; haarfeine, verfilzte Krystalle aus h. Lg.; F. 91°; liefert mit sd., verd. H_2SO_4 oder HCl Zimtsäure. Bei der Addition von Mercurisalz an Allozimtsäure lagert sich also das OH an das β-C-Atom und Hg an das α-C-Atom. — Die hier zur Ausführung der Spaltung benutzte Zers. der alkal. Lsg. mit H_2S hat Vf. auch bei den komplexen *Mercuriverbb. der Crotonsäure* und der *Maleinsäure* angewendet und gefunden, daß dabei *β-Oxybuttersäure*, resp. *rac. Äpfelsäure* gebildet wird; diese Verbb. sind also analog der Mercuriverb. der Allozimtsäure gebaut und werden ebenso zers. — Für die Darst. der komplexen Mercuriverb. der Maleinsäure gibt Vf. eine verbesserte Vorschrift (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 2576; C. **1902**. II. 569). Die durch Zers. mit H_2S in alkal. Lsg. erhaltene Äpfelsäure war optisch neutral. — Aus der Umwandlung in β-Oxybuttersäure ergibt sich für die komplexe Mercuriverb. der Crotonsäure die Formel: $CH_3 \cdot CH(OH)CH\overline{Hg \cdot CO_2}$. Die β-Oxybuttersäure liefert bei der Dest. mit verd. H_2SO_4 Crotonsäure. — Das hier benutzte Verf. scheint allgemein anwendbar zu sein, sowohl zur Darst. der gesättigten Oxysäuren aus den entsprechenden ungesättigten SS., wie auch zur Entscheidung von Konstitutionsfragen, doch ist Vorsicht geboten, da die Nichtbildung der Hg-Verb. durch das Zusammenwirken zweier hinlänglich elektronegativer Gruppen in trans-Stellung bedingt wird. Während Zimtsäure nicht reagiert, bildet sich leicht eine Hg-Verb. mit zimtsaurem Methyl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 568—80. 26/2. [8/2.] Kopenhagen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

John E. Bucher, *Die Säuren der Phenylpropiolsäurereihe und ihre Kondensation zu Naphthalinderivaten.* Zusammenfassende Übersicht über frühere Arbeiten des Vfs. (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1244; C. **1908**. II. 1357; BUCHER, SLADE, S. 637). (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 212—21. Febr. Providence, R. J.) PINNER.

L. Mascarelli und **F. Benati**, *Cyclohexan als kryoskopisches Lösungsmittel.* II. Mitteilung. Der Inhalt dieser Arbeit ist bereits nach MASCARELLI (Atti R.

Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. II. 494; C. **1909**. I. 169) referiert worden. Nachzutragen ist nur, daß auch das *p-Dibrombenzol*, $C_6H_4Br_2$, in Cyclohexan ein n. kryoskopisches Verhalten zeigte. (Gaz. chim. ital. **39**. II. 642—54. 14/1. 1910. [Juli 1909.] Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

L. Buschujew, *Über die Einwirkung von Piperidin auf d-Pinennitrosochlorid.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1015; C. **1908**. II. 1865.) Vf. zeigt, daß auch beim d-Pinen die Einw. von Piperidin auf das Nitrosochlorid nach zwei Richtungen verläuft. 10 g Nitrosochlorid des d-Pinens (aus russischem Terpentinöl) und 10 g Piperidin in 30 ccm A. wurden erwärmt und das Reaktionsprod., mit W. ausgefällt; erhalten: *d-Nitrosopinen*, $C_{10}H_{15}NO$, F. 131—132°, Prismen aus Ä., und *d-Pinennitrolpiperidid*, F. 118—119°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1481—89. 9/12. 1909. Pharmazeut. Lab. der Militärmedizin. Akademie.) FRÖHLICH.

Marcel Guerbet, *Über einige Kondensationsprodukte des Camphers; Bornylencampher und Bornylcampher.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 64—68. 20/1. — C. **1910**. I. 180 u. 823.) DÜSTERBEHN.

Marcel Guerbet, *Über die Umwandlung des Camphers in Campholsäure.* Die 3 Methoden zur Umwandlung des Camphers in Campholsäure beruhen sämtlich auf der Oxydation des Camphers oder Borneols durch KOH im Sinne der Gleichungen:

$$C_{10}H_{16}O + KOH = C_{10}H_{17}O_2K; \quad C_{10}H_{18}O + KOH = C_{10}H_{17}O_2K + H_2.$$

Das erste, von DELALANDE entdeckte Verf. besteht im Erhitzen von Campher oder Borneol mit wasserfreiem KOH im Rohr auf 250—280°, das zweite, von MALIN herrührend, im Erhitzen von Campher, Borneol und deren Na-Derivaten im Rohr über 250°, das dritte, zuerst von KACHTER angewandte im Erhitzen von Campher mit alkoh. Kalilauge auf 180—210°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 68—70. 20/1.) DÜSTERBEHN.

Frederick B. Power und **Harold Rogerson**, *Chemische Untersuchung von Jalape.* (Nachlese nach Pharmaceutical Journ. [4] **29**. 7; C. **1909**. II. 984.) Nachzutragen ist folgendes: *Convolvulin*, *Purginsäure*, *Convolvulinsäure* sind nicht als einheitliche Stoffe zu bezeichnen. Der alkoh. Extrakt ergab bei der Wasserdampfdest. eine geringe Menge eines optisch-inaktiven *äth. Öles* von gelber, beim Stehen in Schwarz übergehender Farbe und rauchigem Geruche. Dieses Öl destillierte (bei 60 mm) zwischen 80 und 160°, und seine $D.^{20}_{20}$ betrug 0,8868. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 80—113. Januar 1910. [8/11. 1909.] WELLCOME. Chem. Research Lab.) HEIDUSCHKA.

R. Fosse, *Umwandlung einiger aromatischer Alkohole in Phosphinsäuren durch unterphosphorige Säure.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 59; Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 1073; C. **1906**. II. 611; **1909**. I. 19.) Die unterphosphorige S. reagiert mit dem *Triphenylcarbinol*, *Dinaphthopyranol* und dem *Michlerschen Hydrol* unter B. von Phosphinsäuren:

$$\text{—CHOH} + H\cdot PO(H)\cdot OH = H_2O + \text{—CH}\cdot PO(H)\cdot OH.$$

Dargestellt wurden *Triphenylmethylphosphinsäure*, $(C_6H_5)_3C\cdot PO_2H_2$, *Dinaphthopyrylphosphinsäure*, $O<(C_{10}H_6)_2>CH\cdot PO_2H_2$, *Tetramethyldiaminobenzhydrylphosphinsäure*, $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot PO_2H_2$. Gleichzeitig wird ein Teil des Alkohols zum korrespondierenden KW-stoff, also zum *Triphenylmethan*, *Dinaphthopyran* und *Tetramethyldiaminodiphenylmethan*, reduziert. — Während die erwähnten Alkohole

mit der unterphosphorigen S. Substitutionsprodd. liefern, bilden die Aldehyde und Ketone mit dieser S. nach VILLE-MARIE Additionsprodd.:

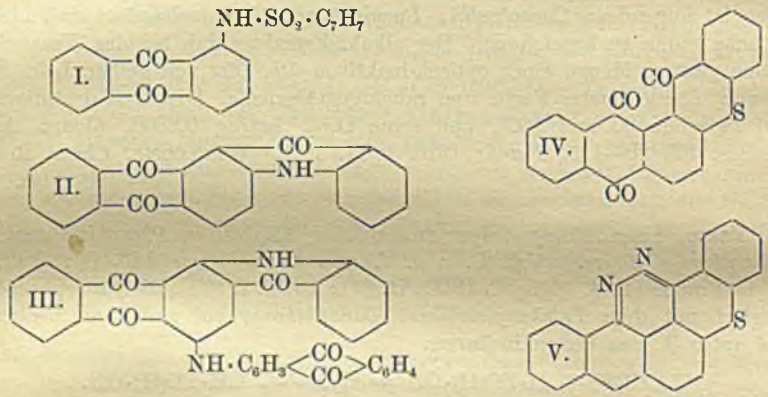
$$-CHO + H_2POOH = -CHOH \cdot PO(H) \cdot OH.$$

Mit den Säureanhydriden und der Malonsäure bilden die obigen Alkohole und die Aldehyde bekanntlich analoge Substitutionsprodd. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 178—80. [17/1.*].) DÜSTERBEHN.

Oskar Widman und **Erik Virgin**, *Versuche, Oxalyldiacetophenon und einige andere Oxalylverbindungen in Hexaketone überzuführen.* (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **3**. Nr. 25. 1—17. 28/12. [8/9.] 1909. Upsala. — C. **1909**. II. 826.) BUSCH.

Oskar Widman, *Über die Konstitution der sogenannten Halogendiphenacyle.* (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **3**. Nr. 26. 1—11. 28/12. [13/10.] 1909. Upsala. — C. **1909**. II. 1558.) BUSCH.

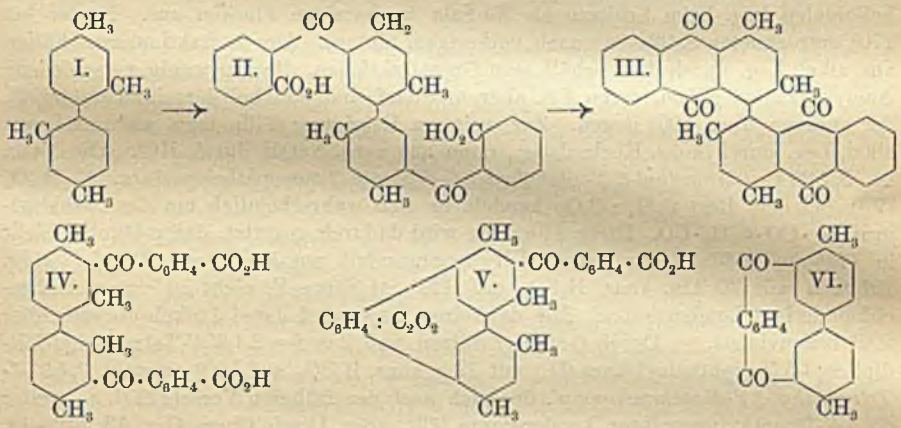
Fritz Ullmann, *Studien in der Anthrachinonreihe.* (Vorläufige Mitteilung.) Die Unterss. des Vfs. über die Beweglichkeit von Halogenen in aromatischen Verbb. und insbesondere über den Einfluß des Cu bei dieser Rk., welche bisher hauptsächlich Verbb. der Benzol- und Naphthalinreihe (Literaturzusammenstellung siehe Original) betrafen, werden auf die Anthrachinonreihe ausgedehnt. — *p-Toluolsulfaminoanthrachinon* (I.). Aus α-Chloranthrachinon und p-Toluolsulfamid in Nitrobenzol in Ggw. von Cu. Messinggelbe Nadeln, F. 224°. — *p-Toluolsulfanilidoanthrachinon*, $C_{27}H_{19}O_4NS$. Auf analogem Wege mittels Toluolsulfanilid. Hellgelbe Nadeln. — *Anthrachinon-2-anilinocarbonsäure*, $C_{21}H_{13}O_4N$. Aus 2-Bromanthrachinon und Anthranilsäure in Amylalkohol in Ggw. von Cu. Ziegelrote Krystalle, F. 286°, l. in Pyridin mit orangegelber Farbe, die beim Verdünnen blaurot wird. — *Anthrachinon-1,2-acridon* (II.). Man führt die oben beschriebene S. in das Chlorid über, behandelt dieses mit $AlCl_3$. Orangefarben; swl. auch in hochsd. Lösungsmitteln. — *Anthrachinon-1-anilino-o-carbonsäure*, $C_{21}H_{13}O_4N$. Aus α-Chloranthrachinon und Anthranilsäure. Rotviolette Nadeln; seine Salze sind violett u. in W. wl. — *Anthrachinon-2,1-acridon*, $C_{21}H_{11}O_3N$. Aus der S. durch H_2SO_4.



4-Chloranthrachinon-2,1-acridon, $C_{21}H_{10}O_3NCl$. Aus 1,4-Dichloranthrachinon und Anthranilsäure. Bordeauxrote, metallisch glänzende Nadeln, F. 257°, l. in Anilin mit blauroter Farbe. — *α-Anthrachinononylamino-4-anthrachinon-2,1-acridon* (III.). Aus der eben beschriebenen Cl-Verb. und α-Aminoanthrachinon in sd. Nitrobenzol in Ggw. von Cu. Schwarzviolette Nadeln, meist unl., swl. in Chinolin mit blauer

Farbe. — Verwendet man 1,5-Dichloranthrachinon als Ausgangsmaterial, so treten beim Behandeln mit Anthranilsäure beide Cl-Atome in Rk. und man erhält schließlich ein blauviolettes Anthrachinondiacridon. — *Anthrachinonyl-2-thiosalicylsäure.* Aus β-Chloranthrachinon und Thiosalicylsäure in Amylalkohol. Gelbe Krystalle, F. 271°. — *Anthrachinon-1,2-thioxanthon* (IV.). Aus der zuletzt beschriebenen S. durch H_2SO_4. Gelbe Nadeln aus Eg. — *Anthrachinon-1,2-thioxanthonazin* (V.). Aus dem Xanthon durch Hydrazinhydrat. Goldgelb, F. oberhalb 330°; besitzt schwach basische Eigenschaften. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 536—39. 26/2. [12/2.] Berlin. Techn. Hochschule. Techn.-chem. Inst.) SCHMIDT.

Roland Scholl, Kurt Liese, Karl Michelson und **Ernst Grunewald**, *Eine neue Synthese des 4,4'-Dimethylpyranthrons (14. Mitteilung über Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe).* Bei der Synthese des Dimethylpyranthrons aus m-Xylol ⟶ 1,3-Dimethylanthrachinon ⟶ 2,4,2',4'-Tetramethyl-1,1'-dianthrachinonyl (vgl. S. 929) lassen sich in der Reihenfolge der zum Tetramethyldianthrachinonyl führenden Reaktionsphasen die Angliederung der Phthaloylreste und die Verknüpfung der Xylylkerne vertauschen. Ausgehend vom m-Xylol, bezw. as. m-Xylidin verknüpft man zunächst die beiden Xylylreste zum *2,4,2',4'-Tetramethyl-1,1'-diphenyl* (*as. Di-m-xylyl*, I.) und läßt darauf Phthalsäureanhydrid und $AlCl_3$ einwirken; dabei entstehen verschiedene Dixylyldiphthaloylsäuren, darunter auch eine, die sich zum *2,4,2',4'-Tetramethyl-1,1'-dianthrachinonyl* (III.) kondensieren läßt, also *2,4,2',4'-Tetramethyl-1,1'-diphenyl-5,5'-diphthaloylsäure* (II.) darstellt. Die Ausbeute ist wegen der beträchtlichen B. von Nebenprodd. geringer als bei der früheren Synthese.



Zur Darstellung von *asymm. Di-m-xylyl* (I.) erhitzt man asymm. Jod-m-xylol mit Kupferpulver 3 Stdn. im Eisenmantel eines ULLMANNschen Ofens auf 300° (vergl. ULLMANN, LIEBIGS Ann. **332**. 38), extrahiert mit Ä., verdampft diesen, destilliert den Rückstand u. kühlt den bei 150—185° (15 mm) übergehenden Anteil nach dem Verdünnen mit dem gleichen Vol. A. durch Eis-Kochsalz ab, wobei sich das Dixylyl in farblosen Krystallen (F. 41°) abscheidet. Ausbeute ca. 60% der Theorie. — Man versetzt dann 12 g as. Di-m-xylyl in 120 g CS_2 mit 24 g Phthalsäureanhydrid u. portionenweise mit 42 g $AlCl_3$, erhitzt unter Rückfluß zum Sieden, bis kein HCl mehr entweicht, gießt den CS_2 von dem braunroten Harz ab, zers. die Aluminiumdoppelverbb. mit HCl-haltigem W., nimmt die ein gelbes Harz bildenden Phthaloylsäuren in h., verd. Sodalsg. auf und fällt mit verd. HCl in der Kälte. Den amorphen Nd. turbiniert man zur Entfernung beigemengter Phthalsäure einige Stdn. mit 5 l W. u. erhitzt den Rückstand zur Entfernung flüchtiger

Verunreinigungen auf 170°, wobei er zu einem braunen, beim Erkalten glasig erstarrenden Harz zusammenschmilzt. $^3/_4$ dieses Harzes, das ein Gemenge von mindestens 3 SS. bildet, lösen sich beim Digerieren mit viel k. Bzl.; durch Eindampfen auf dem Wasserbad und Umlösen mit A. und Chlf. erhält man einen in Bzl., A. und Chlf. ll. Anteil (C), das Hauptprod. der Rk. (ca. 70%). Das in k. Bzl. ungelöste Viertel geht in sd. Chlf. bis auf einen geringen, in tiefsiedenden Mitteln unl. Bruchteil (B) in Lsg. und läßt sich durch Abdampfen des Chlf. in reinerer Form zurückgewinnen (A).

Anteil A besteht aus *2,4,2',4'-Tetramethyl-1,1'-diphenyl-5,5'-diphthaloylsäure*, $C_{32}H_{26}O_6$ (II.); prismatische Nadeln (aus Essigester-Lg. oder der Suspension in h. Bzl mit Aceton), F. 242°; unl. in Bzl., Lg., CS_2, ll. in A., Eg., Essigester, Aceton, schwerer in Chlf. Die Konstitution folgt aus der Kondensierbarkeit zu 2,4,2',4'-Tetramethyl-1,1'-dimethonchinonyl. — Das Prod. B ist *2,4,2',4'-Tetramethyl-1,1'-diphenyl-3,3'-diphthaloylsäure*, $C_{32}H_{26}O_6$ (IV.); Krystalle aus viel sd. Nitrobenzol, F. 320°; auch in der Hitze unl. in tiefsiedenden, organ. Mitteln. Die rotbraune Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erhitzen schmutzigbraun. Die 3,3'-Stellung der Phthalsäurereste zwischen den Methylen folgt daraus, daß Verb. IV. bei 1-stdg. Erhitzen mit 20 Tln. konz. H_2SO_4 auf 80° ohne Kondensation zu einem Anthrachinonderivat in eine *Disulfosäure*, $C_{32}H_{26}O_{12}S_2$ (aus h. A. krystallisierbar, liefert ein in verd. NaOH unl. Na-Salz), verwandelt wird. Die Sulfogruppen treten offenbar in die freien o,p-Stellungen-(5,5') zu den Methylen ein.

Anteil C ist unl. in Lg., ll. in allen übrigen Mitteln, scheidet sich aber aus allen Lsgg. als Harz aus; unl. in konz., ll. in verd., k. NaOH, fällt aus dieser kolloidalen Lsg. beim Erhitzen als Na-Salz in harzigen Flocken aus. F. der bei 170° getrockneten S. 92—94° nach vorherigem Sintern. Durch fraktioniertes Fällen aus alkal. Lsg. durch HCl erhält man Grenzfraktionen, die nur wenig verschiedene Analysenzahlen geben, deren FF. aber unscharf sind und bei der einen unter 90°, der anderen über 100° liegen. Zur weiteren Reinigung fällt man mehrmals aus alkal. Lsg. durch konz. Kochsalzlsg., dann aus verd. NaOH durch HCl. Die Verb. ist *2,4,2',4'-Tetramethyl-5,5'-phthaloyl-1,1'-diphenyl-3-monophthaloylsäure*, $C_{32}H_{24}O_5$ (V.); bei dem Rest $C_6H_4 : C_2O_2$ handelt es sich wahrscheinlich um die Phthaloylgruppe $\cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO$. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß p-Ditolyl leicht in *Phthaloyl-p-ditolyl* der Formel VI. umgewandelt werden kann. Durch 1-stdg. Erhitzen mit 20 Tln. konz. H_2SO_4 auf 120° ist Säure V. nicht zu einem Anthrachinonderivat kondensierbar. Die dunkelrote Lsg. wird dabei dunkelrotbraun, über 200° braunviolett. — Durch 6-stdg. Erhitzen von 2 g der 2,4,2',4'-Tetramethyl-1,1'-diphenyl-5,5'-diphthaloylsäure (II.) mit 12 g konz. H_2SO_4 auf 100° entsteht *2,4,2',4'-Tetramethyl-1,1'-dianthrachinonyl*, das sich nach der früheren Vorschrift (l. c.) weiter zu 4,4'-Dimethylpyranthron kondensieren läßt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 512—18. 26/2. [7/2.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

L. Marchlewski und **J. Robel**, *Über Azofarbstoffe des 2,4-Dimethylpyrrols und Hämopyrrols.* (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1909**. 1—8. — C. **1910**. I. 653.) SCHMIDT.

A. Windaus, *Notiz über die Aufspaltung des Imidazolringes.* Während Imidazol und seine in α- und β-Stellung alkylierten Homologen (α-Methylimidazol etc.) durch Benzoylchlorid und NaOH zu Dibenzoylderivaten ungesättigter Diamine aufgespalten werden, verhalten sich Imidazoderivate, die in der Seitenkette eine freie Carboxylgruppe enthalten, wie α,β-Imidazoldicarbonsäure, β-Imidazylpropionsäure, gegenüber diesem Reagens indifferent. Wie der Vf. festgestellt hat, ist die Beständigkeit der letzteren Prodd. durch das Vorhandensein einer freien Carboxylgruppe bedingt und wird durch Veresterung der Carboxylgruppe zum Verschwinden ge-

bracht. — Beim Erhitzen von Imidazylpropionsäure mit Anilin auf 185° wird das *Imidazylpropionsäureanilid*, $HC<\begin{matrix}NH\cdot CH\\ \|\\ N—C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$, erhalten. Prismatische Krystalle aus W., F. 190—191°; ll. in A. und Methylalkohol, wl. in k. W., fast unl. in Ä., Bzl., Chlf., PAe., ll. in verd. Mineralsäure. — *Oxalat.* Vierseitige Tafeln aus A. + Ä., ll. in A. — *Pikrolonat.* Hellgelbe Nadeln, wl. in h. W. — $PtCl_4$-Salz. Hellorangefarbene Nadeln, swl. in h. W. — Das Anilid gibt mit Benzoylchlorid und KOH die *Verb.* $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Nadeln aus 80%ig. A., F. 197°; zl. in h. A. und Aceton, wl. in sd. Chlf., Bzl., Ä., unl. in PAe. und W. — Nach diesem Verf. lassen sich aus den Imidazolcarbonsäuren leicht Derivate ungesättigter Diaminosäuren darstellen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 499—501. 26/2. [4/2.] Freiberg i. Br. Med. Abteil. d. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

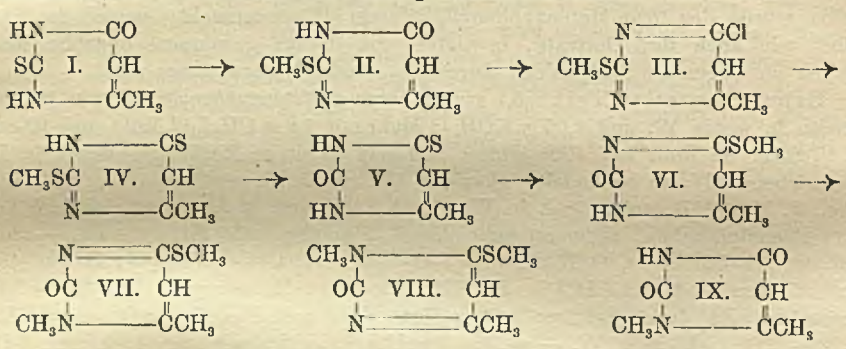
Karl W. Rosenmund, *Die Synthese des Hordenins, eines Alkaloids aus Gerstenkeimen, und über (α)-p-Oxyphenyläthylamin.* (Vgl. S. 524 und MANNICH u. JACOBSOHN, S. 819.) Die Synthese des von LÉGER (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 108; C. **1906**. I. 565) u. GABEL (Arch. der Pharm. **244**. 435; C. **1907**. I. 52) als β-p-Oxyphenyläthyldimethylamin (I.) erkannten Hordenins gelang durch die Methylierung des p-Methoxyphenyläthylamins, die jedoch beträchtliche Schwierigkeiten mit sich brachte, da selbst bei Anwendung der berechneten Menge Jodmethyl die Methylierung zum größten Teil bis zur quartären Base vor sich geht, aus der sich die tertiäre auf keine Weise gewinnen läßt, da jeder Eingriff weitgehenden Abbau des Moleküls bewirkt. Aus dem vom quartären Salz abgetrennten fl. Anteile, einem Gemisch von primärer, sekundärer und tertiärer Base, gelingt die Abscheidung der tertiären, des Hordeninmethyläthers, durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, wodurch die primären u. sekundären Ammoniumverbb. acetyliert werden; aus dem Methyläther entsteht dann durch Behandlung mit HJ das Hordenin, das die gleichen Eigenschaften wie das natürliche Prod. zeigt. — Zum weiteren Studium der Einw. von HJ auf Alkoxyphenyläthylamine wurde das (α)-p-Methoxyphenyläthylamin (II.) untersucht; sowohl die Base selbst wie auch ihre Derivate, besonders die daraus gewonnene quartäre Base, werden im Gegensatz zur β-Verb. durch sd., starke Mineralsäuren zers.

Experimenteller Teil. 5,1 g salzsaures *p-Methoxyphenyläthylamin* (1 Mol.) werden in wenig W. und 4,66 g KOH (3 Mol.) mit 7,8 g CH_3J (2 Mol.) und 10 ccm A. ½ Stde. im Rohr auf 100° erhitzt und das erhaltene Reaktionsgemisch in der beschriebenen Weise behandelt; *Hordenin* (I.), weiße Krystalle, aus Ä., Bzl. oder PAe., F. 116—117° (unkorr.); l. in W., Ä., A., schwerer in Bzl., fast unl. in PAe.; rötet Phenolphthalein, reduziert ammoniakal. Silberlsg., gibt MILLONS Rk. — *Jodmethylat des Hordenins*, $C_{11}H_{18}ONJ = OH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot J$, B. aus dem synthetischen Prod. mit CH_3J in der Kälte oder aus p-Methoxyphenyläthyltrimethylammoniumjodid durch Erhitzen mit entfärbter HJ zum Sieden; weiß, aus h. W., F 229—230°; wl. in k. W. — *p-Oxyphenyläthyltrimethylammoniumhydroxyd*, $OH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$, B. aus Hordeninjodmethylat beim Behandeln mit Silberoxyd; sll. in W. u. A., gibt mit CH_3J unter Austritt von W. das *Jodmethylat des Hordeninmethyläthers*, *p-Methoxyphenyläthyltrimethylammoniumjodid*, $C_{12}H_{20}ONJ = CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3J$, die man auch aus p-Methoxyphenyläthylamin und CH_3J erhält; enthält 1½ Mol. Krystallwasser, schm. dann bei 96—97°; wasserfrei, F. 206°.

(α)-p-Methoxyphenyläthylamin, $C_9H_{13}ON$ (II.), B. aus dem Oxim des p-Acetylanisols in A. und Eg. mit Natriumamalgam; farbloses, stark basisches Öl, zieht begierig CO_2 aus der Luft an, $Kp._{16}$ 125—126°, $Kp._{25}$ 129—132°; salzsaures Salz: Nädelchen, F. 160°. — Bei der Methylierung durch Erhitzen mit 3 Mol. Jodmethyl und 2 Mol. KOH in A. auf 100° wird das *Jodmethylat des (α)-p-Methoxyphenyläthyldimethylamins* erhalten; aus sehr wenig W. schneeweiße, derbe Prismen, F. 162°, erstarrt dann plötzlich, um bei 250° völlig geschmolzen zu sein. — Beim Erhitzen von (α)-p-Methoxyphenyläthylamin mit HJ (15 Min.) wurde in sehr geringer Menge eine krystallisierte Base gewonnen, die Vf. für das *(α)-p-Oxyphenyläthylamin*, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$, hält; F. 120—121°, wl. in Ä., ll. in Essigäther; Chlorhydrat: derbe Nadeln, aus der Base in Essigäther + alkoh. HCl, F. 185°.

Am Schlusse seiner Arbeit erwähnt Vf., daß das in seiner vorhergehenden Arbeit (l. c.) beschriebene Oxim des p-Methoxyphenylacetaldehyds bereits von BOUVEAULT u. WAHL (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 523; C. **1903**. II. 244) auf dieselbe Weise gewonnen wurde. — Die Ergebnisse der nach Fertigstellung des Manuskriptes vorliegender Mitteilung erschienenen Arbeit von BARGER (vgl. S. 660), der auf einem anderen Wege die Synthese des Hordenins durchgeführt hat, stimmen mit denen des Vf. überein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 306—13. 12/2. [11/1.] Berlin Pharmaz. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Henry L. Wheeler und **David F. Mc Farland**, *Untersuchungen über Pyrimidine. Über die Einwirkung von Methyljodid und von Benzylchlorid auf 2-Oxy-4-methyl-6-methylmercaptopyrimidin.* 47. Mitteilung. (46. vgl. JOHNSON und MACKENZIE, S. 284.) Die Vff. zeigten (vgl. Amer. Chem. Journ. **42**. 101; C. **1909**. II. 1048), daß 2-Methyl- u. 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin bei der Alkylierung 1-Alkylderivate u. keine 3-Alkylverbb. geben. Sie untersuchten nun 2-Oxy-4-methyl-6-methylmercaptopyrimidin in dieser Beziehung und fanden, daß dieses nicht nur 3-, sondern auch 1-Alkylverbb. gibt. Mit Methyljodid werden 1- u. 3-Verb. zu etwa gleichen Teilen, mit Benzylchlorid wird mehr 3- als 1-Verb. gebildet. Die Ggw. einer Mercaptogruppe oder die Abwesenheit von O in 6-Stellung scheint demnach im allgemeinen die B. von 3-Alkylverbb. zu begünstigen. Der Verlauf der Unters., die vom 2-Thio-4-methyluracil (I.) ausging, ist aus der nachstehenden Formelreihe, die Einzelheiten sind im experimentellen Teil zu ersehen.



Experimenteller Teil. *2-Methylmercapto-4-methyl-6-chlorpyrimidin*, $C_6H_7N_2ClS$ (III.); aus 50 g 2-Methylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin (II.) mit wenig $OPCl_3$ und 66,8 g PCl_5 nach 2-stünd. Erhitzen; lange, sll. Nadeln (aus PAe.); F. 39—40°; $Kp._{32-35}$ 147°; gibt mit alkoh. KSH *2-Methylmercapto-4-methyl-6-thiopyrimidin*, $C_6H_8N_2S_2$ (IV.); hellgelbe, kleine Nadeln (aus sd. W.); nadelähnliche Prismen (aus A.); ll. in wss. NH_3, scheidet sich beim Erwärmen dieser Lsg. wieder ab; färbt

sich in alkal. oder in alkoh. Lsg. dunkelrot; gibt beim Erhitzen bei höherer Temp. 2,6-Dithio-4-methyluracil, bei langsamem Erhitzen schm. es wie ein Gemisch bei 212° zu einer milchigen M., welche bei weiterem Erhitzen schäumt und dann erstarrt. Beim Einsetzen in ein Bad von 200° schm. es bei 214° zu einem klaren, gelben Öl, schäumt sogleich danach auf, die entstehende feste Verb. färbt sich rot, und schm. oder zers. sich bei 280—290°. Das Thiopyrimidin gibt bei mehrstündigem Kochen mit starker HCl *6-Thio-4-methyluracil*, $C_5H_6ON_2S$ (V.); unregelmäßige, prismatische Formen; schwefelgelb; zers. sich über 250°; wl. in h. W., fast unl. in A.; gibt bei langem Erhitzen mit HCl auf dem Wasserbad den Schwefel nicht ab; gibt mit NaOH, Methylalkohol und Methyljodid *2-Oxy-4-methyl-6-methylmercaptopyrimidin*, $C_6H_8ON_2S$ (VI.); hellgelbe, flache, nadelähnliche Krystalle; F. 174—175° (aus W.); ll. in W. und A.; bildet gern übersättigte Lsgg.; gibt in A. mit KOH und Benzylchlorid nach mehreren Tagen (zum Schluß 2-stünd. Erhitzen auf dem Wasserbad) ein rotes Öl und einen zähen Rückstand. Letzteres lieferte bei mehrmaligem Erhitzen mit konz. HCl auf dem Wasserbad hauptsächlich 4-Methyluracil u. wenig (mit k. Chlf. extrahierbares) *1-Benzyl-4-methyluracil*. Das rote Öl lieferte beim Erhitzen mit konz. HCl 3-Benzyl-4-methyluracil u. (in der alkoh. Mutterlauge desselben) ein Gemisch mit der 1-Benzylverb. — Mit Methyljodid in methylalkoh. Lsg. u. KOH entsteht aus Verb. VI. *2-Oxy-3,4-dimethyl-6-methylmercaptopyrimidin*, $C_7H_{10}ON_2S$ (VII.); unregelmäßige Prismen (aus Bzl.); F. 170—171°; sll. in W. und A.; gibt beim Kochen mit HCl BEHRENDS 3,4-Dimethyluracil (IX.). Neben den Krystallen der Verb. VII. bildete sich ein Öl, das *1,4-Dimethyl-2-oxy-6-methylmercaptopyrimidin*(?), $C_6H_8O_2N_2$ (VIII.), war, denn es lieferte bei der Hydrolyse mit starker HCl 1,4-Dimethyluracil (*β*-Dimethyluracil). — *2-Oxy-4-methyl-6-o-nitrobenzylmercaptopyrimidin*, $C_{12}H_{11}O_3N_3S$; aus 6-Thio-4-methyluracil, KOH u. o-Nitrobenzylchlorid in alkoh. Lsg. beim Erwärmen; Büschel von lanzenförmigen Krystallen (aus h. A.); F. 205°. — *2-Oxy-4-methyl-6-m-dinitrophenylmercaptopyrimidin*, $C_{11}H_8O_6N_4S$; entsteht in ähnlicher Weise mit 1-Brom-2,4-dinitrobenzol; feine senfgelbe Nadeln (aus A.); F. 208°. (Amer. Chem. Journ. **42**. 431—40. Nov. [Mai.] 1909. SHEFFIELD Lab. Yale Univ. New-Haven. Conn.) BLOCH.

Nogendramohon Gupta, *Über die Zusammensetzung der Produkte alkalischer Hydrolyse des krystallierten Ovalbumins.* (Vgl. SKRAUP, HUMMELBERGER, Monatshefte f. Chemie **33**. 125; C. **1909**. I. 1247.) Die Prodd. aus krystallisiertem Ovalbumin zeigen folgende Zus.:

	Eiweiß	Protalbinsäure	Lysalbinsäure	Pepton
C	52,71	55,4	52,9	46,2
H	7,20	7,2	7,0	6,6
N	15,30	14,3	14,9	10,3
S	1,46	2,4	1,2	1,19(?)

Es zeigt sich in größtenteils guter Übereinstimmung mit PAAL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 2195; C. **1902**. II. 285), daß die dem Eiweiß am nächsten stehende Protalbinsäure den höchsten, das am weitesten abgebaute Pepton den niedrigsten C-Gehalt hat. Die Protalbinsäure ist bemerkenswerterweise C-reicher als das Eiweiß, aus dem sie entsteht. Die albumosenartige Lysalbinsäure enthält am meisten, das Pepton am wenigsten N. Die Protalbinsäure enthält nahezu doppelt soviel S als Lysalbinsäure und Pepton, viel mehr als Ovalbumin. Die Verschiedenheit in der prozentischen Zus. der Prodd. der alkal. Hydrolyse stimmt damit überein, daß auch bei den durch enzymatische Hydrolyse entstehenden Albumosen und

Peptonen die schwerer l., bezw. leichter aussalzbaren C-reicher als die leichter l., bezw. schwerer aussalzbaren Prodd. sind. (Monatshefte f. Chemie **30**. 767—72. 28/1. 1910. [11/11.* 1909.] II. Chem. Univ.-Lab. Wien.) BLOCH.

B. O. Pribram, *Über eine Modifikation bei der Fischerschen Estermethode.* Der Vf. hat versucht, die bei der *Hydrolyse der Proteine* mit HCl und bei der nachfolgenden Esterifizierung erhaltenen Aminosäureester aus ihren HCl-Salzen durch trockenes NH_3 abzuscheiden. Ein Vorversuch mit Glykokollesterchlorhydrat in absol. A. ergab nach dieser Methode 69% des Ausgangsmaterials zurück. Die daraufhin mit *Trockengelatine* vorgenommene Untersuchung zeigte an der Übereinstimmung mit Werten von SKRAUP und HUMMELBERGER und E. FISCHER, daß die Ammoniakmethode sehr gut brauchbar ist für den oben genannten Zweck. Eine B. von Amiden scheint so gut wie nicht vor sich zu gehen. Es wurden so aus 400 g Gelatine 119,3 g Ester erhalten, während FISCHER aus 500 g 117 g Ester findet. — Über die Ausführungsweise u. den App. sei auf das Original verwiesen. (Monatshefte f. Chemie **31**. 51—54. 28/2. 1910. [16/12.* 1909.] II. Chem. Univ.-Lab. Wien.) BLOCH.

M. Pfannl, *Über den Verlauf der Hydrolyse von Proteinen mit wässeriger oder mit alkoholischer Salzsäure.* PRZIBRAM hat die Beobachtung gemacht, daß Proteine, in absol. A. suspendiert, der mit HCl-Gas gesättigt ist, beim Erwärmen relativ leicht in Lsg. gehen und hydrolysiert werden. Anfänglich ist die Hydrolyse nur partiell, später treten die einfachsten Spaltprodd. in Form ihrer Ester auf. Sowohl bei Gelatine wie bei Seidenfibroin entstehen qualitativ und quantitativ dieselben Prodd., ob die Hydrolyse nun durch wss. oder alkoh. HCl verläuft, vorausgesetzt, daß man Sorge trägt, daß der leicht zersetzliche Ester des Glykokolls nicht schon während des Darstellungsverf. wieder teilweise verseift wird. Beim Seidenfibroin, das durch alkoh. HCl sehr schwer in Lsg. geht, ist die Hydrolyse mit alkoh. HCl keineswegs von Vorteil. — *Fibroin* gibt mit wss. HCl nach der ersten Fraktionierung 33,8% Glykokoll, 53,9% flüchtige Ester, mit alkoh. HCl 35,1% Glykokoll, 57,8% flüchtige Ester; *Gelatine* gibt mit alkoh. HCl 10,8% Glykokoll, 36,7% flüchtige Ester, also weniger Glykokoll als von E. FISCHER angegeben, dagegen ist die Zahl in guter Übereinstimmung mit der von SKRAUP und HUMMELBERGER (Monatshefte f. Chemie **29**. 451; C. **1908**. II. 1046) gefundenen (9,7%). (Monatshefte f. Chemie **31**. 81—88. 28/2. 1910. [16/12.* 1909.] II. Chem. Univ.-Lab. Wien.) BLOCH.

Physiologische Chemie.

V. Stanek und K. Domin, *Über das Vorkommen von Betain in den Chenopodiaceen.* Nach dem früher beschriebenen Verf. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 334; C. **1906**. II. 631) wurde *Betain* in den Chenopodiaceen nachgewiesen. (Ztschr f. Zuckerind. Böhmen **34**. 297—304. Februar. Prag. Versuchsstation für Zuckerind.) FRANZ.

Angelo Contardi, *Synthese der phosphororganischen Säure der Samen von Pflanzen (Posternaksche Anhydrooxymethylendiphosphorsäure).* Vf. hat bereits früher (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. I. 64; C. **1909**. I. 1102) darauf hingewiesen, daß die S. von POSTERNAK statt der ihr von diesem zugeschriebenen Formel $O[CH_2 \cdot O \cdot OP(OH)_2]_2$ die Konstitution eines *Hexaphosphorsäureesters* des *Inosits* besitzen könnte, wie WINTERSTEIN annimmt. Diese Annahme wurde durch die Synthese der S. aus Inosit (von dem Vf. 400 g darstellte) und Phosphorsäure bestätigt. Zu dem Zwecke wurden 25 g völlig entwässerten Inosits 8—10 Stdn. im

Ölbade unter Durchleiten eines langsamen, trocknen CO_2-Stromes mit 120 g H_3PO_4, D. 1,7, bei 160—165° erhitzt. Bei 120° löst sich Inosit in H_3PO_4, bei 140—145° beginnt die Abspaltung von W. Durch Fällen mit $BaCO_3$, Lösen des Nd. in 0,2 bis 0,5%ig. HCl und Wiederfällen mit $BaCO_3$ (diese Operation wird mehrmals wiederholt, wobei zuletzt mit Lackmus und $Ba(CH)_2$ statt mit $BaCO_3$ neutralisiert wird) erhält man das Ba-Salz des *Hexaphosphorsäureesters* des *Inosits* mit 56,2% Ba u. 12,5% P, ber. 55,9, bezw. 12,63, aus dem mit der berechneten Menge verd. H_2SO_4 auf dem Wasserbade, Behandeln der eingeengten wss. Lsg. mit absol. A. u. Ä. die *Säure* selbst $C_6H_{18}O_{24}P_6$ freigemacht wurde, die im Aussehen u. in den Eigenschaften der aus Samen extrahierten phosphororganischen S. entsprach. So sind ihre wss. Lsgg. optisch inaktiv, geben nur in konz. Lsgg. mit Ammoniummolybdat einen weißen Nd.; die S. liefert beim Kochen mit konz. HNO_3 bei Zusatz von $CaCl_2$ die charakteristische Inositrk. Die Lsg. des Ba-Salzes bildet in verd. HCl mit einer Kupferacetatlsg. nach vorherigem Zusatz der berechneten Menge von Natriumacetat einen blaugrünen Nd. der Zus. $C_6H_6O_{24}Cu_4Ba_2$, während die ursprüngliche Lsg., mit $CaCO_3$, statt mit $BaCO_3$ neutralisiert, mit Natrium- u. Kupferacetat das Salz $C_6H_6O_{24}Cu_4Ca_2$ liefert. Mit MgO gibt die salzsaure Lsg. des Ca-Salzes ein Salz mit 66,71% Asche, 21,42% P, 13,51% Ca und 9,02% Mg, das in seiner Zus. und seinem Verhalten der aus den Reishüllen vom Vf. früher (l. c.) gewonnenen Verb. entsprach. — Von den aus Inosit durch H_3PO_4 gleichzeitig noch entstehenden Phosphorsäureestern ließ sich noch infolge seiner geringen Löslichkeit in absol. A. die *Inositdiphosphorsäure*, $C_6H_{14}O_{12}P_2$, völlig trocken eine weiße feste M., an der Luft leicht zerfließlich, dann ähnlich der Hexaphosphorsäure, leichter hydrolysierbar als diese, isolieren; liefert mit dem Molybdänreagens fast sofort einen gelben Nd.; die wss. Lsg. gibt mit Barytwasser den Nd. $C_6H_{10}O_{12}P_2Ba_2$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **19**. I. 23—27. 2/1. Mailand. Organ.-chem. Kabinett der R. Scuola Superiore d'Agricoltura.) ROTH-Cöthen.

A. C. Deiler und **G. S. Fraps**, *Pekanöl.* Von den Vff. aus den Kernen der großen kultivierten Pekannüsse (Carya olivaeformis Marsh., Hickorynuß) durch Extraktion mit Ä. gewonnenes Öl hatte die folgenden Konstanten. D^{15}_{15}. 0,9184, Verseifungszahl 198,0, Jodzahl (HÜBL) 106,0, flüchtige SS. (REICHERT-MEISZLsche Zahl) 2,2, Acetylzahl 1,16, unlösliche Fettsäuren (HEHNERsche Zahl) 93,4, Lecithin 0,5%, Cholesterin 0,28%. Diese Werte kommen den Konstanten des Olivenöls sehr nahe, nur die Jodzahl (Olivenöl 77—88) ist etwas höher u. kommt den Jodzahlen des Bucheckernöles oder des Baumwollsamenöles näher. Die für die Gewinnung des Öles benutzten Kerne machten 47% der Nüsse aus u. enthielten 70,4% Öl. (Amer. Chem. Journ. **43**. 90—91. Jan. Texas Exp. Stat.) ALEXANDER.

Charles Richet, *Studien über das Crepitin (Toxin von Hura crepitans). Immunität und Anaphylaxie.* Das Crepitin wird durch Fällen des Milchsaftes von Hura crepitans, einer brasilianischen Euphorbiacee, mit 95%ig. A. erhalten, liefert die Rkk. der Eiweißkörper und wird wie diese durch Erhitzen u. SS. koaguliert. Es ist für viele Tierarten stark giftig; durch Erhitzen wird die Giftigkeit zerstört. Die geringste tödliche Dosis bei intravenöser Injektion beträgt 1 mg pro 100 kg Körpergewicht für den Hund; der Tod tritt bei dieser Minimaldosierung erst nach 3 Tagen ein. Wie das Abrin und Ricin enthält auch das Crepitin Hämagglutinine; n. Hundeblut und -serum entgiftet Crepitin im Glase. Hunde, die einen großen Blutverlust erlitten haben, sind gegen das Gift empfindlicher, als n. Tiere. Bei Hunden erzeugt es eine schwache Immunität u. Anaphylaxie. (Ann. Inst. Pasteur **23**. 745—800. Okt. 1909. Paris.) PROSKAUER.

Em. Bourquelot und **M. Bridel**, *Über die Gegenwart von Gentiopikrin in der Chlora perfoliata L.* Vff. haben zunächst auf biochemischem Wege (Journ. Pharm. et Chim. [6] **23**. 369; C. **1906**. I. 1622) im wss. Extrakt der Chlora perfoliata, einer kleinen Pflanze aus der Familie der Gentianeen, die Ggw. von Gentiopikrin nachgewiesen und dieses Glucosid darauf in reiner Form aus der genannten Pflanze isoliert. Das Gentiopikrin ist hier das einzige Glucosid und findet sich in der frischen Pflanze in ziemlich großer Menge, so im August z. B. zu 1,5 %. Man kann daher die Chlora perfoliata dazu benutzen, die B. des Gentiopikrins in den verschiedenen Entwicklungsstadien der Pflanze quantitativ zu verfolgen, was beim gelben Enzian wegen der gleichzeitigen Ggw. anderer, durch Emulsin ebenfalls spaltbarer Glucoside nicht leicht ausführbar ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 114—16. [10/1.*].) DÜSTERBEHN.

M. Greshoff, *Pflanzenchemische Untersuchungen in Kew.* Vf. hat eine große Anzahl von Pflanzen im botanischen Garten zu Kew qualitativ auf die Ggw. von Gerbstoff, Alkaloiden, Blausäure und Saponin untersucht. Bezüglich der Einzelergebnisse der Unters., die hauptsächlich botanisches Interesse darbieten, muß auf das Original verwiesen werden. (Pharmaceutisch Weekblad **47**. 146—53. 12/2. 170 bis 180. 19/2. 193—204. 26/2.) HENLE.

L. Petri, *Bemerkungen über das Verhältnis zwischen der chemischen Zusammensetzung der Wurzeln der Weinstöcke und dem Grade der Widerstandsfähigkeit gegen die Phylloxera.* Gewisse Beziehungen zwischen dem Säuregrad, dem Tanningehalt und der Widerstandskraft in Weinstöcken gegen Phylloxera wurden öfters beobachtet, manchmal aber auch nicht aufgefunden. Vielfach war auch der Säuregrad und Tanningehalt bei ein und demselben Weinstock in den verschiedenen Vegetationsperioden größeren Schwankungen unterworfen, als sie bei verschiedenen Weinstöcken beobachtet wurden. Auch Boden und Klima sind auf den Säuregrad von Einfluß. Nach auf Veranlassung vom Vf. vorgenommenen Unterss. von **Marantonio** scheint der Gehalt an *Zucker* — mikrochemisch wurde Saccharose, Glucose und Lävulose in bereits verholzten Wurzeln von Weinstöcken nachgewiesen — mit der Zunahme der Widerstandskraft der Weinstöcke abzunehmen, doch wurden auch hier keine bestimmten Beziehungen aufgefunden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **19**. I. 27—34. 2/1.) ROTH-Cöthen.

E. Fickendey, *Der Samen von Mimusops djave.* Von den Bäumen des Kameruner Urwalds, deren Samen fette Öle liefern, dürfte vor allem der *Adjab-* oder *Njabi-*Baum, *Mimusops djave*, wirtschaftliche Bedeutung erlangen, zumal er ein ausgezeichnetes, als Kameruner Mahagoni geschätztes Holz liefert. Nach **Bücher** sind die Samen in ein im Reifezustande mehliges, gelbes Fruchtfleisch eingehüllt, das von den Eingeborenen gern gegessen wird. Im unreifen oder halbreifen Zustande führt die Frucht einen kautschukhaltigen Milchsaft, der zur Zeit der Reife fast völlig verschwindet. Frische hellweiße geruchlose Samen zeigten: Gewicht des Samens 21,6 g, davon Samenschale 28, Kern 72, W. im Kern 32,84, Fett im Kern 43,31, Fett im trocknen Kern 64,53 %. Die Abweichungen der Zahlen des Vfs. von denen FREUNDLICHS (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **15**. 78. 106; C. **1908**. I. 1900) erklären sich daraus, daß dieser alte über rauchigem Feuer von den Schwarzen getrocknete, daher auch scharf riechende Samen untersucht hat. Das Fett ist erstarrt weiß, geschmolzen hellbraun, bei Zimmertemp. von Schmalzkonsistenz. Die Ähnlichkeit des Adjabfettes mit der Sheabutter (vergl. WEDEMEYER, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **14**. 35; C. **1907**. I. 654) bestätigen auch die folgenden vom Vf. für das Fett gefundenen Konstanten: $D.^{15}$ 0,9172, SZ. 18,2, VZ. 188,6, Jodzahl 57,2,

REICHERT-MEISZLsche Zahl 0,8, HEHNERsche Zahl 94,2, Unverseifbares 2,56%, F. der Fettsäuren 51°, ihr E. 47°, ihre Neutralisationszahl 198,5 und daraus Mol.-Gew. 282,7. Außer als Speisefett eignet sich Adjabbutter für die Stearin- und Seifenfabrikation. Entgegen KRAUSE (Der Tropenpflanzer **13**. 283; C. **1909**. II. 1478) enthalten die Adjabsamen ein Gift (*Saponin*), wie den Eingeborenen nach BÜCHER wohl bekannt ist. 2—3 g des Samenkorns töten ein Huhn in 6—18 Stdn.; auch ein Jahr alte Samen wirkten ebenso giftig. Zur Darst. des Rohsaponins wurde der zerkleinerte entfettete Samen am Rückflußkühler mit A. ausgekocht, der durch Zusatz von Ä. vermehrte Nd. nach der Magnesiamethode gereinigt. Das zunächst rein weiß erhaltene Saponin dunkelt beim Trocknen nach u. zeigt die für Saponine charakteristischen Rkk. Um die Preßrückstände des Adjabsamens als Kraftfutter zu verwenden, wozu sie sich wegen ihres hohen Proteingehalts — Vf. fand in fett- u. wasserfreiem Samenrückstand 22,82% Rohprotein — eignen, genügt die Extraktion derselben mit h. W., wodurch das Gift völlig entfernt wird, ohne daß der Futterwert eine nennenswerte Einbuße erlitte. (Tropenpflanzer **16**; Seifensieder-Ztg. **37**. 165. 16/2. und 193—94. 23/2. Viktoria.) ROTH-Cöthen.

A. E. Vinson, *Die Anregung zu vorzeitigem Reifen durch chemische Mittel.* Vf. hat den Einfluß einer großen Zahl von Verbb. auf die Reifung unreifer Datteln untersucht. Die Früchte wurden teils der Einw. gesättigter Dämpfe, teils der von Fll. kurze Zeit ausgesetzt. In Dampfform hatten reifende Wrkg.: Ä., Chlf., Aceton, Gasolin, CS_2, Bzl., Toluol, Allylsenföl, Äthyl- und Methylalkohol, Essigsäureäthylester, Buttersäureäthylester, Oxalsäureäthylester, Äthylchlorid, Äthylbromid, Acetylchlorid, Äthylenchlorid, Methylenchlorid, Ameisensäureamylester, Essigsäureamylester, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Acetal. Eine Anfangswrkg. zeigten, ohne daß die Reifung weiterging: Formaldehyd, Acetaldehyd, Ameisensäure, Essigsäuremethylester, Ameisensäureäthylester. Durch Einlegen der Früchte in die Fl. während einer Nacht hatten reifende Wrkg.: Xylol, Amylalkohol, Isobutylalkohol, Acetessigester, Benzylchlorid, Benzoylchlorid, Chloral, Bernsteinsäureäthylester, Benzoesäureäthylester, Cumol, Cymol, Geraniol, Citral, Terpentin. Mehrtägige direkte Berührung und längere Einw. der Dämpfe war erforderlich bei Mono-, Di- und Trichloressigsäure, Monobromessigsäure, essigsaurem Anilin, Pyridin, Toluidin, Eukalyptusöl, Benzaldehyd, Acetophenon, Jodoform, Terpineol. Einmaliges Einlegen genügte bei Anilin, Phenylhydrazin, Thymol, Cassiaöl, Poleiminzöl. Ohne Wrkg. waren Campher, Naphthalin, Menthol, Salzsäure. — Phenol, Chloralhydrat, SO_2 schädigen die Früchte ohne reifende Wrkg. Äthyl- und Amylnitrit fällen das Tannin der Früchte und bewirken daher Abnahme des sauren Geschmacks, so daß die reifende Wrkg. schwer festzustellen ist, sie scheint jedoch bei Anwendung kleiner Mengen vorhanden zu sein. Ammoniak bewirkt erst Rötung, dann Reifung.

In Lösung wirkten auf die Früchte ein: Benzoesäure, Salicylsäure, Natriumbenzoat, -salicylat, -acetat, Kaliumacetat, Oxal-, Malon-, Bernstein- und Milchsäure, Acetamid, Formamid, Hippursäure, Zimtsäure, Hydroxylaminhydrochlorid. — Hydrazinhydrochlorid zeigt nur die Anfangswrkg. Nur $^1/_2$ bis $^2/_3$ der behandelten Früchte wurden reif durch Einw. der Lsgg. von Weinsäure, Citronen- und Äpfelsäure, Trichloressigsäure ($^1/_{10}$%), Ammoniumacetat, $MnSO_4$, Anilinacetat. Zweifelhafte oder gar keine Wrkg. ergaben: K_2SO_4, $MnCl_2$, Sulfanilsäure, Acetanilid, Phenacetin, Protocatechusäure, Pyrogallol, Orcin, Resorcin, Vanillin.

Die Wrkg. dieser Verbb. ist nicht von der chemischen Struktur abhängig, sondern besteht in der Abtötung des Protoplasmas. Man erzielt denselben Effekt, wenn man die Früchte einige Minuten auf 60—75° erhitzt. Bei noch höherer Temp. werden außer dem Protoplasma auch die Enzyme zerstört, und es tritt

keine Reifung der Früchte ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 208—12. Februar. Tucson, Arizona. Arizona Agr. Exp. Station.) PINNER.

Peter Junkersdorf, *Über den Einfluß der Phlorrhizinvergiftung auf den Zuckergehalt des Blutes.* Die Verss. ergeben, daß der Blutzuckergehalt weder durch Phlorrhizininjektion bei mit Glykogen gemästeten Hunden, noch durch verschiedene Ernährung in auffallender Weise beeinflußt wird. Auffallend hingegen ist, daß bei zwei Hunden mit Glykogenmästung und Phlorrhizininjektion der Blutzuckergehalt auf die Hälfte des Normalwertes sank. Auch Tiere mit Ochsenfleischfütterung ohne Phlorrhizingabe u. mit Schweineschmalzfütterung u. langdauernder Phlorrhizingabe weichen nicht sehr von dem normalen Wert ab. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **131**. 306—13. 31/1. Bonn. Physiol. Inst.) RONA.

E. Friedberger, *Weitere Untersuchungen über Eiweißanaphylaxie.* 4. Mittlg. (3. Mittlg. vgl. S. 38). Bei Einw. von n. Meerschweinchenserum auf Präcipitat nimmt dieses Serum giftige Eigenschaften an. Das gebildete *Anaphylatoxin* erzeugt, n. Meerschweinchen intravenös injiziert, Anaphylaxie. Die B. des Toxins erfolgt schon bei kurzer Einw. des Komplementserums auf das Präcipitat. NaCl-Lsg. bildet weder mit dem Präcipitat, noch mit inaktiviertem n. Meerschweinchenserum akut wirkendes Anaphylatoxin. Durch Erhitzen auf 65° wird seine giftige Wrkg. aufgehoben. Ist ein Präcipitat vorher mit inaktivem Meerschweinchenserum digeriert worden, so findet bei nachherigem Zusatz von aktivem Meerschweinchenserum zum Präcipitat keine oder nur eine unvollkommene Giftbildung statt (*Komplementoidverstopfung*).

Die Anaphylaxie auslösende Wrkg. präcipitierender Sera beruht wahrscheinlich auf ihrem Gehalt an Antigen und Antikörpern, da die Auslösung der Erscheinung beim Meerschweinchen auch mit schwach präcipitierenden Kaninchenseris u. auch mit artgleichen Seris gelingt. Bei der durch präcipitierendes Serum erzeugten Anaphylaxie findet ein sehr starker Komplementschwund statt. Antieiweißsera, die an sich nicht toxisch sind, werden es, sobald das präparierte Tier anaphylaktisch gemacht ist. In entsprechender Weise läßt sich auch im Reagensglas schwach toxisch wirkendes Antieiweißserum durch Zusatz von Antigen und Komplementserum wirksamer machen. Die Aufhebung der Gerinnungsfähigkeit des Blutes durch Hirudin ist bei der Anaphylaxie selbst gegenüber einem geringen Multiplum der tödlichen Dosis ohne Einfluß. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experm. Therap. I. Tl. **4**. 636—89. 10/2. 1910. [30/12. 1909.] Berlin. Pharmakol. Inst. der Univ.) PROSKAUER.

E. Friedberger und **J. L. Burckhardt**, *Weitere Untersuchungen über Eiweißanaphylaxie.* 5. Mittlg. (vgl. vorstehendes Ref.). In dieser Arbeit wird die Frage behandelt, ob es eine passive Übertragung der Meerschweinchenanaphylaxie im präanaphylaktischen Stadium des aktiv präparierten Tieres gibt. Diese Übertragung ist den Vff. nicht gelungen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **4**. 690—700. 10/2. 1910. [31/12. 1909.] Berlin. Pharmakol. Inst. der Univ.) PROSKAUER.

Walter Gaehtgens, *Über die Beziehungen der Bakterienpräcipitine zu den Agglutininen.* Die für die Präcipitatrk. dienende Schichtprobe ist weit empfindlicher und von subjektiven Momenten unabhängiger als die Mischmethode. Da die Präcipitine im Serum infizierter Tiere vor den Agglutininen erscheinen, ist die von KRAUS und seiner Schule vertretene Behauptung, daß jedes Bakterienfiltrate präcipitierende Serum auch die homologen Bakterien agglutinieren müsse, unzutreffend. Agglutinine und Präcipitine, resp. ihre Antigene können nicht als identische Sub-

stanzen angesehen werden. (Z. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **4.** 559—74. 10/2. 1910. [2/12. 1909] Straßburg i. E. Inst. für Hygiene und Bakteriol.) PROSKAUER.

Leonor Michaelis und **Peter Skwirsky**, *Der Einfluß der Reaktion auf die spezifische Hämolyse.* 2. Mitteilung (vgl. S. 289). Bei saurer Rk. wird das „Endstück" des Komplements (cfr. E. BRAND, Berl. klin. Wchschr. **44.** Nr. 34; C. **1907.** II. 2067) von sensibilisierten Blutkörperchen überhaupt nicht gebunden, wohl aber das „Mittelstück", vorausgesetzt, daß die Blutkörperchen mit einem großen Überschuß am Amboceptor sensibilisiert sind. Die Behandlung von Komplement mit stark sensibilisierten Blutkörperchen bei saurer Rk. stellt eine einfache Methode zur Gewinnung von reinem „Endstück" dar, während die abzentrifugierten Blutkörperchen mit Amboceptor und Mittelstück beladen sind und daher ein Reagens auf freies „Endstück" darstellen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **4.** 629—35. 10/1. 1910. [30/12. 1909.] Berlin. Bakter. Lab. Städt. Krankenhaus Am Urban.) PROSKAUER.

L. Michaelis und **P. Rona**, *Beiträge zur Frage der Glucolyse. I. Die Alkaliempfindlichkeit des Traubenzuckers.* Vff. zeigen, daß die *Alkalität des Blutes* in den für glucolytische Verss. in Betracht kommenden Zeiten keinerlei analytisch nachweisbare Verluste an Traubenzucker hervorruft. — Zum Schlusse geben Vff. einige Vorschriften zur Herstellung von Lsgg. bestimmter Rk. um den Neutralitätspunkt herum. (Biochem. Ztschr. **23.** 364—69. 19/1. 1910. [16/12. 1909.] Berlin. Biochem. Lab. d. städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

Ch. Porcher, *Über die Entstehung des Milchzuckers.* Die Ergebnisse der Arbeit sind in folgenden Punkten zusammengefaßt. Bei weiblichen Tieren (Ziegen, Kühen) tritt nach Entfernung der Milchdrüsen bei der Geburt eine konstante, aber in der Höhe der Zuckerausscheidung schwankende Glucosurie auf; sie stellt sich rasch ein u. verschwindet in 24 Stdn. Bei milchenden Tieren (Ziegen, Kühen) folgt der Amputation der Brustdrüsen alsbald eine Glucosurie, deren Höhe wechselt, u. die in 24—48 Stdn. wieder erlischt. Diese Glucosurien sind durch den Eintritt einer Hyperglucämie bedingt, u. jede nicht allzu übermäßige Hyperglucämie auf der Höhe der Lactation führt zu einer Lactosurie. Phlorrhizininjektionen rufen bei säugenden Tieren genau wie bei nicht milchenden oder bei männlichen Tieren lediglich Glucosurie hervor. (Biochem. Ztschr. **23.** 370—401. 19/1. 1910. [31/10. 1909.] Lyon. Chem. Lab. d. tierärztl. Hochschule.) RONA.

Eduard Pflüger und **Peter Junkersdorf**, *Über die Muttersubstanzen des Glykogens.* In Bestätigung früherer von E. PFLÜGER erhobener Befunde konnte gezeigt werden, daß vorher durch Phlorrhizininjektionen glykogenfreie Leber meist in 24 Stdn. wieder erhebliche Mengen von Glykogen erzeugt, die häufig 2—3% erreichen. Auch in den Muskeln hebt sich der Glykogengehalt. Es ist also unter Anregung des Phlorrhizins im ganzen Organismus des Hungertieres neues Glykogen entstanden, aus Körpern, die schwerlich Kohlenhydrate sind. — Fernere Verss. beweisen, daß eine glykogenfreie Leber durch Eiweißmästung eine reichliche Glykogenanhäufung erfährt. Es sind aber auch Zustände der Leberzelle, in denen sie die Eiweißzufuhr mit einem starken Sinken des Glykogengehaltes beantwortet, wobei das verschwundene Glykogen wohl in Fett verwandelt worden ist. — Alkoholzufuhr vermag keine Steigerung des Glykogengehaltes der Leber zu bewirken, u. demgemäß kann die bedeutende Steigerung des Glykogengehaltes, den die glykogenfreie Leber bei reichlicher Eiweißzufuhr erfährt, nicht als eine indirekt erzeugte Ersparnis aufgefaßt werden. Wie weitere Verss. zeigen, kann das massenhaft neugebildete

Glykogen auch nicht aus Fett entstanden sein, sondern darf nur aus Eiweiß hergeleitet werden. In einer Nachschrift berichtet PFLÜGER über Verss., bei welchen glykogenfreie Leber durch Glykokollzufuhr auf ihren Glykogengehalt untersucht wurde. Die Verss. müssen, um sichere Schlüsse ziehen zu können, auf eine große Zahl ausgedehnt werden; einige sprechen dafür, daß Glykokoll wie Eiweiß wirkt. Das starke Sinken des respiratorischen Quotienten spricht dafür, daß der Zucker aus den Alkoholradikalen des Eiweißes entsteht. Die in den Fetten reichlich vorhandenen Alkoholradikale werden zur Zuckerbildung wohl ebenfalls befähigt sein. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **131**. 201—305. 31/1. Bonn. Physiol. Lab.) RONA.

E. Salkowski, *Über das Vorkommen von Cholesterinestern in der menschlichen Epidermis und die Reaktion derselben.* Gegenüber UNNA u. GOLODETZ (Biochem. Ztschr. **20**. 469; C. **1909**. II. 1674) zeigt Vf., daß er Cholesterinester unter den Bestandteilen des Hautfettes bereits 1906 aufgefunden hat. Die Methode der quantitativen Bestimmung der Cholesterinester nach den genannten Autoren ist recht anfechtbar. Auch die Angabe, cholesterinfreier Cholesterinester gebe die LIEBERMANNsche Cholestolreaktion nicht, trifft nicht zu. (Biochem. Ztschr. **23**. 361—63. 19/1. 1910. [9/12. 1909.].) RONA.

F. Marino-Zuco und **L. Giuganino**, *Wirkung von Biotoxin auf das Blut.* Die Ergebnisse ihrer Verss. fassen Vff. dahin zusammen: *Biotoxin* ist ein energisches Blutgift. Seine Wrkg. auf den Organismus läßt sich spektroskopisch nachweisen; sie äußert sich in ziemlich einfacher Weise. *Oxyhämoglobin* wird durch dieses Enzym in zwei noch näher zu untersuchende Substanzen gespalten, von denen die eine albuminoider Natur ist und alles Eisen des Ausgangprod. enthält, die andere aber ein nicht proteinartiges Pigment darstellt. Vff. halten letzteres für ein Analogon der Gallenfarbstoffe; es besitzt ein eigenes Spektrum, das durch eine Bande im Rot λ 650 bis λ 632 und eine zweite zwischen Grün und Blau λ 520 bis λ 490 charakterisiert ist. Diese Wrkg. auf das Blutpigment ist so empfindlich, daß man mittes des Spektroskops noch $^1/_{5000000}$ g Biotoxin in 1 ccm Blut nachweisen kann. Biotoxin findet sich in geringer Menge in Zirkulation im Blute, u. seine Ggw. wird auch von der Veränderung erwiesen, welche die Lsgg. von sterilisiertem Blut erleiden, wenn sie im Thermostaten 3 Monate bei 40—41° oder sehr lange Zeit bei gewöhnlicher Temp. gehalten werden. (Gaz. chim. ital. **39**. II. 586—616. 14/1. 1910. [Juni 1909.] Genua. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Gärungschemie und Bakteriologie.

F. Hayduck, J. Dehnicke und **H. Wüstenfeld**, *Über den Einfluß der Luft auf die Haltbarkeit der Hefe.* In einer großen Zahl von Verss. kommen Vff. zu folgenden Resultaten: *Lüftung und Sauerstoffbehandlung „ruhender" Hefe* verzögert die Verflüssigung der Hefe im Vergleich zu nichtgelüfteter, bezw. mit CO_2 oder H behandelter Hefe. Die Wrkg. des O bleibt aus bei tiefen Tempp. (hier ist die Haltbarkeit um so größer, je geringer der Gehalt an W.). Gelüftete Hefe zeigt unter gewissen Umständen einen geringeren Gehalt an wasserlöslichen, nicht koagulierbaren N-Verbb., die O-Wrkg. hält also den Eiweißabbau zurück. Die Lüftung ruhender Hefe erhöht die Widerstandsfähigkeit gegen hohe Tempp., regt auch vielleicht das Sproßvermögen an. — Der günstige Einfluß der Lüftung beruht nach Ansicht der Vff. darauf, daß sich die Hefe mit O versorgt und längere Zeit ihre natürliche Atmung aufrecht erhalten kann. Möglich wäre auch eine direkte

hemmende Wrkg. auf die Tätigkeit der Endotryptase. (Wchschr. f. Brauerei **27.** 81—85. 19/2. 93—95. 26/2. Berlin. Inst. f. Gärungsgewerbe. Techn.-wissensch. Lab.)
PINNER.

Tschistovitsch, *Über die Antiphagine der Hühnercholerabacillen.* Durch physiologische Kochsalzlsgg. werden aus den Bacillen der Hühnercholera Substanzen extrahiert, welche Phagocytose-hemmend wirken und daher vom Vf. Antiphagine genannt werden. Die ausgelaugten Bacillenleiber unterliegen der Phagocytose, aber nicht bei Ggw. der Antiphagine. Letztere wirken spezifisch und vertragen 20 Min. langes Erhitzen auf 85—95°. (Ann. Inst. Pasteur **23.** 834—41. Nov. 1909.)
PROSKAUER.

Allan C. Rankin, *Die keimtötende Wirkung von Metallen und ihre Beziehung zur Erzeugung von Wasserstoffperoxyd.* Abgewogene Mengen von Al, Zn und Cu wurden in Glasröhren gebracht, die je 150 ccm mit Colibakterien verunreingten W. enthielten. Nachdem die Metalle 1 Stde. lang auf das W. eingewirkt hatten, während welcher Zeit bei einem Teil der Verss. Luft durch die Röhren hindurchgesaugt wurde, impfte man auf Agar u. verglich die nach 24-stdg. Inkubation bei 37° resultierenden Kulturen mit solchen, die auf gleiche Weise erhalten waren, aber ohne daß Metall auf das verunreinigte W. eingewirkt hatte. Gleichzeitig wurde auf H_2O_2 geprüft; auch wurde die Bildung von H_2O_2 beim Durchsaugen von Luft durch W. in Ggw. von Al, Zn und Cu besonders untersucht. Es zeigte sich, daß Al, Zn und Cu bei Ggw. von O stark baktericid wirken, daß bei Anwendung von Zn oder Al, nicht aber bei Anwendung von Cu, der Sterilisierungsprozeß von der B. von H_2O_2 begleitet ist; daß das H_2O_2 nicht als das sterilisierende Agens betrachtet werden kann, sondern daß den in Freiheit gesetzten O-Ionen (dem nascierenden O) die keimtötenden Wrkg. zuzuschreiben ist. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. **82.** 78—87. 14/1. Montreal.)
HENLE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. E. Saul, *Zink und die temporäre Härte des Wassers.* Im Gegensatz zu THRESH („Water and Water-Supplies" 2. edition 1896. S. 205) ist Vf. der Ansicht, daß die temporäre Härte eine Bedeutung für das Auflösen von *Zink* in W. nicht besitzt. Während THRESH in „The Examination of Water and Water-Supplies" 1904. S. 85 für W. mit zinklösender Kraft in der Regel eine temporäre Härte von 1°, nie mehr als 4°, gefunden hat, gibt Vf. 6 Analysen von Haushaltswässern an, die enthielten:

Zn:		bei einer temporären	und	totalen Härte von:	
0,34		19,5°		22,0°	
0,20		17,5°		22,5°	
0,35	Teile in	19,0°	Grade CLARK	26,5°	Grade CLARK
0,20	100000 Teilen	10,5°		22,5°	
0,50		7,0°		15,5°	
1,20		26,0°		39,0°	

(The Analyst **35.** 51—52. Februar.)
RÜHLE.

E. Hailer, *Die Erhöhung der Desinfektionskraft der Phenole durch Zusatz von Säuren (Phenostal, Kresoloxalsäure).* (Vgl. SCHNEIDER, Hygien. Zentralblatt **4.** 201; CRONER und SCHINDLER, Desinfektion **1.** 47; C. **1908.** II. 969. 1949.) Oxalsäure läßt sich in der Wärme bei Ggw. von Kresolen, aber nicht von Phenol, acidimetrisch bestimmen; die *Oxalsäurebest.* durch Ausfällen der S. als Calciumoxalat aus essigsaurer Lsg. u. Wägen als CaO wird aber durch die Ggw. von Phenolen

nicht beeinträchtigt. Umgekehrt hindert Oxalsäure nicht die Best. der Phenole durch direkte Titration mit Kaliumbromat und nach dem KOPPESCHAARschen Verf.

Das Phenostal hatte in den untersuchten Proben weder eine dem Diphenoloxalester, noch eine dem Diphenylester der o-Oxalsäure, noch dem Diphenylo-oxalester genau entsprechende Zus.; der Oxalsäuregehalt wurde etwas größer, der Phenolgehalt etwas geringer gefunden, als diesen Bezeichnungen entspricht. Das Phenostal verliert beim Stehen an der Luft allmählich Phenol. Nach seinem chemischen Verhalten ist Phenostal und ebenso die von CLAPARÈDE und SMITH zuerst beschriebene Verb. nicht als Phenolester der o-Oxalsäure, sondern als eine Oxalsäure mit 2 Mol. Krystallphenol anzusehen. Diese Feststellung ist für die praktische Beurteilung des Präparates von Bedeutung, weil es somit nicht als Verb. von immer konstanter Zus. angesehen werden kann.

Die Desinfektionswrkg. des Phenols und der Kresole wird durch Zusatz von S. zum Teil erheblich verstärkt; hinsichtlich des Grades der Verstärkung ordnen sich die untersuchten SS. in folgende Reihe: Oxalsäure (stärkste Erhöhung), H_2SO_4, Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure, Borsäure (kaum eine Wrkg.). Bei Verss. mit den reinen Säurelsgg. (ohne Phenole) erwies sich H_2SO_4 in der Desinfektionskraft der Oxalsäure überlegen; die Reihenfolge, in die sich die SS. nach ihrer eigenen desinfizierenden Wrkg. ordnen, entspricht nicht derjenigen, in der sie nach ihrer die Desinfektionskraft der Phenole erhöhenden Wrkg. stehen. Bei Verss. mit den reinen Lsgg. der Phenole stand *o-Kresol in der Desinfektionskraft* etwas hinter *m- und p-Kresol.* Phenol erwies sich in isomolekularer Lsg. von sehr schwacher Wrkg. gegenüber Staphylokokken. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **33.** 500—15. Febr.)

PROSKAUER.

J. Sarthou, *Über die Gegenwart einer Anaeroxydase und einer Katalase in der Kuhmilch.* (Vgl. S. 48 und BORDAS und TOUPLAIN, S. 374.) Nach BORDAS und TOUPLAIN besitzt das unl. Casein der Milch die Eigenschaft, H_2O_2 zu zers. und infolgedessen p-Phenylendiamin zu oxydieren. Nach Ansicht des Vfs. ist aber diese Fähigkeit, H_2O_2 zu zers., nicht dem unl. Casein, sondern einem Gemisch von physiologischer und bakterieller Katalase zuzuschreiben. Die bakterielle Katalase wird von den in jeder Milch, welche einige Augenblicke an der Luft gestanden hat, enthaltenen Milchsäuremikroben ausgeschieden. Der Beweis für die Ggw. einer physiologischen Katalase läßt sich dadurch erbringen, daß man 40 ccm frisch gemolkene Milch und 10 ccm H_2O_2 in einem Ureometer mehrfach schüttelt; nach 20 Minuten ist eine Entw. bis zu 1,2 ccm O zu bemerken. Trägt man in sterilisierte Milch, welche H_2O_2 nicht mehr zers., Milchsäuremikroben ein, so beobachtet man, daß die Milch gerinnt und H_2O_2 katalytisch zersetzt, ein Beweis für die Existenz einer bakteriellen Katalase. Die Wirksamkeit der letzteren hängt von der Rasse des eingesäten Milchsäurebacillus ab; besonders wirksam sind die auf sterilisiertem Lactoserum gezüchteten Mikroben.

Die von BORDAS und TOUPLAIN beobachteten katalytischen Eigenschaften der gekochten Milch finden dadurch ihre Erklärung, daß diese Milch an der Luft von neuem Milchsäuremikroben aufgenommen hatte; die katalytische Wrkg. wurde hier also ausschließlich durch die bakterielle Katalase hervorgerufen. — Der unter diesen Bedingungen entwickelte O ist übrigens auf das p-Phenylendiamin ohne Wrkg. Oxydierend wirkt nur derjenige O, welcher von der ohne sichtbare O-Entw. vor sich gehenden Zers. des H_2O_2 durch die Oxydasen, z. B. durch die Anaeroxydase, stammt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150.** 119—21. [10/1.*].) DÜSTERBEHN.

A. Zoffmann, *Vegetabilische Margarine und Kunstbutter.* Vf. bespricht kurz die Geschichte der Margarine, die, 1866 von MAURICE MORIER erfunden, zuerst fabrikmäßig von AUGUST PELLERIN in Paris Anfang der 70er Jahre dargestellt

wurde. Die Anforderungen an die Margarine, bezw. Kunstbutter sind heute sehr hohe. Vf. empfiehlt bei der Beurteilung von Margarine, ehe man kostet, Hals und Mundhöhle mit gekochtem, abgekühltem W. auszuspülen, wobei man zweckmäßig 1% Borsäure (einen Teelöffel voll zu einer halben Flasche zu je 375 g gekochtes W.) zusetzt. Für jede Marke, die man beurteilt, muß man eine neue Ausspülung des Mundes vornehmen. Die beste Temp. für die Prüfung von Margarine, Naturbutter, Milch, Säure u. Buttermilch liegt zwischen 4—10°. Milch, Säure u. Buttermilch kostet man am besten in einem Glase (einen Dessertlöffel = 10 g). Die Margarine u. Naturbutter entnimmt man dem Probestecher mittels eines Bein- oder Hornlöffels (einen halben Teelöffel). Die Margarine ist sogleich nach dem Kirnen, nie unmittelbar vor der Verpackung zu beurteilen. Am besten kann man vormittags kurz nach der Einnahme des ersten Frühstückes schmecken und riechen. Nach dem Schmecken von Margarine, Säure und Buttermilch prüft man einen Tropfen, von Margarine die einem Stecknadelkopf entsprechende Menge, u. Mk. mit einer Jod-Jodkaliumlösung. Man muß dann zahlreiche Milchsäurebakterien, hauptsächlich mit zwei Gliedern (Diplokokken) finden; viergliedrige können noch angehen; was darüber geht, zeigt aber Übersäuerung an. Vor allem müssen die ellipsoiden Hefenzellen, die kugelförmigen Knopfzellen der Schimmelpilze, sowie andere Formen von Bakterien fehlen. Besonders die bei der Fabrikation verwandte Buttermilch muß möglichst frisch und fehlerfrei sein; deshalb ist sie sofort auf 2—3° abzukühlen. Vf. bespricht noch die Herstellung von Kunstbutter im Haushalt durch Behandlung von geschmolzenem Palmin oder Nucoline mit Buttermilch unter Zusatz von etwas Naturbutter. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 17. 45—46. März. Kopenhagen.) ROTH-Cöthen.

Joseph Samuel Hepburn, *Eine kritische Studie über die natürlichen Veränderungen, denen Fette und Öle unterliegen.* Überblick über die verschiedenen Unterss. über die natürlichen Veränderungen von Fetten u. Ölen und über die Folgerungen, zu denen die verschiedenen Vff. auf Grund der dabei gewonnenen Ergebnisse hinsichtlich der Ursachen dieser Veränderungen gelangt sind. Als solche Ursachen wurden erkannt: 1. Organismen und die von ihnen abgesonderten Enzyme. 2. Enzyme in tierischen und pflanzlichen Geweben; 3. Atmosphärilien; 4. Licht; 5. Hitze und Kälte; 6. Ranzigkeit und Säuerung. Von Organismen, für die sich N-haltige Nährstoffe stets in den Fetten vorfinden, kommen in Frage Bakterien (stets Aerobier u. fast stets verflüssigende), Schimmelpilze u. Hefen. Erstere spalten die Glyceride, wodurch Erhöhung des Säuregrades eintritt, teils aber verbrauchen sie die freien SS. geringeren Mol.-Gew. unter Erhöhung der Jodzahl und wahrscheinlich der HEHNERschen Zahl u. unter Erniedrigung der VZ. u. der REICHERT-MEISZLschen Zahl, teils verbrauchen sie hoch u. niedrig molekulare SS. Schimmelpilze verursachen in der Regel Hydrolyse unter Verbrauch der entstandenen flüchtigen SS., somit Erhöhung des Säuregrades, der Jodzahl und wahrscheinlich der HEHNERschen Zahl und Erniedrigung der VZ. u. der REICHERT-MEISZLschen Zahl. Einige Hefen verursachen Hydrolyse, andere, ebenso wie einige Schimmelpilze greifen die Fette unter B. äth. riechender Stoffe an. Von den Gewebsenzymen ist die Lipase, auch Steapsin genannt, das wichtigste, in der Natur weit verbreitet. Von den Atmosphärilien verursacht CO_2 talgigen Geschmack und Vermehrung des Säuregrades, Feuchtigkeit hydrolysiert die Fette besonders unter Mitwrkg. von Lipase, Wärme oder Licht. Sauerstoff vermehrt D., F., Refraktion, Säuregrad, VZ., zuweilen auch die REICHERT-MEISZLsche Zahl, vermindert die Verbrennungswärme, Jodzahl u. HEHNERsche Zahl; es entstehen SS. geringen C-Gehaltes, Oxysäuren u. Lactone; Aldehyde u. Ozon werden häufig in solchen Fetten angetroffen. Licht u. Wärme verursachen stereochemische u. rein chemische Veränderungen,

sowie Polymerisation; sie beschleunigen die Wrkg. des O und tragen somit zur Erniedrigung der Jodzahl bei. Kälte kann verzögernd auf die genannten Ursachen einwirken, ihren Einfluß aber nicht aufheben. Säuerung hängt mit der Hydrolyse der Glyceride zusammen, die Ranzigkeit mit dem V. von Aldehyden oder Geruchsstoffen, zu beiden führen in letzter Linie sämtliche der für die Veränderungen der Fette und Öle als ursächlich erkannten Einww. (Journ. Franklin Inst. **168**. 365—84. November. 421—56. Dezember 1909; **169**. 23—54. Januar 1910. [10/6. 1909*.] Food Research Lab. Bureau of Chemistry, U. S. Dep. of Agriculture.) RÜHLE.

Wellenstein, *Weine des Jahrganges 1908 aus dem Gebiete der Mosel.* Analysen von 24 naturreinen Weinen geringerer oder mittlerer Lage. Die meisten der Proben besitzen noch ganz beträchtliche Säuremengen; es ist möglich, daß das Schwefeln der Fässer oder niedrige Temp. bei der Lagerung des Jungweines den Säureabbau mehr oder weniger verhindert haben. Das Verhältnis von Mineralstoffen zu Extrakt liegt nahe bei 1 : 10, es wird nur einmal überschritten. Das Alkohol-Glycerinverhältnis liegt innerhalb der Grenzen 100 : 7 bis 100 : 14, bewegt sich aber, wie immer bei Moselwein, nahe der untersten Grenze. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**. 83—85. 15/1. 1910. [16/12. 1909.] Trier. Nahrungsmittel-Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

A. C. Chauvin, *Einwirkung des Wasserstoffperoxyds auf die verschiedenen Spirituosen* (Vgl. Moniteur scient. [4] **23**. II. 567; C. **1909**. II. 1269.) Es wurde zunächst die Einw. des H_2O_2 auf reinen *Alkohol* u. auf Mischungen davon mit Acetaldehyd, Furfurol, Essigäther u. Isobutylalkohol untersucht. Die dabei erhaltenen Resultate lassen sich in bezug auf die Wrkg. des H_2O_2 auf den A. in folgende Sätze zusammenfassen: 1. Der Säuregrad ändert sich fast nicht. 2. Der Aldehydgehalt vermehrt sich. 3. Das Furfurol verschwindet. 4. Die Ester nehmen wesentlich zu. 5. Die höheren Alkohole vermindern sich.

Einwirkung von H_2O_2 auf einen Branntwein des Handels während 30 Tagen. Es läßt sich hierbei nur eine ganz unregelmäßige Einw. des H_2O_2 feststellen. Einwirkung von H_2O_2 auf einen echten Branntwein während 10 und 30 Tagen. Der Branntwein stammte von GARD. Nach 10 Tagen: Eine Verminderung trat ein an A., Extrakt, Furfurol u. höheren Alkohole, eine Vermehrung an SS., Aldehyden, Estern u. Grade Savalle. Nach 30 Tagen: Eine Verminderung trat ein an A., Extrakt und Furfurol, eine Vermehrung an SS. (mit darauffolgender Verminderung), Aldehyden u. Estern (zeigen aber auch bisweilen eine Verminderung), höheren Alkohole. Wegen der Einzelheiten ist das Original zu vergleichen. (Moniteur scient. [4] **24**. I. 12—21. Januar.) HEIDUSCHKA.

A. Heiduschka und **E. Scheller**, *Über die Veränderung der Eierteigwaren bei längerer Aufbewahrung.* Vff. bestimmten bei 3 selbst hergestellten und 9 in technischen Betrieben angefertigten Eiernudeln den Gehalt an Lecithinphosphorsäure nach der JUCKENACKschen Methode 1. kurz nach der Herst., 2. nach 5 u. 3. nach 13 Monaten. Aufbewahrt wurden die Proben alle in derselben Weise in Glasstopfengläsern in unzerkleinertem Zustande. Die gefundenen Resultate zeigen folgendes: Alle untersuchten Nudeln haben durch das Aufbewahren einen Verlust an alkohollöslicher Phosphorsäure erlitten. Doch zeigte sich hierbei in ähnlicher Weise wie bei den Verss. BEYTHIENS und ATENSTÄDTS (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 681; C. **1907**. II. 349), daß die Eierteigwaren mit 38—53 mg P_2O_5 (Lecithinphosphorsäure) einen unwesentlichen, für die Praxis kaum in Betracht kommenden Verlust aufzuweisen haben. Bei *Nudeln* mit 57—88 mg P_2O_5 betrug der Verlust durchschnittlich eine Menge, die ungefähr $^1/_4$ Ei für 1 Pfund

Mehl entspricht. Ein ganz erheblicher Rückgang, bis zu 35,79%, ist bei der Ware mit hohem Eigehalt eingetreten. Einen großen Einfluß scheint der Wassergehalt (vgl. POPP, Ztschr. f. öffentl. Ch. **14**. 453; C. **1909**. I. 207) auf die Haltbarkeit auszuüben, die Proben mit dem größten Wassergehalt zeigen auch die relativ größte Abnahme an alkohollöslicher Phosphorsäure. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **16**. 22—24. 30/1. München. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) HEIDUSCHKA.

M. Betting, *Beitrag zur Kenntnis der Tabaksgärung.* Durch Abkühlung der aus gärenden Tabakshaufen sich entwickelnden Dämpfe wurden ca. 50 g einer farblosen, stark alkal. reagierenden Fl. vom Kp. 96,5° u. der $D.^{27,5}$ 0,998 erhalten, in welcher sich NH_3, Nicotin, Äthylalkohol u. Aceton nachweisen ließen. (Mededeelingen van het Algemeen-Proefstation op Java te Salatiga [2] Nr. 20. 2 Seiten. Sep. v. Vf.) HENLE.

M. Betting, *Über Oxydase und Peroxydase im Tabak.* Durch Zerschneiden der Hauptnerven von Tabaksblättern, Trocknen der Stücke bei 40°, Verreiben, Sieben u. gründliches Mischen wurde ein homogenes Pulver erhalten, mit welchem eine Reihe von Verss. betreffend die Ggw. von Oxydase und Peroxydase angestellt wurden, und zwar wurden abgewogene Mengen des Pulvers mit einer bestimmten Menge W. eine bestimmte Zeit hindurch maceriert, filtriert u. das Filtrat in Ggw. und bei Abwesenheit von H_2O_2 mit Guajactinktur versetzt. War das Pulver nur ganz kurze Zeit (1 Minute) mit W. maceriert worden, so fiel die Oxydaserk. mit Guajac positiv aus; hatte die Maceration längere Zeit gedauert, so fiel die Oxydaserk. negativ, aber die Peroxydaserk. positiv aus, indem bei Zusatz von H_2O_2 die Guajactinktur gebläut wurde. Die Oxydaserk. ließ sich wieder ins Leben zurückrufen dadurch, daß man der Lsg. aus frischen Tabaksblättern isoliertes Chromogen zusetzte. Weitere Verss. ergaben, daß die Peroxydase bei 90° zerstört wird, daß das Tabakschromogen eine wesentliche Rolle beim Zustandekommen einer Oxydation spielt, daß die Peroxydase für H_2O_2 empfindlicher ist als für das Chromogen, und daß eine Oxydase im Tabak wahrscheinlich gar nicht existiert, denn die sogen. Oxydaserk. fiel noch bei relativ hoher Temp., nämlich bei 87°, positiv aus. Ein Überschuß von Tabakschromogen hob die Wrkg. der Peroxydase wieder auf; man kann also von einer peroxydatisch regulatorischen Wrkg. des Tabakschromogens sprechen. (Mededeelingen van het Algemeen-Proefstation op Java te Salatiga [2] Nr. 27. 12 Seiten. Sep. v. Vf.) HENLE.

Pharmazeutische Chemie.

J. Herzog, *Über die Extraktion unter Druck.* Auf die Ausführungen KROEBERS (S. 855) erwidert Vf. folgendes: Die von ihm angestellten Verss. wurden nach einem gänzlich anderen Verf. ausgeführt, als KROEBER benutzt hat. Die Richtigkeit der Ergebnisse KROEBERS schließt daher die des Vfs. nicht aus. Außerdem hat Vf. die eventuelle Tauglichkeit des abgeänderten Verf., nach dem KROEBER arbeitete, ausdrücklich früher (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **1906**. 273) schon hervorgehoben. (Pharm. Zentralhalle **51**. 83—85. 3/2. Berlin.) HEIDUSCHKA.

K. Dieterich, *Extraktion unter Druck.* (Vgl. KROEBER, S. 855.) Vf. steht auf dem Standpunkt, daß es für die Praxis richtiger und sachgemäßer ist, dem Druck beim Pressen und Trennen der Extraktlsgg. vom Preßgut größere Aufmerksamkeit zuzuwenden, als dem Lösen der extrahierbaren Stoffe unter Druck, welch letzteres theoretisch gewiß interessante Gesichtspunkte ergibt, aber für die Praxis

und das Endergebnis nicht einwandfrei ist. Schließlich ist die Aufgabe, den Druck beim Pressen zu erhöhen und zu begrenzen, in der Ausführung viel leichter zu lösen, als das Extrahieren unter Druck. (Pharm. Zentralhalle **51**. 85—86. 3/2. Helfenberg.) HEIDUSCHKA.

Erw. Richter, *Geheimmittel der Frau D. Bock, Berlin-Schöneberg.* Untersucht wurden folgende Mittel: Tonotabletten, 50 Stück überzuckerte, mit Eosin rot gefärbte Pillen, erwiesen sich als BLAUDsche Pillen mit 0,0474 g Fe pro Pille. BOCKS Frauentee ist ein Gemisch aus 15 g Sandelholz, 30 g Sennesblättern, 30 g Fenchel und 5 g Anis. — Mutterhilfe erwies sich als ein mit verd. A. hergestellter Auszug von indifferenten Pflanzenteilen, dem wohlriechende äth. Öle zugesetzt waren. — Bokolin, ein Nährpräparat, besteht aus 2% Hämoglobin, 8,15% W., 7,28% anorganischen Bestandteilen (Asche), 1,12% Fett, 45,19% Gesamteiweiß und ca. 36,26% Milchzucker. — Hämorrhoidensalbe ist eine etwas wasserhaltige Wachssalbe mit 14% Tannin. — Boktoltabletten sind im Mittel 1,1054 g schwere Tabletten, die zu ca. 70% aus Alaun bestehen, etwas Tannin enthalten und mit Vanillin parfümiert sind. (Apoth.-Ztg. **25**. 77—78. 2/2. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

David Hooper, *Silajit und Klipzweet.* Eine Substanz von demselben Charakter wie Klipzweet ist der in Britisch-Indien (Himalaja) vorkommende Silajit (Felsschweiß). Weißer Silajit ist mehr oder weniger reines Aluminiumsulfat. Schwarzer Silajit kommt als dunkelbraune oder schwarze Kuchen in den Handel. Er ist von teigiger Beschaffenheit, schmeckt bitter und salzig und riecht lederartig. In W. löst sich Silajit größtenteils, A. und Ä. nehmen wenig davon auf. Die wss. Lsg. besitzt alkal. Rk. Er enthält etwas Fett, eine organische S., vegetabilische Bruchstücke und Sand. Bei ca. 12 Proben betrug der Aschegehalt 30—60%. Die Asche bestand hauptsächlich aus kohlensauren Alkalien. Die Ggw. von H_3PO_4 (über 5%) und N und der starke Geruch deuten auf einen tierischen Ursprung hin. Der wirksame Stoff ist eine rahmartige M., die sich beim Lösen von schwarzem Silajit in h. W. an der Oberfläche abscheidet. Sahnfarbene Proben sind zweifellos tierischer Herkunft. Sie enthalten 54—64% Harnstoff. Silajit kommt auch noch unter folgenden Namen vor: khatmolt, mashanachurro, maulai und mumiai. (Pharmaceutical Journ. [4] **30**. 24. 8/1.) HEIDUSCHKA.

F. Marino-Zuco und **Jole Tonolli**, *Über das aus Schiefergestein italienischer Herkunft erhaltene Ichthyol.* Das in Toskana in großen Mengen vorkommende Schiefergestein wurde, grobgepulvert, in einer eisernen Retorte der Trockendest. unterworfen, wobei etwa 8% eines dunkelbraunen *Öles* erhalten wurden, das weiter fraktioniert wurde, wobei die Fraktion, Kp. 100—255°, aufgefangen wurde. Das getrocknete Öl enthielt im Mittel 69,56% C, 8,73% H, 2,27% N, 7,79% S und 11,65% O. Die aus dem Öl nach RUDOLF SCHRÖTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 3. 375) bereitete *Sulfoichthyolsäure* ist eine dunkelbraune, weiche, viscose M., l. in W., unl. in Salzlsgg., aus der wss. Lsg. durch eine gesättigte NaCl-Lsg. vollständig ausfällbar. 10 g Öl gaben mit konz. reiner H_2SO_4, D. 1,84, 12 g Ichthyolsulfosäure. Aus dieser wurde das Ammoniumsulfoichthyolat bereitet, das in seinen Eigenschaften vollkommen dem bekannten deutschen Präparat entsprach. In dieser Beziehung verweisen Vff. auf die von R. THAL (Apoth.-Ztg. **21**. 431; C. **1906**. II. 351) gegebene Zusammenstellung deutscher Ichthyolpräparate hin. Das italienische Ammoniumsulfoichthyolat enthielt 1,34 Ammoniak, 13,05 Gesamtschwefel, davon 2,52 sulfonisch und 10,53 sulfidisch gebunden; das Verhältnis des sulfonisch zum sulfidisch gebundenen Schwefel war 1 : 4,17. Der Anteil des sulfidisch gebundenen Schwefels

ist verhältnismäßig hoch, und gerade dieser Anteil ist für die Bewertung und Beurteilung eines Ichthyols von entscheidender Bedeutung. (Gazz. chim. ital. **39**. II. 575—79. 14/1. 1910. [Juni 1909.] Genua. Chem.-pharmazeut. Inst.) ROTH-Cöthen.

Agrikulturchemie.

A. Müntz, *Das Mitführen von Schlamm aus dem Boden durch das Wasser der Seine.* Um sich eine Vorstellung von der Rückwirkung zu machen, welche das Fortführen der feinen Teilchen der Ackererde durch das Hochwasser der Seine auf die Fruchtbarkeit des Bodens ausüben könnte, hat Vf. die Menge Schlamm bestimmt, welche vom 25.—29. Januar im Seinewasser enthalten war, u. gefunden, daß dieselbe von 134 g pro cbm auf 55 g mit dem Ansteigen des Flusses fiel. In den 20 Hochwassertagen dürfte so viel Schlamm dem Boden entführt worden sein, als in etwa 500—600 ha Ackererde enthalten ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 257—58. [31/1.*].) DÜSTERBEHN.

A. Krainsky, *Über die Stickstoffanreicherung des Bodens.* Der Boden wird durch die Tätigkeit der N-sammelnden Mikroorganismen (Azotobakter chroococcum) N-reicher; bei den Verss. hat sich im Boden ein ziemlich ökonomischer Verbrauch des organischen Materials während der N-Assimilation gezeigt. Flüssige Kulturen des Azotobakters verbrauchen 100—200 Einheiten Zucker auf eine Einheit gebundenen N. In Sandkulturen entwickelt sich das Azotobakter sehr üppig, dank der ideellen Lüftungsbedingungen, wobei ziemlich große Mengen N assimiliert und etwa 11—30 Einheiten C auf eine Einheit gebundener N verbraucht werden. Die große Ökonomie im Verbrauche des organischen Materiales des Bodens durch die N-Sammler ist durch ihre Symbiose mit den autotrophen Organismen zu erklären, welche im Dunkeln organische Verbb. bilden durch die Zerlegung von CO_2 unter O-Ausscheidung. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **26**. 231—35. 3/2. 1910. [21/10. 1909.] Kiew. Landw. Lab. d. Univ. St. Wladimir.) PROSKAUER.

Karl Meyer, *Über den Einfluß verschieden hohen Wassergehaltes des Bodens in den einzelnen Vegetationsstadien bei verschiedener N-Düngung auf die Entwicklung des Göttinger begrannten Square-head-Winterweizens.* Bei den vorliegenden Topfverss. wurde bei gleichbleibender K_2O- und P_2O_5-Gabe teils mit wenig, teils mit der dreifachen Menge *Stickstoff* gedüngt und außerdem der Wassergehalt derart reguliert, daß die eine Reihe zuerst trocken (45 % der Wasserkapazität), dann feucht (75 %), die 2. Reihe zuerst feucht, dann trocken gehalten wurde, und der Wechsel des Wassergehaltes zu je 20 Tage auseinander liegenden Zeitpunkten eintrat. Die hauptsächlichsten Ergebnisse sind: Die Pflanzen verbrauchen um so mehr W., je feuchter der Boden ist. Reichliche Düngung wirkt auf den Wasserverbrauch ersparend, während die Pflanze bei Nährstoffmangel Luxuskonsumtion an W. treiben muß. Der Gesamtertrag wurde auch hier mit steigendem Gehalt des Bodens an W. bei hinreichender Düngung erhöht, besonders vermehrt eine größere Wassergabe zur Zeit des Schossens die Ernte bedeutend, vor allem, wenn es nicht an Nährstoffen fehlt. Der Korn-, sowie der Strohertrag wird durch Vermehrung der Feuchtigkeit erhöht, durch Verminderung während der Vegetation herabgesetzt. Der Kornanteil wird durch vermehrte Wassergabe in der Hauptsache nur dann herabgesetzt, wenn es an Nährstoffen mangelt. Ferner wurde der Einfluß der erwähnten Vegetationsfaktoren auf die Bestockung, die Wurzelbildung, die Halm-, Ähren- und Grannenausbildung studiert. Einzelheiten s. Original. (Journ. f. Landw. **57**. 351—84. 1/2. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.) MACH.

Gunner Jörgensen, *Die Bedeutung der Laboratoriumsuntersuchungen für die Beurteilung der Gesundheitsschädlichkeit der Rapskuchen.* Der Vf. will in seiner früheren Abhandlung (Land. Vers.-Stat. **52**. 272; C. **99**. II. 781) den Ausdruck „flüchtige Senföle" durch „scharf riechende Senföle" ersetzt wissen. Dann polemisiert er gegen E. H. STEIN, der in seiner Dissertation (1907) „Über die chemische Natur u. die Giftigkeit des aus Raps u. verwandten Cruciferen entwickelten Senföls" gefolgert hat, daß das aus den indischen Kuchen entwickelte Senföl für die mitunter beobachtete giftige Wrkg. nicht verantwortlich gemacht werden kann, sondern daß letztere Ptomainen zugeschrieben werden muß. Demgegenüber bleibt der Vf., gestützt durch B. BANG, darauf bestehen, daß die aus Rapskuchen entwickelten Senföle bisweilen eine giftige Wrkg. ausüben. — Die früher ausgesprochene Annahme, daß die Rübsensamen ein Senföl mit wenig N entwickeln, ist kaum stichhaltig; der Gehalt indischer Samen an Senföl betrug 0,31—0,55%, der des N im Thiosinamin von 16,55 bis 21,38%. Quantitative Bestst. an 111 Rapskuchen des Handels bestätigen die früheren Ergebnisse. Bemerkenswert ist, daß 6 von diesen bei der Verfütterung Krankheitsfälle veranlaßt haben und alle diese enthielten bedeutende Mengen von Brassica juncea-Samen. — Thymol übt eine deutlich konservierende Wrkg. gegenüber dem Senföl aus.

In vielen Fällen ist es möglich, auf Grundlage einer Laboratoriumsunters. ein Gutachten über die Harmlosigkeit, bzw. Giftigkeit eines Rapskuchens abzugeben. Wenn nämlich ein Rapskuchen, mit weißem Senf u. W. versetzt, in einer Stunde 0,8% Senföl entwickeln kann, u. das aus dem Senföl gebildete Thiosinamin 22,5% N enthält, wenn ferner die Hälfte des Senföls bei 17-stdg. Stehen bei 35° mit W. u. Thymol sich entwickeln läßt, dann ist von dem Gebrauch als Viehfutter abzuraten. Wenn der N-Gehalt des Thiosinamins 22% nicht erreicht, darf man den Kuchen bei Verfütterung in gewöhnlicher Weise keine gesundheitsschädliche Wrkg. beilegen, wenn auch die bei Zusatz von weißem Senf in einer Stunde entwickelte Senfölmenge sich 1% nähert; je niedriger der N-Gehalt ist, umsomehr Senföl darf man zulassen. Findet man eine beträchtliche Menge — über 0,6% — Senföl mit einem großen N-Gehalt — im Thiosinamin über 22% —, dann muß man Vorsicht bei Verwendung der Kuchen als Viehfutter anraten, besonders wenn wirksames Myrosin gegenwärtig ist. — Die Rapskuchen, deren Senföl einen ungewöhnlich hohen N-Gehalt zeigt, entwickeln einen weit stärkeren Geruch wie die anderen. Um Unregelmäßigkeiten wegen der event. Bakterienwrkg. auszuschließen, versetzt man 1 g des Rapskuchens mit W. u. ein wenig weißen Senf und beobachtet den Geruch nach einstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temp. in einem dicht verschlossenen Glase; die gesundheitsgefährlichen Kuchen riechen durchdringend stark nach Senföl, der größte Teil der gewöhnlichen Rapskuchen dagegen riecht kaum merkbar oder jedenfalls nicht besonders stark. (Landw. Vers.-Stat. **72**. 1—14. 28/1. V. STEINS Lab. Kopenhagen.) BLOCH.

René Sarcin, *Konservierung von Zuckerfabriks- und Brennereischnitzeln.* Bericht über die Konservierung von Schnitzeln mittels des Fermentes Lacto-Pülpe zwecks Verwendung derselben als *Viehfutter* und Vermeidung der Fäulnisgerüche, die sich aus den in Gruben eingemieteten Schnitzeln entwickeln. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1910**. 105—7. Februar 1910. [28/11. 1909.].) FRANZ.

Mineralogische und geologische Chemie.

Federico Millosevich, *Eine Varietät von kobalthaltigem Calcit von Capo Calamita auf der Insel Elba.* Eine als Erythrin bezeichnete rosafarbige Probe aus dem

mineralogischen Museum von Florenz, die von Francesche al Mare bei Capo Calamita stammte, D. 2,75, enthielt in %: 54,41 CaO, 1,27 CoO, 0,15 FeO, 0,27 MgO, Spuren MnO und 43,55 CO_2, bestand demnach aus 97,16 $CaCO_3$, 2,02 $CoCO_3$, 0,24 $FeCO_3$ und 0,56 $MgCO_3$. Es handelt sich also um eine Varietät von kobalthaltigem Calcit, die vielleicht als *Kobaltocalcit* zu bezeichnen wäre. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **19**. I. 91—92. 16/1.) ROTH-Cöthen.

L. Duparc, R. Sabot und **M. Wunder**, *Über einige Minerale der Pegmatite von Madagaskar. Spessartin* von Tsilaisina ist durchsichtig oder durchscheinend, honiggelb bis bräunlich, besitzt D. 4,0586, Zus. 1. — *Turmalin* von Antsongombato ist sehr verschieden gefärbt, am schönsten ist ein *Rubellit*, der 5—8 cm große Krystalle bildet, häufig zonaren Aufbau aufweist und D. 3,0483 besitzt (die optischen Eigenschaften siehe im Original). — *Cordierit* tritt bei Ibity in mehr oder minder glimmerreichen Quarziten auf, ist voll von Einschlüssen, besitzt D. 2,5933, starken Polychroismus (lichtblau — dunkelblauviolett — fast farblos) u. Zus. 2.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Glühverl.	Summe
1.	35,76	0,10	21,06	1,78	—	39,40	1,23	0,46	—	99,79
2.	49,05	—	33,08	0,83	4,38	—	—	11,04	1,64	100,02.

(Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **29**. 62—71. 15/1. Genf.) ETZOLD.

H. Ungemach, *Über den Datolith von Sainte-Marie.* Ausführliche krystallographische Beschreibung der verschiedenen Krystalltypen mit Anführung mehrerer neuer Flächen. (Bull. Soc. franç. Minéral. **32**. 397—408. Dez. 1909.) ETZOLD.

Horace H. Poole, *Über die Geschwindigkeit der Wärmeentwicklung von Pechblende.* Eine bestimmte Menge Pechblende wurde in einem sphärischen DEWARschen Gefäß in zerstoßenes Eis gestellt. Die Oberfläche der Pechblende und das Eis waren durch ein Thermoelement verbunden. Zu Anfang des Vers. herrschte im Innern Zimmertemp. Die Temp. sank also allmählich und hätte den Wert 0° erreicht, wenn die Pechblende nicht dauernd Wärme entwickelt hätte. Da dies der Fall war, stellte sich eine stationäre Temp. ein, bei der Wärmeentw. und -abgabe sich das Gleichgewicht hielten. Um die Geschwindigkeit der Wärmeabgabe zu bestimmen, wurde das Calorimeter mit W. gefüllt und der Vers. ebenso ausgeführt. Es ergab sich, daß die Abkühlung dem NEWTONschen Gesetz folgte. Die Verss. mit Pechblende führten zu dem Ergebnis, daß 1 g Pechblende im Mittel $6{,}1 \cdot 10^{-5}$ cal. pro Stunde entwickelt. Diese Zahl erscheint bemerkenswert hoch, da man aus der *Radium*menge, die mit dem *Uran*gehalt der Pechblende im Gleichgewicht steht, nur eine Wärmeentw. von $4{,}4 \cdot 10^{-5}$ cal. erwarten dürfte. (Philos. Magazine [6] **19**. 314—26. Februar 1910. [Oktober 1909.] Physical Lab. Trinity College. Dublin.) SACKUR.

R. J. Strutt, *Die Anhäufung von Helium in geologischen Zeiten.* II. (Vgl. I., Proc. Royal Soc. London. Serie A. **81**. 272; C. **1909**. I. 211.) 1 g Thoroxyd in einem Mineral entspricht, in der Produktion von *Helium*, 0,203 g U_3O_8. Der Vf. versteht unter der „gesamten Äquivalentmenge Uranoxyd, U_3O_8," die Menge U_3O_8 + die 0,203-fache Menge ThO_2, die in einer Substanz anwesend ist. Es werden die Werte für das „Heliumverhältnis" (He, in ccm pro g gesamtes äquivalentes Uranoxyd) für eine Anzahl von Mineralien angegeben. Der Faktor, mit dem man diese Zahl multiplizieren muß, um das Alter des Minerals in Jahren zu bekommen, ist 11 Millionen (nach RUTHERFORD). Die Best. des He-Verhältnisses führte zu folgenden Zahlen: *Sphärosiderit* 0,76, *Hämatit* 0,87, bezw. 2,8, *Eisenspat* 1,5, bezw. 0,94, *Limonit* 13,3, *Hämatit* (DEVON) 13,2. — Für die *Eocän*periode er-

gibt sich aus obigen Zahlen ein Alter von 30 Millionen Jahren. — Der Vf. hat ferner die Heliummenge bestimmt, die sämtliche Glieder der U- und Th-Reihe erzeugen. Der gefundene Wert, $10{,}4 \times 10^{-8}$ ccm pro g U_3O_8 im Jahr, stimmt der Größenordnung nach überein mit der von RUTHERFORD indirekt ermittelten Zahl, $9{,}13 \times 10^{-8}$ ccm pro g Uranoxyd. — Weitere Verss. hatten die Heliumerzeugung aus *Thorianit* zum Gegenstand. Der untersuchte Thorianit (400 g) enthielt anfangs 9 ccm He pro Gramm. Der jährlich produzierte He-Betrag beträgt pro Gramm weniger als $3{,}7 \times 10^{-8}$ ccm. Daraus folgt, daß die Ansammlung des He in dem Mineral seit mindestens 240 Millionen Jahren stattgefunden hat. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **83**. 96—99. 10/12. [4/11.*] 1909. South Kensington. Imp. Coll. of Science.) BUGGE.

H. E. Boeke, *Eine einfache graphische Anwendungsmethode der Zahlenergebnisse bei Van't Hoffs Untersuchungen „zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen"*. (Vgl. BOEKE, Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1908**. 439; C. **1908**. I. 1990; Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1705; C. **1908**. II. 723; Ztschr. f. Krystallogr. **45**. 346; C. **1908**. II. 1464.) Bei der Darstellungsmethode von JÄNECKE (Ztschr. f. anorg. Ch. **51**. 132; **52**. 358; **53**. 319; C. **1907**. I. 82. 1087; II. 119; vgl. auch Kali **1**. 206 [1907]; Ztschr. f. anorg. Ch. **54**. 319; C. **1907**. II. 770) erscheinen die Existenzfelder und die Krystallisationsbahnen verzerrt. Vf. vermeidet dies, indem er die VAN'T HOFFschen Zahlenergebnisse (für 25 u. 83° berechnet) in ein Dreieck (Koordinaten parallel den Kanten) so einträgt, daß Att. K_2 + Att. Mg + Att. SO_4 = 100. Eine direkte quantitative graphische Darst. des Gehaltes an W., Na, Cl, Ca ist nicht notwendig. Dagegen wird die Form, in der das Ca-Salz als Bodenkörper vorhanden ist, durch das Verhältnis von K, Mg, SO_4 bestimmt, und daher ist die Verteilung der Ca-haltigen Bodenkörper in die für K, Mg, SO_4 gültige Zeichnung ebenfalls einzutragen. Interessenten müssen auf das Original und seine Tabellen und Diagramme verwiesen werden. (Ztschr. f. Krystallogr. **47**. 273—83. 22/2. 1910. [5/11. 1909.] Leipzig.) GROSCHUFF.

J. M. Van Bemmelen, *Die verschiedenen Arten der Verwitterung von Silicatgesteinen in der Erdkruste.* Zusammenhängende Darst. und Besprechung der über diesen Gegenstand bekannten Tatsachen. (Chemisch Weekblad **6**. 947—78. 27/11. 1909.) HENLE.

St. J. Thugutt, *Über den Eisenglanz als Zersetzungsprodukt der Feldspäte.* Vf. macht darauf aufmerksam, daß die allgemeine Meinung, Eisenoxyd als Oxydationsprod. ursprünglich vorhandenen oder von außen hinzugekommenen Eisenoxydules erteile in Zers. begriffenen Feldspäten die rote Färbung, analytisch nicht belegt ist. ROTH hat (Allg. u. chem. Geologie I. 141) bereits zugegeben, bisweilen möge auch das primär im Feldspat (oft als Eisenglanz) vorhandene Eisenoxyd ausgeschieden werden. Vf. selbst hat auf experimentellem Wege feststellen können (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband **9**. 586. 594), daß die den Feldspäten, dem Eläolith, dem Kaolin und verwandten Mineralien gemeinsame Ferrat- und Aluminatgruppe unter dem Einfluß schwacher alkal. Lsgg. sehr leicht sich abspalten läßt. Gleichzeitig zerfällt $R_2Fe_2O_4$ in rotes, unl. Eisenoxyd und in R_2O, das als Hydrat in Lsg. geht.

$$\text{I.}\quad 2R_2Al_2Si_3O_{10}\cdot R_2(Al,Fe)_2O_4\cdot 12SiO_2\ (\text{Alkalifeldspat}) + 9H_2O = 12SiO_2 + 6ROH + 2H_2Al_2Si_3O_{10}\cdot H_2(Al,Fe)_2O_4\cdot 3H_2O\ (\text{Kaolin}),$$

$$\text{II.}\quad 2H_2Al_2Si_3O_{10}\cdot H_2(Al,Fe)_2O_4\cdot 3H_2O + 6NaOH = 2(Na_2Al_2Si_3O_{10}\cdot 2H_2O)\ (\text{Natrolith}) + \left\{\begin{matrix} Na_2Al_2O_4 \\ [+\ Fe_2O_3] \end{matrix}\right. + 5H_2O.$$

Diese Prozesse spielen sich bei relativ niedrigen Tempp. ab. Das Fe_2O_3 erweist sich als schwächere S. im Vergleich zu Al_2O_3, es scheidet sich deshalb gleich am Anfang der Rk. ab, lange bevor alles $R_2Al_2O_4$ abgespalten ist. Bei hohen Tempp. ist dagegen Fe_2O_3 stärker als Al_2O_3. Läßt man eine Schmelze von der Zus. des Orthoklases krystallisieren, so sammelt sich alles Fe_2O_3 gleich in ersten Krystallisationsprodd. auf. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1910**. 65—68. 1/2.) ETZOLD.

Richard Lang, *Über eine Einteilung nichtmetamorpher Sedimente in Tiefenzonen nach der Ausbildung ihrer Fe- und Al-Mineralien.* Die kaolinitführenden Werksteine des schwäbischen Stubensandsteines bestanden ursprünglich wesentlich nur aus Quarz und Feldspat. Der Feldspat wird in der Tiefe, die nur von CO_2-haltigen, aber O-freien Wässern erreicht wird, in Kaolinit, Braunspat und Quarz zersetzt, welche Bindemittel liefern (Diagenese). Nahe der Oberfläche tritt dann die mechanisch u. chemisch wirkende Verwitterung ein, deren chemische Arbeit durch O_2 wesentlich darin besteht, daß der Braunspat in Brauneisen zersetzt wird, das wiederum als Bindemittel dient. Die bei der Verwitterung gelösten Carbonate können in die Tiefe wandern u. sich daselbst anreichern (Zementation). Die durch die verschiedenen Prozesse entstehenden Zonen können durch eine undurchlässige Decke, Klima und dergl. in ihrer Mächtigkeit und gegenseitigen Abgrenzung einem ein- oder mehrfachen Wechsel unterworfen sein, wie im Original nachzulesen ist. Vf. teilt die nichtmetamorphen klastischen Sedimente nach ihrem Bindemittel in folgende Gruppen: 1. mit primärem (während der Ablagerungszeit des klastischen Anteiles ausgeschiedenem) Bindemittel; 2. mit sekundärem (während der Zeit der Diagenese ausgeschiedenem) Bindemittel; 3 mit Bindemitteln 3. und 4. Ordnung (in der Oxydationszone, bezw. in der Zone der Diagenese ausgeschieden). Nach der Tiefe u. dieser entsprechend nach der chemisch-mineralischen u. der petrographisch strukturellen Beschaffenheit lassen sich unter unserem Klima 5 Zonen unterscheiden: 1. primäre Zone; 2. Zone der Diagenese (Einw. von CO_2); 3. Zementationszone (Grenze der CO_2- u. der O_2-Zone); 4. Oxydationszone (Einw. von O_2); 5. Verwitterungszone (Einw. vorzugsweise mechanischer Kräfte). (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1910**. 69 bis 76. 1/2. Tübingen.) ETZOLD.

W. Gothan, *Untersuchungen über die Entstehung der Liassteinkohlenflöze bei Fünfkirchen (Pécs, Ungarn).* Vf. stellte an vielen Stellen das Vorhandensein von Wurzelböden im Liegenden der Flöze fest, womit deren autochthone Entstehung erwiesen ist. In den *Mugelkohlen*, jenen bis 40 cm Durchmesser erreichenden, wie Fremdkörper in den Flözen steckenden, rundlichen bis ellipsoidischen, außen oft harnischartig blanken u. nicht selten schalig gebauten Brocken reiner Kohle sieht er Gerölle, die die angeführten Eigentümlichkeiten hauptsächlich durch geringen Transport (vielleicht bloß Wellenschlag) u. durch schwachen Druck erhalten haben. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1910**. 129—43. [10/2.*].) ETZOLD.

L. Ubbelohde, *Über die mathematische Behandlung der physikochemischen Erdölgeologie.* Fortsetzung der Bemerkungen gegen RAKUSINs Theorien (vgl. S. 198). (Petroleum **5**. 207—9. 17/11. 1909. Karlsruhe.) BLOCH.

L. Ubbelohde, *Antwort auf die Mitteilung von M. Rakusin: Über die Notwendigkeit systematischer, optisch-chemischer Erdölstudien.* Bemerkungen zu RAKUSIN, vgl. S. 299. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 608—9. 26/2. [21/1.] Chem.-techn. Inst. Techn. Hochschule Karlsruhe.) BLOCH.

E. Péroux, *Über den Mineralgehalt und die chemische Analyse des Wassers des artesischen Brunnens von Maisons-Laffitte.* Das W. besaß die Temp. von 26,5°,

einen schwach alkal. Geschmack und einen faden Geruch. Der Mineralgehalt schwankt etwas, vor allem die Fe-Menge. Die Analyse wurde 6 Monate nach dem Auftreten des Brunnens ausgeführt. Das Trockenextrakt bei 180° betrug 164,40 mg, der Chloridgehalt, als NaCl, 12,87 mg pro l.

NH_3	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O
0,76	12,50	2,20	2,28	36,15	11,64	6,30 mg

Na_2O	SO_3	CO_2, gebunden	N_2O_5	HCl
22,22	7,76	41,17	0,53	8,03 mg.

Organische Substanz, als Permanganat-O, in saurer Fl.: 0,8, in alkal. Fl.: 0,7 mg, Gesamthärte: 10°, bleibende Härte: 6°, Alkalinität, als $CaCO_3$: 130 mg, gel. O: 3 mg. 1000 ccm W. enthielten 2,5 ccm O, 7 ccm CO_2 u. 18 ccm N mit Argon (?). Die Radioaktivität betrug in 10 l pro Minute 0,0377 mg (Elektroskop von CHÉVENEAU und LABORDE). Die bakteriologische Prüfung ergab nach 28 Tagen 5—17 gleichartige Kolonien und sehr bewegliche Mikrokokken. Der Gehalt an suspendierter Substanz schwankte von April bis Dezember von 1,2112—0,0155, davon 89,19% in HCl unl. — Dieses W., direkt meteorischen Ursprungs, dürfte seinen Mineralgehalt aus dem Ton des Gault erhalten haben. — Es folgt eine kurze Beschreibung des Grünsandes u. des in diesen eingelagerten Bernsteins. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 142—45. [10/1.*].) DÜSTERBEHN.

R. Lauterborn, *Bericht über die Ergebnisse der 7. biologischen Untersuchung des Oberrheins auf der Strecke Basel—Mainz (vom 21. Januar bis 4. Februar 1908.)* (Vgl. Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **32**. 35; C. **1909**. II. 746.) Die Unterss. berücksichtigen die Fauna u. Flora des Rheins auf den früher (l. c.) befahrenen Strecken u. gewähren diesmal einen Einblick, wie sich zur Winterszeit das Bild der Verunreinigung und der Selbstreinigung gestaltet. Es ergab sich eine sehr auffällige Armut an eigentlichen Planktonorganismen im strömenden Rhein u. eine sehr weitgehende Übereinstimmung der vorkommenden Arten. Diesen zufolge scheinen die den Rhein hinabtreibenden Organismen zur Winterszeit hauptsächlich aus dem Bodensee und den Schweizer Seen zu stammen. — Die festen Abwässerreste, die in den Rhein gelangen, lassen sich durchgehends auf weit beträchtlichere Strecken u. viel weniger detritiert verfolgen, als bei höheren Pegelständen. Daß auch die gel. organ. Stoffe der Abwässer ihre Wrkg. weiter ausdehnten, geht aus der sehr starken Verpilzung der Ufer und zum Teil auch der Stromsohle hervor. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **33**. 453—72. Febr.) PROSKAUER.

Marsson, *Bericht über die Ergebnisse der 7. biologischen Untersuchung des Rheins auf der Strecke Mainz bis unterhalb Koblenz vom 27. Januar bis zum 5. Februar 1908.* (Vgl. Arbb. Kais. Gesund.-Amt **32**. 59; C. **1909**. II. 746.) Auch bei dieser Fahrt kamen die früheren Rheinstrecken (l. c.) in Betracht. Die Resultate stimmten im wesentlichen mit den von LAUTERBORN (vgl. vorsteh. Referat) für den Oberrhein gefundenen überein. Bemerkenswert ist, daß in der Versuchszeit die Anreicherung des Rheins mit organ. Substanz viel mehr durch die oberhalb der Untersuchungstrecke gelegenen Holzstoffabriken, als durch die Abwässer der großen Städte bewirkt zu werden scheint. Die durch die am Rhein liegenden kleineren Städte verursachten Verunreinigungen kommen dagegen kaum in Betracht. Bei dem während der kalten Jahreszeit längere Zeit anhaltenden niedrigen Wasserstande versagte das Plankton, welches im Rheinstrome zur Zeit der Unters. nur aus einzelnen Vertretern bestand; es fehlte der biologische Faktor der selbstreinigenden Kraft des Flusses. Während der kalten Jahreszeit und der dabei

vorhandenen niedrigen Wasserstände liegen nach dieser Richtung die Verhältnisse am ungünstigsten. Im allgemeinen wird durch die direkt in den Fluß geleiteten Abwässer von mittelgroßen Städten die bakterienfressende Mikrofauna stark vermehrt, namentlich wenn die Abwässer schon einen längeren Siellauf genommen haben, während die Abläufe der landwirtschaftlichen und Holzstoffabriken fast ausschließlich zur Pilzbildung Veranlassung geben.

Die nach RENKschem Vorschlag hergestellten Filterbilder ließen an den verschiedenen Entnahmestellen keine charakteristischen Unterschiede, wie sie sich mkr. bei frischen Plankton ergaben, erkennen. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **33**. 473—99. Februar.) PROSKAUER.

Emilio Oddone, *Über systematische Temperaturmessungen an den heißen oder glühenden vulkanischen Produkten und den besten Methoden, solche anzustellen.* Die Arbeit bringt eine kritische Zusammenstellung der Methoden, hohe Tempp. zu messen, und Anwendungen auf die Vulkanologie. Am Vesuv beobachtet man einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Temp. und der Zus. der Fumarolen (reiner Wasserdampf ca. 100°, saure oder ammoniakalische Fumarolen 200—500°, Alkalihalogene 500—1000°). Die moderne Pyrometrie hat an Stelle der alten genauen, aber unhandlichen Methoden handliche eingeführt. Bei der Best. der Temp. der leuchtenden Laven müßte man mit den Strahlungspyrometern gut arbeiten können. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. II. 615—20. 19/12.* 1909.) W. A. ROTH-Greifswald.

Analytische Chemie.

W. Heubner und **Georg Wiegner**, *Über einen neuen Destillationsaufsatz zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahls Methode.* Nach vergleichenden N-Beststt. mit dem App. von WIEGNER (Journ. f. Landw. **57**. 81; C. **1909**. II. 149) und dem in Fig. 32 abgebildeten Aufsatz, der einer weiteren Erklärung nicht bedarf, hat sich

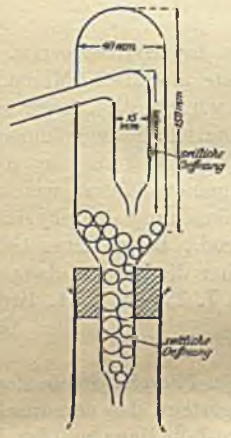


Fig. 32.

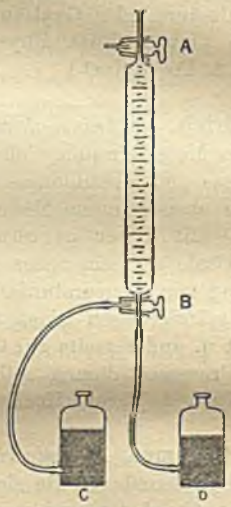


Fig. 33.

letzterer als sehr brauchbar erwiesen. Die Zeit der Dest. ist sehr kurz, und trotzdem sind die dabei übergehenden Alkalimengen geringer als bei den üblichen Aufsätzen.

Ist Zinkzusatz geboten, so empfiehlt sich ein Einführen von Glasperlen, wodurch die Destillationszeit nicht verlängert, das Überreißen aber beträchtlich begrenzt wird. (Journ. f. Landw. **57**. 385—90. 1/2. Göttingen. Pharmakol. Inst. u. Lab. f. Chemie u. Bakteriol. d. Milch am Landw. Inst. d. Univ.) MACH.

H. H. Stephenson, *Eine einfache Bürette zur Bestimmung von Kohlensäure.* Es ist eine veränderte BUNTEsche Bürette (vgl. Fig. 33) mit je einem Dreiweghahn an jedem Ende (*A* u. *B*). *B* ist mit zwei Flaschen *C* u. *D* verbunden, von denen erstere W., letztere als Absorptionsflüssigkeit NaOH (D. 1,28) enthält. Die Handhabung ergibt sich von selbst. Die Bürette ist auch zur Best. jedes anderen Gases geeignet. (Chem. News **101**. 61. 11/2.) RÜHLE.

Heinrich Pudor, *Surrogate als Originalstoffe.* Es wird auf die verschiedene Bewertung hingewiesen, die Surrogatstoffe verdienen, je nachdem sie nur als mehr oder minder geringwertige Nachahmungen von Originalstoffen oder als selbständige Stoffe auftreten, die, wie Kunststein, Linoleum, Margarine (Kunstbutter), Celluloid u. a., selbst zu Originalstoffen werden können, sobald sie Vorzüge gegenüber dem imitierten Naturmaterial besitzen. (Ztschr. f. öffentl. Ch **16**. 21—22. 30/1. Leipzig.) RÜHLE.

N. Tananajew und **D. Zuckermann**, *Die Titration mit Borax in Gegenwart von Glycerin.* Vf. hat sich mit Erweiterung der Anwendbarkeit von Borax bei Titrationen in Ggw. von Glycerin beschäftigt. Aus den Verss. geht hervor, daß 1. sowohl reine Alkalien als auch Alkalien mit CO_2-Gehalt mit Borax in Ggw. von Glycerin titriert werden können (bei Ggw. von CO_2 muß die zu titrierende Fl. gekocht werden); 2. die Titration kann so ausgeführt werden, daß man sowohl die NaOH-Lsg. zur Boraxglycerinlsg. zufließen läßt, oder umgekehrt, die Boraxlsg. zum Gemisch von NaOH-Lsg. und Glycerin; 3. Borax in Ggw. von Glycerin ist gleichfalls ein gutes Mittel, um Alkalien bei Anwesenheit von Alkalicarbonaten, analog der WINKLERschen Methode, zu bestimmen (mit Phenolphthalein als Indicator), wobei die Salzsäure oder Oxalsäure in der abgeänderten Methode durch Borax ersetzt wird. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1469—81. 9/12. 1909. Kiew. Analyt. Lab. d. Polyt. Inst.) FRÖHLICH.

K. Friedrich, *Technisch-thermische Analyse der Hüttenprozesse.* Vf. schlägt vor, die in der Metallographie vielfach angewendete thermische Methode (Aufnahme von Erhitzungs- und Abkühlungskurven, von TAMMANN als „thermische Analyse" bezeichnet) in ausgedehntem Maße auch bei technisch-hüttenmännischen Unterss. anzuwenden. Mit dieser „technisch-thermischen Analyse der Hüttenprozesse" würde sich ein neues großes Arbeitsgebiet öffnen, welches einerseits die Beschaffung von Temperaturdaten und die Erforschung der physikalischen oder chemischen Veränderungen eines technischen Prod., bezw. eines Gemenges derselben umfaßt u. andererseits zur Orientierung über die Wärmebilanz eines hüttenmännischen Prozesses dienen soll. (Metallurgie **7**. 33—39. 22/1. Breslau. Metallhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Carlton C. James, *Feuchtigkeitsunterschiede im Phosphatgestein des Pacific.* Vf. beschreibt die Probenahme, wie sie für Phosphatgestein, das von Inseln des stillen Ozeans kommt, üblich ist, und weist darauf hin, daß sich bei der Unters. grob zerkleinerter Proben, die zur Best. des Feuchtigkeitsgehaltes dienen sollten, und gemahlener Proben, die zur Qualitätsprüfung bestimmt waren, Unterschiede im Feuchtigkeitsgehalte bis zu 1,75% ergeben haben. (Journ. of Ind. and Engin. Chem.

1. 657—59. September. [17/7.] 1909. Honolulu, Hawaii. Lab. of the Pacific Guano and Fertilizer Co.) HELLE.

J. A. Muller, *Über die Einwirkung von Jod auf gelöstes Natriumdi- und -trithionat.* Der Vf. hat vor allem feststellen wollen, ob es möglich ist, *Natriumthiosulfat* in Ggw. von Natriumdi- u. -trithionat in neutraler oder saurer Lsg. mit Jod genau zu titrieren. — Die wss. Lsg. des Natriumdithionats reagiert in der Kälte auf Lackmus neutral, beim Kochen leicht alkal. Seine Reduktionskraft ist in der Kälte wenig ausgeprägt; in der Wärme in saurer Lsg. entfärbt es Jodlsg. viel rascher. Auf Natriumtrithionat ist Jod in neutraler oder saurer Lsg. für die wenige Minuten dauernde jodometrische Best. ohne Einw. Langsam in der Kälte, ziemlich rasch in der Wärme wirkt es aber darauf ein nach:

$$Na_2S_3O_6 + 2H_2O + J_2 = 2NaHSO_4 + 2HJ + S.$$

Diese Rk. ist, besonders in der Wärme, von einer sekundären Rk. begleitet, nämlich der teilweisen Oxydation des so entstehenden S durch überschüssiges Jod zu H_2SO_4 u. 6HJ, z. B wandeln sich bei 70° in einer CO_2-Atmosphäre 14,5%, in Ggw. von HCl 12,5% S nach dieser Rk. um. — Nach diesen Verss. reagiert also Jod, besonders in der Wärme, sowohl auf Dithionat, als auch auf Trithionat, in der Kälte aber mit so geringer Geschwindigkeit (in neutraler oder essigsaurer Lsg.), daß die Titration von Thiosulfat durch sie nicht gestört wird. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 1119—21. 20/12. [9/10.] 1909.) BLOCH.

John M. Wilkie, *Das Verfahren von Ronchèse zur Bestimmung von Ammoniak und seine Übertragung auf die Bestimmung des Gesamtsäuregehaltes organischer Ammoniumsalze und ammoniakalischer Lösungen.* RONCHÈSE (vgl. BENNETT, Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 291; C. **1909**. I. 1612) unterscheidet 2 Fälle: Neutrale Salze sind ohne weiteres mit Formaldehyd zu versetzen, saure Salzlsgg. erfordern zuvor eine Neutralisierung, die nur mit Sicherheit erreicht werden kann, wenn ein brauchbarer Indicator zur Verfügung steht. Da Methylorange für schwache anorganische und für organische SS. nicht brauchbar ist, ist das Verf. auf eine geringe Zahl von NH_4-Salzen (Sulfate, Nitrate, Chloride etc.) beschränkt. Deshalb hat Vf. das Verf. wie folgt abgeändert: 10 ccm der Lsg. ($^1/_{10}$-n. bei Sulfaten, $^1/_5$-n. bei anderen Salzen) in CO_2-freiem W. werden mit einem Tropfen Methylrot (vgl. RUPP u. LOOSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3905; C. **1909**. I. 43) versehen und je nach Bedarf mit S. oder Lauge neutralisiert. Dann werden 20 ccm 10%ig. neutralisierte Formaldehydlsg. hinzugefügt und die S. mit $^3/_{20}$-n. $Ba(OH)_2$ titriert (Phenolphthalein als Indicator). Hiernach hat Vf. mit den NH_4-Salzen der Schwefelsäure, Salicylsäure, Benzoesäure, Citronensäure, Weinsäure, Oxalsäure, Essigsäure und Valeriansäure brauchbare Ergebnisse erzielt. BENNETT (l. c.) hat bei Anwendung des Verf. auf die KJELDAHLsche Best. unterlassen, darauf hinzuweisen, daß gewisse Vorsichtsmaßregeln zu beobachten sind; so ist die Verwendung von Phenolphthalein bei der ersten Neutralisation zu mißbilligen, ebenso wie die Neutralisierung des Formaldehyds mit $BaCO_3$; ferner muß die starke NaOH frei von Carbonat sein. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 6—7. 15/1. 1910. [8/12.* 1909.].) RÜHLE.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Bestimmung des Nitratstickstoffs durch Reduktion mit Hilfe von Aluminium und Quecksilber.* (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1909**. 1160—61. 15/2. 1910. [4/12.* 1909]. — C. **1910**. I. 474.) HENLE.

P. Artmann, *Über eine jodometrische Bestimmungsmethode der Phosphorsäure.* Gemeinsam mit **R. Brandis**. Auf Grund seiner Unterss. kommt Vf. zu folgender

Bestimmungsmethode: Es sei ein Phosphat mit 15—20% H_3PO_4 zu untersuchen. Man löst 1 g Substanz in ca. 30 ccm W., denen 8—10 ccm HNO_3 (D. 1,2) zugesetzt werden, erhitzt eventuell unter Zusatz von 2—3 ccm HCl (1 : 1) und hält einige Minuten bei Siedetemperatur. Bei Ggw. von Sulfaten empfiehlt es sich, die H_2SO_4 h. mit $Ba(NO_3)_2$ zu fällen. Hierauf wird auf 250 ccm aufgefüllt, filtriert u. 25 ccm zu einer Best. genommen. Man gibt 4 g NH_4NO_3 u. 2 ccm HNO_3 hinzu, erwärmt auf 40° und setzt tropfenweise (während 1 Min.) unter beständigem Umrühren 12, höchstens 15 ccm der 40° w. Molybdänlsg. hinzu. Es wird noch 5 Min. lang bei derselben Temperatur gerührt u. nach $^1/_4$ Std. abermals 5 ccm Molybdänlsg. (nach DE KONINCK, Lehrb. d. qual. und quant. chem. Analyse, Bd. II, S. 537 [1904]) zugesetzt. Nach weiteren $^3/_4$—1 Std., während welcher die Temp. auf ca. 40—45° gehalten wird, filtriert man durch Dekantation durch ein gehärtetes Filter (6 cm Durchmesser) auf der Saugpumpe, wäscht hierauf durch Dekantation mit W. von 14° so lange nach, bis 5 Tropfen des ablaufenden Waschwassers keine deutliche Braunfärbung mit Ferrocyankalium mehr zeigen. Der auf dem Filter verbliebene Nd. wird in $^1/_2$-n. NaOH gel. und mit W. in das Fällungsgefäß zurückgespült, in welchem die Hauptmenge des Nd. mit $^2/_1$-n. NaOH (4—5 ccm) gel. wird. Das Filter wird so lange nachgewaschen, bis kein NH_3-Geruch mehr wahrnehmbar ist. Hierzu sind ca. 40—50 ccm W. nötig. Nun setzt man 20 ccm Bromlauge (15 ccm Br werden allmählich unter Eiskühlung in 1 l n. NaOH eingetragen u. das Ganze dann auf das Doppelte verd.) zu, die man kurz vorher gegen Thiosulfat eingestellt hat, übersättigt mit 8—10 g Natriumhydrophosphat, gibt 1,5 g KJ zu, säuert mit 15 ccm $^4/_1$-n. H_2SO_4 an u. titriert mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. zurück. Zur Berechnung dient folgende Formel: $x = a\,(b - c) : 0{,}016088 \cdot d$. Hierbei bedeutet a = g J pro 1 ccm Thiosulfatlsg., b = ccm Thiosulfat, welche 20 ccm Bromlauge entsprechen, c = ccm Thiosulfat, welche zur Titration des ausgeschiedenen J verwendet wurden, d = Gesamteinwage in g, x = % H_3PO_4. Über die praktische Verwendbarkeit dieser Methode bei Düngemitteln, bzgl. Fe-Analysen wird Vf. später berichten. (Ztschr. f. anal. Ch. **49**. 1—25. Januar. Reichenberg. Chem. Lab. d. K. K. Staatsgewerbesch.) HEIDUSCHKA.

Roger C. Griffin, *Die Untersuchung von Bleiarsenat auf wasserlösliche Verunreinigungen.* Als Verf. zum Nachweise wasserlöslicher Verunreinigungen in Bleiarsenat hat sich das folgende bewährt: Man läßt 2 g des getrockneten Materials in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche mit 2000 ccm CO_2-freiem, destilliertem W. 3 Tage lang unter öfterem Umschütteln stehen, filtriert dann durch einen GOOCH-Tiegel ab und verdunstet 500 ccm des Filtrates in gewogener Platinschale auf dem Dampfbade; der Rückstand wird im Wassertrockenschranke bis zum konstanten Gewicht getrocknet, er repräsentiert die Gesamtmenge des Löslichen. Man nimmt ihn zu weiterer Prüfung mit sehr wenig W. und wenigen ccm HNO_3 auf, verdunstet die Lsg. zur Trockne, spült mit wenig W. in ein kleines Becherglas und dunstet nach Zusatz von 0,5 ccm konz. H_2SO_4 zunächst auf dem Dampfbade bis zum Sirup ein u. erhitzt dann auf der heißen Platte, bis Dämpfe auftreten. Nun gibt man 10 ccm W. hinzu, schwenkt das Becherglas, so daß vorhandenes Pb-Sulfat sich in der Mitte des Glases sammelt, filtriert dies durch ein kleines Filter ab und wäscht mit 5%ig. H_2SO_4 nach. As_2O_5 bestimmt man im Filtrat nach dem Verf. von HAYWOOD (Bull. 105; Dept. of Agriculture, Bureau of Chemistry). Ist lösliches PbO vorhanden, so bestimmt man auch dieses in einer bestimmten gesonderten Menge des filtrierten wss. Auszuges nach HAYWOOD. Vf. fand so in einer Reihe von Mustern trockenen Bleiarsenats: Gesamt-PbO 64,32 bis 73,28%; Gesamt-As_2O_5 32,48—23,73%; Gesamtmenge des Wasserlöslichen 1,96 bis 5,08%, davon wasserlösliches As_2O_5 (wohl hauptsächlich von nicht ausgewaschenem

Na_2HAsO_4 herrührend) 0,12—1,95%. Der Feuchtigkeitsgehalt der ursprünglichen Paste schwankte zwischen 43 und 68%. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 659 bis 661. September. [17/7.] 1909. Lab. of ARTHUR D. LITTLE.) HELLE.

H. Roemer, *Verfahren zur Untersuchung der Kalisalze.* Eingehende Beschreibung des Platinchloridverf. nach FRESENIUS und des Perchloratverf. nach WENSE und CASPARI in ihrer Anwendung auf die Unters. der Kalisalze. Beide Verff. sind vom Internationalen Kongresse für angewandte Chemie zu Berlin 1903 anerkannt worden. (Chem. News **101**. 54—58. 4/2. Leopoldshall-Staßfurt.) RÜHLE.

E. Rupp, *Neue volumetrische Methoden zur Bestimmung von Zink und Blei.* Zink. Das Verf. beruht auf der Umsetzung von Zinkion zu dem komplexen Zinkcyankalium: $Zn^{\cdot\cdot} + 4KCy = K_2ZnCy_4 + 2K^{\cdot\cdot}$; als Reaktionsendpunkt dient die Trübung durch Zinkcyanid, die überschüssiges Zinkion hervorruft:

$$K_2ZnCy_4 + Zn^{\cdot\cdot} = 2ZnCy_2 + 2K^{\cdot\cdot}.$$

Es werden 10 oder 20 ccm etwa $^1/_2$-n. KCy- oder NaCy-Lsg. mit wenig W. und 0,3—0,5 g NH_4Cl vermischt und mit der säurefreien, etwa 0,2—0,8%ig. Zinklsg. versetzt, bis bleibende Trübung auftritt. — Blei. Alkalicyanide fällen aus neutralen Bleilsgg. wasserunl. Bleicyanid: $2Cy' + Pb^{\cdot\cdot} = PbCy_2$; es wird abfiltriert u. im Filtrat der Alkalicyanidüberschuß titriert. Es werden 20 oder 25 ccm etwa $^1/_2$-n. KCy-Lsg. im 100 ccm-Kolben mit W. verd. und mit der geeigneten Menge der säurefreien 1—5%ig. Bleilsg. versetzt; dann wird bis zur Marke aufgefüllt und in einem beliebigen Teile des Filtrates mit $^1/_4$- bis $^1/_2$-n. S. zurücktitriert. (Chem.-Ztg. **34**. 121. 8/2.) RÜHLE.

Richard Henry Greaves, *Die Bestimmung von Cuprooxyd in Kupfer und seinen Legierungen.* Die von COFFETTI (Gazz. chim. ital. **39**. I. 137; C. **1909**. I. 1353) angegebene Methode zur Best. von Cu_2O in Cu beruht darauf, daß sich Cuprooxyd im Gegensatz zu Kupfer in wss. Ammoniak bei Abwesenheit von Sauerstoff löst. Die völlige Lsg. des Cu_2O im COFFETTIschen Apparat erfordert aber lange Zeit; ferner ist zum Aufrechterhalten eines konstanten Wasserstoffstroms durch den App. ein beträchtlicher Druck nötig. Zur Vermeidung dieser Übelstände hat Vf. den in Figur 34 abgebildeten App. konstruiert. In das 3 cm weite und 12 cm lange Rohr *A* führt man das Kupfer in Form feiner Späne durch *B* ein und verdrängt die Luft durch Wasserstoff; dieser passiert vorher konz. Silbernitratlösung, Kali und zur völligen Befreiung von O einen erhitzten Pfropfen aus platiniertem Asbest, und sättigt sich in einer konz. Ammoniaklösung mit NH_3. Nach völliger Verdrängung der Luft fügt man durch *B* luftfreies Ammoniakwasser zu und verfährt weiter nach COFFETTI. Die Quetschähne bei *C* u. *D* dienen zur Regulierung des Wasserstoffstroms während des Ammoniakzusatzes. Zur Entfernung der Lsg. schließt man *D*, neigt den App. und öffnet *E*. Obwohl sich Cu_2O farblos in NH_3 lösen soll, wird die Lsg. doch immer schwach blau, wahrscheinlich infolge Einw. des NH_3 und Wasserdampfs vor völliger Verdrängung der Luft. — Die Methode

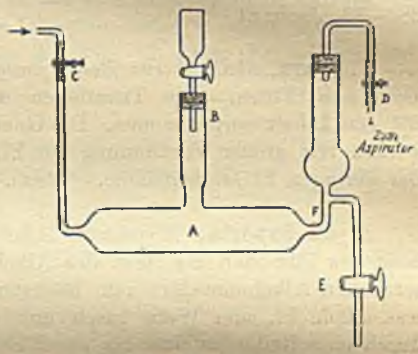


Fig. 34.

BIBLIOTEKA GL. A. ... Krakowie

gibt bei reinen Kupferproben vorzügliche Resultate; letztere werden bei Ggw. von Arsen zu hoch, doch läßt sich der Fehler dadurch korrigieren, daß man das als Arseniat in Lsg. gehende As bestimmt. Dasselbe ist bei Antimongehalt der Fall. Bei Ggw. von Eisen in sauerstoffhaltigem Kupfer enthält dieses auch Oxyd, so daß der Oxydulgehalt bei hohem Eisengehalt sehr gering wird. Gute Resultate werden mit *Messing* u. *Bronce* erhalten; doch hat die Methode bei letzterer wenig Bedeutung, da bei Ggw. von Sn der Sauerstoff hauptsächlich in Form von SnO_2 vorhanden ist. (Chem. News **100**. 233—35. 12/11. 1909. Birmingham. Technical College. Metallurg. Dep.) HÖHN.

L. Wolter, *Über die Bestimmung des Wolframs im Wolframstahl.* Vf. empfiehlt zur *schnellen* Best. des Wolframs folgende Methode: 0,2—0,5 g des Stahlmaterials, das in groben Stücken vorliegen darf, werden im Pt-Tiegel mit der 30-fachen Menge Kaliumbisulfat ca. $^1/_4$ Stde. geschmolzen, wobei das ganze Material aufgeschlossen wird. Nach dem Erkalten wird die M. mit 60—75 g sd. W. behandelt. Die durch Wolframsäure getrübte Fl. wird mit 20 ccm konz. HCl gekocht, bis der Nd. von Wolframsäurehydrat rein gelb wird. Man läßt $^1/_2$ Stde. auf dem sd. Wasserbad stehen, filtriert den Nd. ab, löst in warmem, verd. NH_3, verdampft und glüht die Wolframsäure.

Das Filtrat von der abgeschiedenen Wolframsäure enthält noch Wolframsäure, die durch Eindampfen, Erhitzen auf 120—130° 1—2 Stdn. in verd. SS. unl. gemacht und in üblicher Weise gewonnen wird. Vf. hat zur Analyse nur $^3/_4$ Tag gebraucht. (Chem.-Ztg. **34**. 2—3. 4/1. Berlin.) ALEFELD.

B. Pásztor, *Beitrag zur elektrolytischen Schnellfällung des Zinns.* Sn kann in *ameisensaurer* Lsg. schnell analytisch bestimmt werden. Die Abscheidung von 0,2 g Metall kann in 25 Minuten durchgeführt werden. Auch aus *weinsaurer* Lsg. ist Sn als silberglänzender, kompakter Nd. durch Schnellfällung bestimmbar. Als Anode dient ein rotierender Pt-Spatel; als Kathode hat sich eine doppelmantelige Pt-Netzzylinderelektrode bewährt. Bezüglich der einzelnen Lösungsvorschriften u. der Stromverhältnisse sei auf das Original verwiesen. (Elektrochem. Ztschr. **16**. 281—85. Januar.) LÖB.

F. Marx, *Methode zur Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl in dunklen Ölen und Fetten.* Die Titrationen werden in einer Porzellanschale von etwa 600 ccm Inhalt vorgenommen. Die Genauigkeit wird erreicht durch das Zusammenwirken von großer Verdünnung der Fl., dem weißen Untergrunde der Schale und der geringen Flüssigkeitshöhe. (Chem.-Ztg. **34**. 124. 8/2.) RÜHLE.

A. de Saporta, *Abgekürzte Alkoholometrie.* Bei Benutzung eines *Raumverkleinerers* läßt sich die Best. des Alkoholgehaltes eines *Weines* mit Hilfe des gesetzlichen Alkoholometers mit höchstens 60 ccm, häufig sogar mit noch weniger wss.-alkoh. Fl. oder Wein rasch und genau ausführen. Man erreicht dieses Ziel durch eine Reihe aufeinander geschichteter, 5—50 mm dicker, axial durchbohrter Lochscheiben aus Ebonit, durch die der Stiel des Areometers bequem hindurchgeht. Als Träger für diese Scheiben dient ein flacher Ring, welcher an zwei vertikalen Stäben befestigt ist, die leicht in zwei Nuten laufen. Die ganze Vorrichtung läßt sich heben oder senken, ohne an den Kiel des Schwimmers zu stoßen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 70—71. 20/1.) DÜSTERBEHN.

Takaoki Sasaki, *Über eine neue empfindliche Skatolreaktion.* Zum Nachweis des *Skatols* werden in einem Reagensglas 3 ccm Skatollsg. mit 3 Tropfen Methyl-

alkohol versetzt; nach dem Durchmischen schichtet man ganz vorsichtig unter die Lsg. ungefähr das gleiche Volumen konz. H_2SO_4. Bald sieht man einen violettroten Ring an der Grenze beider Fll. Man lasse das Reagensglas einige Minuten ruhig stehen und durchmische dann vorsichtig die H_2SO_4 mit der Skatollsg. Die ganze Fl. wird jetzt violettrot. Empfindlichkeit: 1 : 5000000; der farbige Ring ist schon bei Verdünnung 1 : 1000000 nicht mehr wahrnehmbar, wohl aber die violette Färbung der ganzen Fl. — Die Intensität der Färbung der Rk. geht nicht parallel mit der Konzentration der Skatollsg. Bei wss. Suspensionen des Skatols versagt die Rk. — Indol, Tryptophan, α-Methylindol geben die Rk. nicht. (Biochem. Ztschr. **23**. 402—3. 19/1. 1910. [25/12. 1909.] Berlin. Lab. d. 1. med. Universitätsklinik.) RONA.

Eduard Pflüger, *Über die quantitative Analyse des in der Leber der Schildkröte enthaltenen Glykogens.* Bei der quantitativen Bestimmung des Glykogens der Schildkrötenleber soll das nach dem Vf. dargestellte unreine Glykogen vom Filter direkt in einen Kolben zum Invertieren gebracht werden. Dann werden die abgeschiedenen Flocken abfiltriert u. im Filtrat der gebildete Zucker nach der Kupferoxydulmethode bestimmt. Zur Sicherung gegen Verunreinigung des gewogenen Kupferoxyduls muß schließlich die quantitative Analyse des Kupfers nach VOLHARD ausgeführt werden. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **131**. 314—16. 31/1. Bonn. Physiol. Lab.) RONA.

Josef Urban, *Über die Bestimmung des Invertzuckers in Rüben.* Es wurde eine Tabelle zur *Best. des Invertzuckers* mittels gewöhnlicher FEHLINGscher Lsg. für 2 Min. Kochdauer in Ggw. von 2,5 g Saccharose aufgestellt, die den gegebenen Verhältnissen viel näher kommt, als die Tabellen für 5 g und 10 g Saccharose, so daß der Zusatz von Saccharose fortfallen kann. Da das Alkali der FEHLINGschen Lsg. Saccharose angreift, empfiehlt es sich, mit sodaalkalischer FEHLINGscher Lsg. zu arbeiten, die nur wenig auf Saccharose wirkt und gegen Invertzucker empfindlicher ist; sie verlangt allerdings 5 Min. Kochdauer. Auch für dieses Verf. wurde eine Tabelle aufgestellt. Für die Best. des Invertzuckers in der Rübe muß die k. Wasserdigestion angewendet werden; denn es hat sich herausgestellt, daß mit zunehmender Dauer und steigender Temp. der Digestion mehr u. mehr Invertzucker verloren geht. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **34**. 287—97. Febr. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) FRANZ.

Walther Carl, *Ein neues Verfahren zur Unterscheidung von Natur- und Kunsthonig.* Vf. benutzt zum Nachweis von Natur- und Kunsthonig die *Komplementablenkungsmethode* (vgl. auch S. 687, und RIGLER, Österr. Chem.-Ztg. **1902**. Nr. 5). Gegen das Eiweiß des Naturhonigs läßt sich ein spezifisches Antiserum herstellen, das, mit Naturhonig zusammengebracht, das Komplement verankert. Die Bindung des Komplements trat noch ein, wenn der Gehalt des Röhrchens an Honig 0,1% betrug. Als hämolytisches System benutzte Vf. eine 5%ige Hammelblutkörperchenaufschwemmung, ein Hämolysin, das durchschnittlich in einer Verdünnung von 1 : 18000 noch komplett löst, und je 0,1 Meerschweinchenserum. Eine Präcipitation des aktiven Antihonigserums in Honigverdünnungen von 100—100000 ist nur bei den höheren Verdünnungsgraden aufgetreten und auch da zweifelhaft gewesen. Nach den Verss. ist anzunehmen, daß im Bienenhonig eine Eiweißsubstanz enthalten ist, die den Kunsthonigprodd. nicht zukommt, und daß die 0,76% N-Substanz des Naturhonigs ganz oder teilweise diesen Eiweißsubstanzen entsprechen. Gegen Kunsthonig läßt sich ein spezifisches Antiserum nicht herstellen. Das gegen Naturhonig erhaltene Antiserum zeigte bis 0,005 g Antigen eine deutliche Komple-

mentablenkung. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Teil **4**. 700—2. 10/2. 1910. [31/12. 1909.] Königsberg i. Pr.) Med. Klinik.) PROSKAUER.

August Auzinger, *Über Enzyme im Honig und den Wert ihres Nachweises für die Honigbeurteilung.* Nach einleitenden Bemerkungen über die biologischen Eigenschaften, die echtem unerhitzten Honig zukommen zum Unterschiede von Kunsthonigen und länger erhitzten (Land-)Honigen, und über die vorliegende Literatur bespricht Vf. seine Verss. zum *direkten Nachweise der Enzyme* in einer Honiglsg. 1 + 2 (abgekochtes W.), also ohne vorhergehende Fällung und Isolierung. Für praktische Zwecke eignet sich nur der Nachweis der Katalase, Diastase und Peroxydase-Reduktase.

1. Die Honigkatalase. Es werden 10 ccm der frisch bereiteten Honiglsg. mit 10 ccm einer 1%ig. H_2O_2-Lsg. gemischt, in ein Gärungssaccharometer nach Dr. EINHORN übergeführt u. nach 15—24 Stdn. Stehens bei 15—20° die entwickelte Menge O in mm abgelesen. Echte, bei Tempp. unter 50° behandelte Honige spalten in Lsg. 1 + 2 innerhalb 24 Stdn. meist über 10 (10—50) mm O ab. Aufkochen der Lsg. zerstört die Katalase, Enzymgifte ($HgCl_2$, NaF) schwächen deren Wrkg. Abwesenheit einer Katalase ist immer verdächtig. 2. Die Honigdiastase. Reagensgläser werden mit je 10 ccm der Honiglsg. 1 + 2 u. je 1 ccm einer 1%ig. Lsg. von Amylum solubile beschickt und nach dem Mischen 1 Stde. in ein Wasserbad von 45° gestellt. Sogleich danach ist jedes Röhrchen mit 1 ccm einer Jodjodkaliumlsg. (1 : 2 : 300) zu versehen und der Farbton festzustellen. Bei den meisten echten Schleuderhonigen ist er hellolivgrün bis hellbräunlich, bei gekochten Honiglsgg. und bei Kunsthonigen ist er tiefblau. Da die Diastase erst bei über 70° zerstört wird, so wird sie auch beim Erwärmen von Honig am längsten eine unveränderte Rk. geben, wenn Katalase und Reduktase bereits geschwächt oder zerstört sind. Ebenso ist dieselbe Menge NaF, die die Katalasewrkg. beeinträchtigt, auf die Diastasewrkg. ohne Einfluß. 3. Oxydase, Peroxydase und Reduktase. Zur *Prüfung auf Peroxydase* benutzte Vf. die MARPMANNsche Rk. (Pharmaz. Ztg. **48**. 1010; C. **1904**. I. 319): es wurden 10 ccm Honiglsg. 1 + 2 mit 10 Tropfen frisch bereiteter 2%ig. Lsg. von p-Phenylendiamin gemischt und zehn Tropfen 1%ig. H_2O_2 zugefügt (MARPMANN [l. c.] verwendet 3%ig. H_2O_2); die Temp. betrug während der mehr als 20-stdgn. Beobachtungsdauer 15°. Im Gegensatze zu MARPMANN gelangt Vf. zu dem Ergebnisse, daß die MARPMANNsche Rk. zur Unterscheidung von erhitzten Honigen und Schleuderhonigen völlig unbrauchbar ist, da gerade die Proben, die die Rk. am langsamsten und schwächsten geben, sicher unerhitzte echte Honige sind. Als die gekochten und unerhitzten Schleuderhoniglsgg. versetzt mit den Reagenzien auf Peroxydase, mehrere Tage bei verschiedenen Tempp. verfolgt wurden, ergab sich, daß die rohen, unerhitzten Honiglsgg., die bei 15° innerhalb 3—15 Stdn. die Rk. lila bis tiefviolettblau geben, in weiteren 15—20 Stdn. alle bei der gleichen Temp. wieder die ursprüngliche Farbe oder höchstens einen hellrötlich braunen Ton annehmen (Umfärbung durch Reduktasewrkg.); bei den gekochten Honigproben blieb der tiefblauviolette Ton bei 15° mehrere Tage bestehen oder ging in Tiefbraunrot über. Im Wasserbade von 45° trat die Entfärbung von unerhitzten und die etwaige Umfärbung von gekochten Lsgg. erheblich rascher ein. Nach Vfs. Verss. entfärben alle normalen echten unerhitzten Honige die Lsg.; Kunsthonige und gefälschte Honige geben eine tiefschmutzigrote oder schwarzbraune Färbung. Wie UTZ (Ztschr. f. öffentl. Ch. **14**. 21; C. **1908**. I. 769) hat auch Vf. beobachtet, daß einige Honige bereits mit p-Phenylendiamin allein eine braunlila bis blauviolette Färbung zeigen, also eine Oxydase zu enthalten scheinen. Weitere Verss. zur Aufklärung der Art der Honig-Peroxydase-Reduktase führten zu der Annahme, daß nur die Reduktasewrkg.

enzymatischer Art ist, während die Peroxydasewrkg. nur eine chemische Rk. darstellen dürfte; Vf. weist aber ausdrücklich darauf hin, daß die Peroxydasen zu den beständigsten Enzymen gehören und nur durch große Mengen Cyan, Hydroxylamin und NaF unwirksam werden. 4. Der Säuregrad des Honigs. Zur *Best.* desselben werden 100 ccm Honiglsg. 1 + 2 mit 4 ccm einer 2%ig. alkoh. Phenolphthaleinlsg. versetzt und mit $^1/_4$-n. NaOH titriert. Die verbrauchten ccm NaOH geben den „Säuregrad" an. Echte reife Honige haben meist einen solchen zwischen 2,0 und 6,5, unreife, Kunst- und gefälschte Honige einen sehr geringen. Der Säuregrad gibt keinen direkten Anhaltspunkt für die Beurteilung, ergänzt aber öfter das Gesamtbild der Fermentrkk. Es empfiehlt sich, die vorgeschlagenen Rkk. stets neben der chemisch-analytischen Prüfung anzustellen. Wegen aller Einzelheiten vgl. Original! (Ztschr. f. Unters. Nahrgs. u. Genußmittel **19**. 65—83. 15/1. 1910. [11/12. 1909.] Gut Berghof bei Polling [Oberbayern].) RÜHLE.

Dennstedt, *Ein lehrreicher Sonderfall des physiologischen Blutnachweises.* Es wird gezeigt, wie es trotz schwierigster Begleitumstände gelang, mittels des physiologischen Blutnachweises kleine, kaum sichtbare Flecken an der Kleidung einer eines räuberischen Überfalls verdächtigen Person als Blutspritzer zu erkennen und den Täter trotz Leugnens zu überführen. (Chem.-Ztg. **34**. 129—31. 10/2. Hamburg.) RÜHLE.

J. F. Hoffmann, *Klima und Wassergehalt in den Gersten.* Aufstellung von Gesichtspunkten, nach denen in der Praxis *Bestst. des Wassergehaltes* vorgenommen werden sollen. (Wchschr. f. Brauerei **27**. 101—3. 26/2. Berlin.) PINNER.

Emil Grabner, *Wechselbeziehungen zwischen den wertbestimmenden Eigenschaften der Braugerste.* Die seit 1904 durchgeführte Unters. einer großen Zahl ungarischer *Gersten*, zumeist Hannagerste, hat erkennen lassen, daß zwischen Körnerertrag und Hektolitergewicht, Tausendkorngewicht und Körnergröße ein enger Zusammenhang besteht; einzelne Ausnahmen nicht gerechnet, verfolgen bei Zu- oder Abnahme einer dieser Eigenschaften die anderen dieselbe Tendenz. Der Zusammenhang der genannten Eigenschaften mit der Mehligkeit und dem Proteingehalt war nicht nachweisbar. Mehligkeit und Proteingehalt stehen in regelmäßiger Wechselbeziehung miteinander. Diese tritt in den Einzelfällen sehr undeutlich und wenig verläßlich hervor, ist aber im Durchschnitt ohne Rücksicht auf Provenienz, Sorte und andere dergleichen Faktoren ebenso regelmäßig wie bei den oben genannten Eigenschaften. (Journ. f. Landw. **57**. 321—50. 1/2. Ungar. Altenburg. Landesvers.-Stat. f. Pflanzenbau.) MACH.

Eduard Polenske, *Beitrag zur Fettbestimmung in Nahrungsmitteln.* Die Arbeit erörtert zunächst die an die Extraktion der getrockneten Substanz oder die Ausschüttlung der gel. Substanz mit Ä. oder ähnlichen Lösungsmitteln geknüpften Bedingungen, sowie ihre Vorzüge und Mängel. Es werden dann zwei vom Vf. ausgearbeitete Ausschüttlungsverff. mitgeteilt, von denen das eine die Fettbestst. in pflanzlichen, das andere in tierischen Nahrungsmitteln in kurzer Zeit auszuführen ermöglicht. Für das *Ausschüttlungsverf. zur Best. des Fettes in Pflanzenstoffen* gibt Vf. folgende Vorschrift: Von der sorgfältig durchgemischten, lufttrockenen, pulverisierten Substanz werden von *Mehlsorten* 3—4 g, von fettreicheren Substanzen (*Kakao, Ölsamen* u. a.) 1—1,5 g in einem mit Glasstopfen verschließbaren ERLENMEYERschen Kolben aus Jenaer Glas (220—250 ccm Inhalt, unterer Durchmesser 7 cm, Höhe bis Halsansatz ca. 15 cm und etwa 55 g Gewicht mit Stopfen) mit 25 ccm etwa $^1/_2$-n. HCl (73 g HCl von D. 1,125 zu 1 l) mit Kühlrohr 20 Minuten lang im sd. Wasserbade erhitzt. Zu der erkalteten Fl. setzt man unter Kühlen

5 ccm NH_3 (D. 0,96), 20 ccm 90 Vol.-%ig. A. und hierauf aus einer Pipette 50 ccm Ä. (bei 18° gemessen); man schüttelt und fügt weiter 50 ccm PAe. (Kp. 50 bis 55°), bei 18° gemessen, hinzu, worauf das Durchschütteln wiederholt wird. Der Kolben wird in W. von 18° gesetzt, um die Schichten sich absetzen zu lassen. Nach 15—20 Minuten entnimmt man sogleich nach dem Öffnen des Kolbens mittels der vorher verwendeten 50 ccm-Pipette, die bei 52 ccm Inhalt mit einer Marke versehen ist, von dem klar abgeschiedenen Äthergemisch und läßt es durch einen Trichter, in dessen Ansatzrohr ein 2 cm langer Wattepfropf sich befindet, in ein tariertes Destillierkölbchen mit solcher Geschwindigkeit fließen, daß die Fl. in etwa 10 Minuten filtriert ist. Die Abmessung des Ä. und PAe., sowie die Entnahme der Ä.-Fettlsg. mittels der Pipette erfolgt in der Weise, daß man das betreffende Gefäß mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschließt, in dessen einer Öffnung sich die Pipette und in der anderen ein Glasrohr mit Schlauchansatz befindet. Bei vorsichtigem Einblasen von Luft durch den Schlauch wird die Fl. in die Pipette gedrückt und kann dann leicht abpipettiert werden. Zum Nachwaschen der Trichterwandung und des Wattepfropfens werden 3 mal je etwa 2 ccm einer aus gleichen Teilen Ä. und PAe. bereiteten Mischung verwendet. Aus dem fetthaltigen Filtrat wird unter Hinzufügen einiger unwägbaren Staubteilchen feinsten Bimssteinpulvers der Ä. abdestilliert; das Kölbchen mit Rückstand wird unter den üblichen Kautelen im Wassertrockenschrank $^3/_4$ Stdn. lang getrocknet und nach dem Erkalten gewogen.

Zur *Best. des Fettes in Fleisch und Käse durch Ausschütteln* verfährt man wie folgt: Das Abwägen der Substanz kann in schon bekannter Weise durch Einrollen in tarierte Stanniolblättchen bewerkstelligt werden. Nach dem Abwägen wird das aufgerollte Blättchen mitsamt der etwas breitgedrückten Substanz in den Kolben gebracht. 1,0—1,5 g der Substanz werden in den oben beschriebenen Erlenmeyerkolben gebracht, bei Fleisch und Fleischwaren mit einem Gemisch von 5 ccm konz. H_2SO_4 (D. 1,81—1,84) und 5 ccm W., bei Käse mit 5 ccm dieser H_2SO_4 und 10 ccm W. übergossen und in ersterem Falle bis zur Lsg. der Substanz im sd. Wasserbade und noch 10 Minuten länger, bei Käse über einer kleinen Flamme in schwachem Sieden, stets am Kühlrohr unter Umschwenken erhitzt. Die mit 40 ccm W. verd. saure Fleischlsg. wird nach dem Erkalten zuerst mit 50 ccm Ä. (bei 18° gemessen) u. darauf mit 50 ccm PAe. (s. o.) jedesmal 1 Minute lang kräftig geschüttelt u. bei 18° abkühlen gelassen, worauf 49,5 ccm von dem abgeschiedenen klaren Äthergemisch mit der Pipette entnommen werden. Man verfährt dann wie bei Best. des Fettes in Pflanzenstoffen. — Die mit 35 ccm W. verd. saure Käselsg. wird im übrigen ebenso behandelt.

Nach dem BAUER-BARSCHALLschen Verf. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **30**. 55; C. **1909**. I. 585) wird infolge des mit Ä. allein ausgeschüttelten und daher weniger reinen Fettes meist etwas mehr Fett gefunden als nach der obigen Methode. Die Unterschiede sind jedoch kaum von praktischer Bedeutung. Fettarmen Käsesorten, wie z. B. Harzkäse, wird nach dem SOXHLETschen Extraktionsverf., ebenso wie Brot und magerem Fleisch, kaum die Hälfte des darin vorhandenen Fettes entzogen. Die Qualität des Fettes wird durch die Behandlung mit der verd. H_2SO_4 beim Verf. des Vfs. nicht wesentlich verändert. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **33**. 563—79. Februar 1910. [Juli 1909].) PROSKAUER.

A. Zoffmann, *Qualitätsbeurteilung.* Es handelt sich um die Qualitätsbeurteilung von *Butter;* sie hat sich nicht nur auf die Butter, sondern auch auf die verwendete S. und auf die Buttermilch zu erstrecken. Die beim Kosten zu beachtenden Maßnahmen werden angegeben. (Milch-Ztg. **39**. 61—62. 5/2. Kopenhagen.) RÜHLE.

F. Bengen, *Zur Frage der Bestimmung des Wassergehaltes der Butter.* Der Vf. bespricht gegenüber Einwendungen SIEGFELDS (Chem.-Ztg. **33.** 865; C. **1909.** II. 850) gegen die Grundlagen seines Verf. der Wasserbest. in Butter (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15.** 587; C. **1908.** II. 204) nochmals die Gründe, die ihn zur Ausarbeitung seines Verf. veranlaßt haben, und hebt hervor, daß es mehr auf die innere Wahrscheinlichkeit, daß die gefundenen Werte auch den tatsächlichen entsprechen, ankomme, als auf blinde, zahlenmäßige Genauigkeit. (Chem.-Ztg. **34.** 149. 15/2.) RÜHLE.

C. Reichard, *Über eine unterscheidende Farbenreaktion bei Butter und Schweinefett.* In durchsichtig klar geschmolzenes Schweinefett und in ebensolche Butter wurde fein zerriebenes schwefelsaures Cu gleichmäßig verteilt. Nach dem Erstarren wurden die so behandelten dünnen Fettlagen ruhig sich selbst überlassen. Nach wochenlangem Stehen an der Luft bzgl. über H_2SO_4 nahm die Butter einen lebhaften grünen Farbton an, während das Schweinefett unverändert blieb. Es fragt sich, ob sich dieses Verf. so modifizieren (z. B. durch Lösungsmittel) läßt, daß die Grünfärbung des einen Fettes in kürzerer Frist erhalten wird. — Hinsichtlich des chemischen Charakters der Grünfärbung besteht einerseits die Möglichkeit einer B. von grünem, fettsaurem Cu, andererseits die einer Reduktionswirkung auf das Cu-Salz. Auch ist die Mitwirkung von Enzymen nicht ausgeschlossen. (Pharm. Zentralhalle **51.** 107. 10/2.) HEIDUSCHKA.

P. Heermann, *Die Verfälschungen der Orseille und deren Nachweis.* Zum Verfälschen von Orseille dienen basische, saure u. substantive Farbstoffe. Vf. hat Gemische von Orseillelsgg. mit Lsgg. anderer Farbstoffe hergestellt und die Rkk. dieser Farbstofflsgg., die Rkk. der Färbungen auf der Faser, das färberische Verhalten der Lsgg., die Rkk. u. das färberische Verhalten der Rückstandsfarbbrühe, die Rkk. der Nachfärbungen, der eingetrockneten Farblsgg. u. der eingetrockneten Rückstandsfarbbrühen untersucht, ferner Verdunstungserscheinungen, Capillaritäts-, Reduktions- und Fällungserscheinungen studiert. Eine auf Grund dieser Unterss. aufgestellte Tabelle zeigt den planmäßigen Gang der Orseilleunters. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **28.** 41—56.) HENLE.

J. Gordon Parker und **M. Paul**, *Die technische Analyse des Eieröles in Eigelb mittels verschiedener Lösungsmittel.* Außer JEAN (Ann. Chim. analyt. appl. **8**, 51; Collegium **1903.** 71; C. **1903.** I. 854) haben auch KATHREINER u. SCHORLEMMER (Collegium **1903.** 134) u. VIGNON u. MEUNIER (Collegium **1904.** 325; C. **1904.** II. 1669) den Einfluß des Lösungsmittels auf die Ausbeute an Eieröl studiert; SCHORLEMMER u. SICHLING (Collegium **1906.** 90; C. **1906.** I. 1377) haben nachgewiesen, daß, bei Ggw. von Borsäure, diese mit extrahiert wird; ferner wurden die Unterschiede in den Ausbeuten an Öl in der Löslichkeit des Lecithins und von Eiweißstoffen in den Extraktionsmitteln gesucht. Vff. haben beabsichtigt, festzustellen, ob diese Unterschiede auf der Löslichkeit der genannten Stoffe beruhen, gegebenenfalls, worauf diese zurückzuführen sind, u. ein Lösungsmittel zu finden, daß die zuverlässigsten Ergebnisse liefert. Zu den Verss. diente eine Probe sibirisches Eigelb, das außer einem Gehalt an Borsäure (2 %) völlig rein war. Vor der Extraktion wurde das Eigelb mit Sand verrieben und schnell im Vakuum getrocknet. Als Extraktionsmittel dienten PAe. (zwischen 70 u. 75° sd.), Chlf. und CCl_4; verwendet wurde der gewöhnliche SOXHLETsche App. Ferner wurden im Eigelb bestimmt der Gehalt an S., N u. P_2O_5 (nach MOREAU als U-Pyrophosphat). — Die *Best. des Unverseifbaren* im Öl geschah durch Verseifen mittels Na-Alkoholat (Lösen von Na in A.), wodurch eine wasserfreie Seife erhalten wurde, die beim darauffolgenden

Extrahieren des Unverseifbaren nicht mit gel. wird, was häufig bei Verwendung von Chlf. und CCl_4 und auch von Ä., infolge deren leichter Mischbarkeit mit W.. geschieht. Chlf. und CCl_4 sind deshalb sowohl zum Extrahieren von Eigelb, als auch des Unverseifbaren, entgegen KATHREINER, SCHORLEMMER u. VIGNON (l. c.), nicht geeignet. Sehr geignet hierzu ist PAe. Chlf. u. CCl_4 sind nur verwendbar, wenn sie vollkommen wasserfrei angewendet werden u. während des Verf. wasserfrei zu erhalten sind. Das Verhältnis von P zu N in dem extrahierten Öl ist das gleiche, gleichviel ob die Extraktion mittels PAe., Chlf. oder CCl_4 erfolgte. Demnach scheinen die gedachten Unterschiede nicht in einem Lösen von Eiweißstoffen und Lecithin zu suchen zu sein. Es wurden gefunden in Prozenten des ursprünglichen Eigelbs (50,75 % W.) durch Extraktion mittels:

	PAe. (Kp. 75°)	Chlf.	CCl_4
Öl	28,55	32,96	30,59
Unverseifbares . . .	0,26	7,49	3,78
		seifehaltig.	

(Collegium **1910**. 53—57. 12/2. [17/1.] London S. E. Leatherseller's Company's Technical College.) RÜHLE.

J. T. Wood und **S. R. Trotman**, *Der Betrag der in Äscherbrühen gelösten Hautsubstanz.* Bezugnehmend auf SEYMOUR-JONES' Mitteilung über das „Losesein" von Schaffellen (S. 698) wird bemerkt, daß frische Kalklsgg. nur die interfibrilläre Substanz der Haut (vgl. VAN LIER, Ztschr. f. physiol. Ch. **61**. 177; C. **1909**. II. 998 und Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 1150) lösen, und daß die eigentliche Hautfaser erst durch Hinzutreten von Bakterien gelöst wird. Gegenwart gelöster Hautfaser in Äscherbrühen wird angezeigt, indem 50 ccm filtrierter Brühe in einem Meßzylinder von 100 ccm mit 10 ccm Eg. versetzt und mit gesättigter NaCl-Lsg. auf 100 ccm aufgefüllt werden. Hierdurch wird etwas mehr Hautsubstanz gefällt als nach SEYMOUR-JONES (l. c.), der die Lsg. nur schwach ansäuert und nicht völlig mit Salz sättigt, und die ccm Hautsubstanz, die sich nach 1 Stde. abgesetzt haben, „Grade" nennt. Bei *Unters. von Äscherbrühen* verfahren Vff. wie folgt: 10 ccm der filtrierten Brühe werden zunächst zur *Best. der Gesamtalkalinität* mit $^1/_{10}$-n. HCl titriert (Phenolphthalein als Indicator). Aus einem anderen Teile filtrierter Brühe wird das NH_3 abdestilliert und titriert. Der Rückstand der Dest. wird auch titriert und die verbrauchten ccm $^1/_{10}$-n. S. auf CaO berechnet. Das genauere Verf. von PROCTER und MC CANDLISH (Journ. Soc. Chem. Ind. **25**. 254; C. **1906**. I. 1573) zur Best. von NH_3 in Äscherbrühen wurde nicht verwendet, da das angegebene für praktische Zwecke ausreichend ist.

Zur *Best. der gel. Hautsubstanz* wird nach KJELDAHL der Gesamt-N-Gehalt mit 5,62 multipliziert in der Annahme, daß das bereits vorhandene NH_3 sich auch von Hautsubstanz ableitet; dies ist unzweifelhaft richtig, da die Fäulnisbakterien die gel. Hautsubstanz schnell unter B. von Aminen und NH_3 in Peptone umwandeln. In einem Falle wurde die Gesamt-N-Substanz näher untersucht; es wurde gefunden, daß 35,5 % des N-Gehaltes als Hautsubstanz (Albumosen, fällbar mittels $ZnSO_4$), 21,4 % als NH_3 und als beim Kochen mit Alkali NH_3 abgebende Körper vorhanden waren; die übrigen 43,1 % wurden als Pepton-N angesehen. 0,2 % N = 1,12 % Hautsubstanz entsprechen 76 „Graden" (SEYMOUR-JONES, l. c.); ein höherer Gehalt an Hautsubstanz ist mittels letzterer Probe nicht mehr festzustellen, da dann der ganze Zylinder mit gefällter Hautsubstanz angefüllt ist. Die Verss. der Vff. ergeben 1., daß Äscherbrühen nicht weniger als 0,1 g CaO in 100 ccm enthalten sollen, und 2., daß ihre Alkalinität nicht 6 ccm $^1/_1$-n. S. auf 100 ccm übersteigen soll. Bei Unters. verschiedener Äscherbrühen wurde gefunden (g auf 100 ccm):

	Min.	Max.	im Mittel
CaO in Lsg.	0,030	0,140	0,083
Alkalinität (ccm $^1/_1$-n. S. auf 100 ccm)	3,88	12,80	6,50
NH_3	0,008	0,090	0,033
Gesamt-N-Gehalt nach KJELDAHL	0,023	0,600	0,185
Gel. Hautsubstanz	0,129	3,370	1,043.

(Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 1304—5. 31/12. [17/11.*] 1909.) RÜHLE.

J. L. Van Gijn, T., *Gerbstoffbestimmung.* Im Gegensatz zu VAN DORP und RODENBURG (S. 693) hält Vf. die sogen. Schüttelmethode der Internationalen Vereinigung von Gerbereichemikern für die beste Methode zur Best. von Gerbstoff. (Chemisch Weekblad **7**. 176—80. 19/2. London SE.) HENLE.

Technische Chemie.

P. B. Sadtler, *Vakuumverdampfung.* Vf. bespricht in seiner Abhandlung das Prinzip der Verdampfapp. mit mehrfacher Wrkg., den Dampfverbrauch, die Leistungsfähigkeit und Verdampfkraft, die Wärmeleitung, die Berechnung der Heizfläche und die Eigenschaften der Fll. (schäumend oder nicht), die bei der Konstruktion der App. zu berücksichtigen sind. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 644—53. September [1/7.] 1909. Chicago. SWENSON Evaporator Co.) HELLE.

William Mason, *Die Ammoniaksodafabrikation.* Angaben über die chemischen Vorgänge, über die zur Erzielung bester Ausbeuten einzuhaltenden Verhältnisse u. über die technische Einrichtung der ganzen Fabrikanlage unter besonderer Berücksichtigung des SOLVAYschen Verf. (Chem.-Ztg. **34**. 137—38. 12/2. 150—51. 15/2.; Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 488—90. 18/3.) RÜHLE.

F. Grandjean, *Färbung der Tone mit Anilinfarben.* Ton färbt sich mit Methylenblau ebensowohl wie mit fast allen anderen Anilinfarben sehr intensiv, hält die Farbe in den verschiedenen Lösungsmitteln fest, so daß ein echter irreversibler Absorptionsvorgang vorliegt. Die Tempp. zwischen 0 und 100° üben wenig oder keinen Einfluß dabei aus. Gegenüber zwei Farbstoffen verhält sich der Ton verschieden: Gemische von Methylgrün und Safranin oder auch von Methylgrün und Gentianaviolett werden gleichmäßig aufgenommen, verwendet man dagegen Methylenblau und Safranin oder Methylenblau und Methylgrün, so wird nur das Blau aufgenommen, und aus mit Safranin oder Methylgrün bereits gefärbten Tonen werden diese Farben durch Methylenblau vollständig ausgetrieben (Verss. unter Benutzung von 90%ig. A.). Die Absorptionsfähigkeit besitzen alle Tone, nur deren Grad ist verschieden, man kann in dieser Beziehung amorphe und gut krystallisierte Tone unterscheiden. Echt amorphe Tone (Termierit, Allophan) absorbieren außerordentlich stark und entfärben mit Gentianaviolett gefärbtes W. rasch und vollständig, wobei sie selbst bei wenigen μ Stärke undurchsichtig und nicht polychroitisch werden. Gut krystallisierte Tone färben sich dagegen nicht so stark, werden aber polychroitisch, wie an Färbungen mit Gentianaviolett, Methylenblau, Anilinblau, Anilinviolett u. Safranin bei Leverrierit, Kaolinit und Pholerit gezeigt wird. Den stärksten Polychroismus rufen die violetten Farben hervor, dabei entspricht die Vertikale zur Spaltbarkeit allemal dem Absorptionsminimum, und etwaiger natürlicher Polychroismus zeigt sich im nämlichen Sinne wie der künstliche. Sedimentäre Tone stehen zwischen den behandelten beiden Gruppen, mit stärkster Vergrößerung kann man bei jedem Teilchen den eben geschilderten Polychroismus

nachweisen, der ganzen M. scheint er zu fehlen, augenscheinlich weil die Teilchen zu fein und wirr gelagert sind. In der Natur sind die Tone mit verschiedenen Minerallsgg. im Kontakt und können dieselben absorbieren. Handelt es sich um einen Elektrolyten, so kann der Ton gewissen Ionen den Vorzug geben, z. B. aus Kaliumpermanganat das Manganoxyd, aus Eisendicarbonat das Eisenhydroxyd absorbieren. Man wird hiernach die natürlichen Tone als einfache Aluminiumsilicate von bestimmter Zus. auffassen, welche verschiedene fremde Stoffe in verschiedenen Verhältnissen absorbiert haben, also in ihrer Gesamtheit keine feste Zus. aufweisen. So haben bloß die deutlich krystallinen Kaoline annähernd die Zus. $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, während die feinen und namentlich die kolloidalen Tone sehr wechselvoll zusammengesetzte Körper sind, deren Absorptionsenergie mit der Feinheit wächst. Wahrscheinlich ist der *Glaukonit* ein Gebilde, welches entsteht, indem Ton sich zunächst durch Eisenaufnahme bräunt und dann durch Kaliaufnahme grün färbt. Man begegnet in der Natur allen möglichen Entwicklungsstadien.

Die Färbung ist für die Speziesbest. nicht verwertbar, da beispielsweise Magnesit und Ton sich gleichmäßig färben, Talk und Ton genau den gleichen Polychroismus erhalten, dagegen kann man in manchen Fällen die Reinheit einer Substanz prüfen (der Prasiolith von Bamle besteht aus einer sich stark und einer sich gar nicht färbenden Substanz), ferner kann man gelegentlich Stoffe von gleichem Aussehen unterscheiden (isotroper Bauxit färbt sich in 90%ig. A. als Lösungsmittel nicht, wohl aber isotroper Ton), schließlich kann man die Verteilung einer färbbaren Substanz in einem sonst nicht färbbaren Gestein demonstrieren. So findet man den nie fehlenden Ton in einem Kalkstein nicht (in Kreide entgehen der mikroskopischen Prüfung noch 20% Ton), dagegen tritt er gefärbt in seiner Menge und Verteilung auf das deutlichste hervor.

Vf. gibt folgende *Methoden zur Erkennung des Tones in Dünnschliffen.* Bei festen Kalksteinen wird der Schliff mit Benzin vom Objektträger gelöst, in die färbende Xylollsg. gebracht, in reinem Xylol soweit als möglich entfärbt (10 Min.) und dann in der gewöhnlichen Weise eingebettet. Wss. Farblsgg. geben schlechte Resultate, 90%ig. A. ist ebenso geeignet wie Xylol, absol. A. färbt zu matt. Die Wahl der Farbe richtet sich nach dem speziellen Fall, das im allgemeinen schön färbende Safranin empfiehlt sich nicht, wenn orangefarbenes Eisenoxyd zugegen ist, die violetten Farben schließen Verwechslungen aus, erzeugen energischen Polychroismus, machen aber etwas undurchsichtig. Bei lockeren, bröckeligen Kalken, deren Schliffe schwer herzustellen u. nicht umzubetten sind, verfährt Vf. folgendermaßen: Eine Fläche wird wie gewöhnlich angeschliffen, getrocknet und dann in alkoh. Lacklsg. gebracht. Durch nicht zu langes Erwärmen wird hierauf der A. verjagt und das Stück so gehärtet, daß es in mit Öl angefeuchtetem Schmirgel glatt geschliffen, mit Xylol gereinigt und mit Lack auf dem Objektträger befestigt werden kann. Nun wird das Präparat von der anderen Seite bis zur gewünschten, wegen der geringen Durchsichtigkeit des Lackes schwer abzuschätzenden Dicke angeschliffen, mit Xylol gereinigt, getrocknet, mit einem dünnen Kollodiumhäutchen überzogen, mittels einer Mischung von gleichen Tln. Chlf. u. absol. A. vom Objektträger gelöst und gefärbt wie oben beschrieben. Zum Färben benutzt man mit Vorteil 90%ig. alkoh. Lsgg., da sich alsdann das Kollodiumhäutchen nicht merkbar färbt und später nach dem Einbetten in Canadabalsam nicht zu bemerken ist. (Bull. Soc. franç. Minéral. **32**. 408—19. Dezember 1909.) ETZOLD.

Rohland, *Die Kolloidstoffe in den Tonen II.* Der Vf. polemisiert gegen die Kritik, die RIEKE und GREINER (S. 389) an seinen Anschauungen geübt hatten. (Sprechsaal **43**. 61—62. 3/2. Stuttgart.) SACKUR.

Reinhold Rieke, *Die Kolloidstoffe in den Tonen.* (Vergl. vorst. Referat.) Der Vf. weist die Polemik ROHLANDs zurück, da dieser seine Ausführungen zum Teil mißverstanden habe. (Sprechsaal **43**. 92. 17/2. Charlottenburg.) SACKUR.

A. Heath und **J. W. Mellor**, *Die Einwirkung der Hitze auf Feldspatkaolin- und Feldspatquarz-Gemische.* Die Vff. besprechen die scheinbare und wirkliche Porosität, sowie das wirkliche spezifische Gewicht der gebrannten Massen. Sie finden für die scheinbare Porosität den Ausdruck:

$$\frac{\text{Gew. des wassergesättigten Körpers} - \text{Gew. des lufttrockenen Körpers}}{\text{Gew. des wassergesättigten Körpers, unter W. frei aufgehängt}}.$$

Verbessert wird das Resultat durch Entfernung der Luft aus capillaren Kanälen im Innern des Körpers, indem man die Sättigung mit W. bei Siedehitze und im Vakuum vornimmt. — Wirkliche Porosität. Für das gesamte Porenvolumen ergibt sich der Wert $\frac{S_v - W}{S} = v - \frac{W}{S}$, worin S das spez. Gew. des gepulverten Materials ist, bezogen auf eine gegebene Fl., W das Trockengewicht des Körpers, v = Gesamtvolumen des Körpers (= Gewicht des flüssigkeitsgesättigten Körpers an der Luft — Gewicht desselben in der Fl.). Feldspat, auf 1300° erhitzt, zeigt 1. scheinbare Porosität a) bestimmt durch einfaches Sättigen mit Fl. 0,30%, b) durch Sättigen mit Fl. im Vakuum 6,12%, 2. wahre Porosität 15,15%. — Spezifisches Gewicht. Die Gewichtsbest. unter W. erfolgte nach vorheriger Zerkleinerung der gebrannten Massen zu unfühlbarem Pulver im mit destilliertem W. gefüllten Glasgefäß, bei vermindertem Druck und Erhitzen zum Sd. unter verschiedenen Vorsichtsmaßregeln. Sämtliche spezifischen Gewichte wurden für die betreffende Wassertemp. korrigiert. Resultate siehe im Original.

Die mkr. Unters. zeigte, daß bei 1300° bei genügend langer Brenndauer Feldspat im Maximum 20% Kaolin auflösen kann; je näher der Prozeß dem Sättigungspunkt kommt, desto langsamer verläuft er; Gemische mit mehr als 40% Kaolin werden bei 1300° nicht mehr fl. genug, um Luftblasen durch Verglasung einzuschließen; die B. einer Verb. in Massen mit 45% Feldspat + 55% Kaolin, sowie solchen mit 7,5% Feldspat + 92,5% Kaolin wird bestätigt, die Gemische zeigen in beiden Fällen krystalline Struktur; durch einwöchentliche Digestion der Probe in k. 40%ig. Fluorwasserstoff ließ sich eine Verbindung von der annähernden Zus. $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ isolieren; bei 1200° bleibt bei einem Zusatz von 7,5% Kaolin der größere Teil desselben ungel. Bei 1300° kann Feldspat etwa 15% Quarz aufnehmen; u. Mk. zeigen sich in der M. eingeschlossene, große Luftblasen; Gemische mit mehr als 40% Quarz sind zähfl. und blasenfrei. Weiter wird über die Wrkg. gesteigerter Tempp. auf Parianporzellan von der Zus. 60 Feldspat + 40 Kaolin berichtet. (Transact. Engl. Ceram. Soc. **7**. 80—100; Sprechsaal **42**. 725—27. 16/12. 1909.) BLOCH.

J. D'Ans, *Adsorbieren Tone und Zemente „CO_3-Ionen"?* Verrührt man Zement mit Soda-, bezw. Salmiaklsg., so setzt sich der freie Kalk der Zemente mit Na_2CO_3, resp. NH_4Cl zu $CaCO_3$ und NaOH, resp. $CaCl_2$ und NH_3 um. Die Tone verhalten sich gerade entgegengesetzt, insofern als beim Verrühren mit Sodalsg. stets eine geringe Bicarbonatbildung deutlich nachweisbar ist. Mit dem letzteren Versuchsergebnis stehen die Angaben und Schlußfolgerungen von ROHLAND (Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 46. **60**. 366; C. **1907**. II. 2078; **1909**. I. 343; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **4**. 243. **5**. 33; C. **1909**. II. 1706. 1902; Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 455; C. **1905**. II. 424) im Widerspruch. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**. 38—40. Januar. Darmstadt. Chem. Inst. der techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

H. Burchartz, *Die Eigenschaften deutscher Portlandzemente.* Zusammenstellung der Prüfungsergebnisse von 100 im Betriebsjahre 1907/08 untersuchten Portlandzementen. Die chemische Zus. ist nur in einigen Fällen festgestellt worden; die erhaltenen Werte liegen innerhalb der im Vorjahre gefundenen Grenzen. (Vgl. Vf. Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **25**. 62; C. **1907**. II. 855.) (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **28**. 1—22. Abt. 2. [Baumaterialprüfung].) RÜHLE.

W. Mathesius, *Die Entwicklung der Eisenindustrie in Deutschland.* Kaisergeburtstagsfestrede über die Entw. der Eisenindustrie und ihre wirtschaftliche Bedeutung für Preußen. (Stahl u. Eisen **30**. 225—38. 9/2. Berlin. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

P. Oberhoffer, *Die Bedeutung der Metallographie für die Eisenindustrie.* (Vortrag auf der Hauptversammlung der Eisenhütte Oberschlesien, Zweigverein des Vereins deutscher Eisenhüttenleute zu Gleiwitz.) Vf. zeigt an einigen, aus der Betriebspraxis entnommenen Beispielen den Wert der Metallographie (mkr. Unters.) für die Beurteilung der Arbeitseigenschaften des Eisens und für die Auffindung fehlerhafter Behandlungen während des Betriebes. — Anschließend an diesen Vortrag schildert **Heyn** die *Entwicklung der Metallographie* in Deutschland und die Bedeutung des Materialprüfungsamtes in Groß-Lichterfelde für diese Entw. Dem von OBERHOFFER erwähnten BAUMANNschen *Verfahren zur Feststellung örtlicher Anreicherungen von Sulfiden im Eisen* (mit H_2SO_4 angesäuertes AgBr-Papier) zieht Vf. das von ihm u. BAUER empfohlene Verf. (Seidenläppchen, befeuchtet mit Hg_2Cl und HCl) vor, da bei dem ersteren auch Phosphorwasserstoff schwarze Flecke gibt. — In seiner Erwiderung weist **Oberhoffer** auf die Diskussion zwischen BAUMANN und BAUER (Metallurgie **3**. 579) und die Arbeit von ROSENHAIN über Schlackeneinschlüsse (The Iron Age **1909**. 1557; Mitteil. des Internat. Verbandes f. d. Materialprüfung der Technik **1909**. Nr. 10; Stahl u. Eisen **29**. 1494.) hin. (Stahl u. Eisen **30**. 239—46. 9/2. 1910. [31/10.* 1909.] Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

H. Becker, *Über das Glühfrischen mit gasförmigen Oxydationsmitteln.* Einleitend stellt Vf. die Literatur über das Glühfrischen und die entkohlende Wrkg. von CO-CO_2-Gemischen zusammen. Nach den Verss. des Vf. treten beim Glühen eines Eisenstabes in einem CO-CO_2-Gemisch bei 800, 900 u. 1000° folgende Erscheinungen auf: Bei temperkohlehaltigem und weißem Roheisen nimmt die entkohlende Wrkg. des Gasgemisches mit steigendem CO_2-Gehalt und mit steigender Temp. zu. Bei getempertem Roheisen tritt bei einem Gasgemisch mit ca. 30% CO_2 bei 800°, 12% bei 900° und 2,85% bei 1000° praktisch keine Kohlenstoffveränderung ein. Bei weißem Roheisen ist die Einw. der Gasgemische bei 800° geringer als bei getempertem; bei 900 und 1000° ist kein Unterschied zu konstatieren. Die WÜSTsche Auffassung über das Glühfrischen wird dadurch bestätigt. Zum Glühfrischen kommen (wegen der Reaktionsgeschwindigkeit) nur Tempp. zwischen 900 u. 1000° in Betracht. Bei 900° findet bei einem Gasgemisch mit 28% CO_2, bei 1000° mit 24% eine merkliche Oxydation des Eisens nicht statt. Der Abhandlung sind Zeichnungen der gebrauchten Apparate, Tabellen, Diagramme und Schliffbilder beigegeben. (Metallurgie **7**. 41—59. 22/1. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

G. Charpy und **S. Bonnerot**, *Über die Zementierung des Eisens durch festen Kohlenstoff.* (Vgl. GUILLET u. GRIFFITHS, C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 125; C. **1909**. II. 1597.) Vff. haben Martinstahl, Zuckerkohle, Graphit und Diamant

zuvor in getrennten Röhren bei 1000° evakuiert, das Metall sodann möglichst rasch mit dem Kohlenstoff zusammengebracht und beides darauf, stets im Vakuum der Hg-Luftpumpe, zuerst auf etwa 700° bis zum Aufhören der Gasentw., und dann mehrere Stunden auf 1000° erhitzt. Eine Zementierung trat unter diesen Versuchsbedingungen nicht ein. Fester Kohlenstoff zementiert also das Eisen bei Abwesenheit von Gasen bei 1000° nicht, dagegen bedarf es zur Entscheidung der Frage, ob die Diffusion des Kohlenstoffs in das Innere des Gußeisens oder Stahls mit oder ohne Mitwirkung der okkludierten Gase vor sich geht, noch erneuter Verss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 173—75. [17/1.*].) DÜSTERBEHN.

Isador Ladoff, *Die technische Verwendung von Titan.* Titanverbb. wurden vor mehr als einem Jahrzehnt für Färbezwecke empfohlen; später fanden Titanerze, besonders durch ROSSIs Bemühungen, in der Metallurgie Verwendung, namentlich zur Erschmelzung der Titanstähle. Titan erhöht nicht nur die Festigkeit, sondern in beträchtlichem Maße auch die Elastizität des *Stahles.* (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 642—44. September [17/7.] 1909.) HELLE.

P. de Sornay, *Über die Wirkung der schwefligen Säure auf die Farbstoffe des Zuckerrohres.* Aus den Verss. des Vfs. geht hervor, daß die schweflige S. auf die *Zuckersäfte* nicht entfärbend wirkt durch Aufnahme von O aus den Farbstoffen u. Übergang in Schwefelsäure (nach E. URBAIN), sondern daß sie (in Übereinstimmung mit PELLETs Ansicht) durch sich selbst wirkt, d. h. durch Einw. auf den Farbstoff, und daß sie die weitere Färbung der färbbaren Stoffe verhindert, eine Wrkg., welche an Wichtigkeit noch die eben genannte übertrifft. Die Oxydation durch Luft oder durch Desoxydation der Farbstoffe der Säfte ist in der Kälte gleich Null, verläuft aber bei höherer Temp. rascher und erfolgt mit dem O der Luft u. fremder organischer Stoffe im Zucker. Das V. von Sulfaten bei der Sulfitierung ist auf schwefelsäurehaltige SO_2 zurückzuführen. Die Best. der SO_2 durch Jod ist die einzige brauchbare Methode zur Best. des Gesamtschwefels in den Säften, bei der nur alkalimetrischen Best. allein werden 50% SO_2 nicht wiedergefunden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 676—81. Januar. Stat. Agron. Ile-Maurice.) BLOCH.

A. Herzfeld, *Die Prüfung des Claassenschen Verfahrens der Zurücknahme von Abwässern auf die Diffusionsbatterie in der Zuckerfabrik Dormagen durch das Institut für Zuckerindustrie.* Bericht über eine einwöchentliche Prüfung der nach den CLAASSENschen Patenten (vgl. DRP. Nr. **211128**; C. **1909**. II. 403) arbeitenden Zuckerfabrik Dormagen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1910**. 108—61. Februar. Inst. f. Zuckerindustrie.) FRANZ.

E. Parow und **O. Matzdorff**, *Versuche über Stärkeausbeute bei Kartoffeln der Ernte des Jahres 1909.* (Vgl. Ztschr. f. Spiritusindustrie **32**. 72; C. **1909**. I. 1275.) Mehrere Proben der Sorte „WOHLTMANN" zeigten nicht ganz den gleichen Stärkegehalt. Die Angaben der Methoden von PAROW u. REIMANN stimmten untereinander und mit dem Ergebnis der quantitativen fabrikmäßigen Aufarbeitung gut überein. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **33**. 79. 24/2. Lab. des Vereins der Stärkeinteressenten in Deutschland.) PINNER.

O. Mohr, *Qualitätsverschlechterung des vergällten Branntweins und ihre Verhütung.* Das rasche Unbrauchbarwerden von Spiritusapparaten (Lampen etc.) beruht meist auf Verunreinigungen des Brennmaterials die den Docht verstopfen. Diese Verunreinigungen bestehen hauptsächlich aus Schmierölen, Petroleum, Essig-

säure, Zucker, die aus unsauberen Gefäßen stammen. Zink aus verzinkten Fässern wird durch 90%ig. Spiritus angegriffen, auch Gelatine und Kollodium sind etwas l., Rost bewirkt Braunwerden des Spiritus. Vf. empfiehlt die Auskleidung der Holzfässer mit belichteter Chromgelatine. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **33**. 53—54. 10/2. Inst. f. Gärungsgewerbe. Abt. f. techn. Spiritus.) PINNER.

Karl Mendel, *Worin ist die Vollmundigkeit des Bieres bedingt?* Vf. erklärt die Bedingungen für die *Vollmundigkeit des Bieres* mit Hilfe der *Kolloidchemie.* Das Bier stellt ein mehrphasiges kolloides System dar, in dem die Extraktivstoffe als emulsoide u. die CO_2 als gasförmige Phase aufzufassen sind. Die Vollmundigkeit des Bieres hängt von dem Dispersitätsgrad der Lsg. ab. Je geringer die Dispersität, desto vollmundiger ist das Bier. Als Faktoren, welche Zustandsänderungen hervorrufen können, kommen sowohl freie Energien (Oberflächenspannung und Zirkulationsbewegung durch aufsteigende CO_2) wie Zusätze (A. und CO_2) in Betracht. (Allg. Ztschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabrikation **1909**. Nr. 49. 50. 51; Ztschr. f. ges. Brauwesen **33**. 77—80. 12/2.) PINNER.

A. Trillat, *Untersuchung über die Ursachen, welche die Bildung von Acetaldehyd im Wein begünstigen.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 546; C. **1909**. II. 155.) Vf. hat den Einfluß der Lüftung und des Altwerdens des Weines, der Ggw. von Hefe oder Krankheitskeimen im Wein u. der Ggw. von Sauerstoffüberträgern, insbesondere von Fe, im Wein auf die B. von Acetaldehyd studiert. Es ergab sich, daß alle diese Einflüsse die B. von Acetaldehyd begünstigen, und daß die hierbei entstehenden Aldehydmengen groß genug sind, um die l. c. geschilderten teilweisen Fällungen von Farbstoff hervorzurufen u. die Veränderungen des Weines zu erklären. Bezüglich der Wrkg. des Fe vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 792; C. **1909**. I. 1599. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 71—78. 20/1.) DÜSTERB.

G. Hauser, *Beiträge zur modernen Seifenfabrikation.* In der Seifenindustrie fehlt noch vielfach die nötige chemisch-technische Bildung und Kenntnis, deren Mangel sich besonders dann bemerkbar macht, wenn es sich aus wirtschaftlichen Gründen darum handelt, für einzelne Öle oder Fette des Ansatzes den besten, billigsten Ersatz zu finden, ohne daß eine durchgreifende Eigenschaftsänderung des fertigen Fabrikats auftritt. Vf. bespricht in diesem Sinne die verschiedenen Rohmaterialien der Seifenindustrie, so zunächst den Talg, bezw. Seifentalg, Talgfett. Durch Verarbeitung niederschm. Talgsorten mit hochtitrigen, bezw. auch durch Ersatz des Talges durch chinesischen Pflanzentalg, durch gebleichtes Palmöl, Mowrahfett, Walrat, Cottonstearin etc. wird man unter Berücksichtigung der Eigenart der einzelnen Fette in der Qualität sich gleichbleibende Seifen erzielen können. Nächst dem Talg werden in der Seifenfabrikation Cocosöl und Kernöl — dieses ist gegenwärtig der Grundstock der Haushaltseifen — ferner Cottonöl und als dessen Ersatz neuerdings Sojabohnenöl verwandt. Hauptbedingung hierbei ist die gründliche Kenntnis der chemischen und physikalischen Eigenschaften der betreffenden Fette und Öle. (Seifensieder-Ztg. **37**. 134—36. 9/2. und 163—64. 16/2.) ROTH-Cöthen.

E. Hess, *Die Anfertigung einer Eschwegerseife unter analytischer Kontrolle.* Die Herst. der *Eschwegerseife* besteht einmal in der Verseifung eines geeigneten Fettansatzes mit Lauge und in dem vom Vf. Krystallisation genannten Austreten der Seifen hochmolekularer Fettsäuren aus der Mutterlauge einer mit Seifen niedrigmolekularer Fettsäuren gesättigten Salzlsg. Zur Abscheidung dieser Fettsäuren dienen Elektrolyte wie Kochsalz, Pottasche, Soda oder Wasserglas, und zwar meist gemischt. In der Praxis nennt man das Zusetzen der Elektrolyte allgemein das

„Kürzen" der Seife. Zur Leitung des Siedeprozesses ist die Best. des freien Alkalis und die des Fettsäuregehaltes erforderlich; die Seife muß, damit der Sud gelingt, nahezu neutral sein. Der Praktiker nennt das Neutralisieren der Seife „*Abrichten*." Durch die Best. der Fettsäuren reguliert man die Ausbeute, die man auf 200% hält, und verhütet ein Überkürzen der Seife. Der erste, für Eschwegerseifen charakteristische Ansatz bestand zur Hälfte aus Talg, zur Hälfte aus Palmkernöl, der erstere lieferte die hochmolekularen, das letztere die niedrigmolekularen Fettsäuren. Statt Palmkernöl wird auch Cocosöl, statt Talg gebleichtes Palmöl, Naturknochenfett, Olein etc. verwendet; sogar aus Cotton- u. Cocosöl werden heute Eschwegerseifen gesotten. Statt der Fette selbst werden auch deren Fettsäuren benutzt. Vf. bespricht sodann eingehend den Siedeprozeß einer Eschwegerseife, a) das Vorsieden des Talges und Trennen des Leimes mit Lauge, b) das Abziehen der Lauge und Schmelzen der Abfälle, c) das Versieden des Leimfettes, Abrichten der Seife und Best. der Ausbeute und d) das Kürzen u. Färben. (Seifensieder-Ztg. **37**. 110—11. 2/2.) ROTH-Cöthen.

H. Mann, *Zur Verwendung der terpen- und sesquiterpenfreien ätherischen Öle, „Sachsse"*. (Vgl. S. 778.) Die neuen Öle kommen vor allem für einfache Parfümeriegattungen in Betracht, besonders für Taschentuchparfürms, für Kopfwässer, Zimmerparfüms, Mundwässer, die sogenannten Wasserparfüms — diese werden für den Export vornehmlich nach Gegenden gebraucht, wo u. a. die Religion der Verwendung des A. selbst in dieser Form feindlich gegenübersteht, wie in Indien — für Blumenhaaröle und für Toilettenseifen. Vf. gibt nähere Vorschriften zur Darst. aller dieser *Parfümerien* unter Verwendung der terpen- und sesquiterpenfreien SACHSSEschen äth. Öle. (Seifensieder-Ztg. **37**. 111—12. 2/2. und 136—37. 9/2.) ROTH-Cöthen.

O. T. Joslin, *Die Wiedergewinnung des Glycerins nach dem Twitchell-Verfahren verglichen mit der Wiedergewinnung des Glycerins aus Abfallseifenlauge.* Aus den Ausführungen des Vfs. ist zu entnehmen, daß die *Gewinnung des Glycerins* nach dem TWITCHELL-Prozeß vorteilhafter ist als diejenige aus Seifenunterlauge, so daß Vf. meint, dieser werde bald ziemlich allgemein in Anwendung sein. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 654—56. September [17/7.] 1909.) HELLE.

Carl Th. Mörner, *Über Rasillit.* Die Untersuchung dieses Rasier-(Enthaarungs-) Mittels ergab folgendes: Das grauweiße Pulver riecht stark nach Zimt- u. Bittermandelöl. 31,6% sind in 2%ig. HCl unl. Mineralpulver (Al- u. Mg-Silicat nebst $SrSO_4$), ungel. bleibt auch Stärke. In Lsg. gehen unter H_2S-Entw. Sulfid von Sr und Mg, sowie von (eventuell Oxyd) Zn. Die Verhältnisse sind folgende: In HCl l. Sr beträgt 26,2% des Präparats, Zn 18,2%, Mg 2,7% (berechnet als Oxyd). Ca (nur in Spuren), Ba, K, Na, Menthol, Amylacetat wurden nicht gefunden. Frühere Mitteilungen (Pharm. Zentralhalle **50**. Nr. 52) über Rasillit geben eine andere Zus. an. (Pharm. Zentralhalle **51**. 87—88. 3/2. [Januar.] Upsala.) HEIDUSCHKA.

J. Davidsohn, *Zur Kenntnis der Naphthensäuren und des naphthensauren Natriums.* Naphthensaures Natrium oder *Myloin* ist ein der Schmierseife sehr ähnliches Prod. von gelber Farbe, welches bei der Kerosinreinigung aus den Laugenabfällen in Baku oder Grosny gewonnen wird, und das hauptsächlich aus naphthensaurem Na und W. besteht, gewöhnlich auch kleine Mengen gebundener Schwefelsäure u. Carbonat enthält. Ein zur Darst. von Natronseifen verwendetes Präparat ergab 36,05% W., 9,25% Gesamtalkali (Na_2O), 6,67% gebundenes Alkali (Na_2O), 46,83% Naphthensäuren, 2,32% Soda, kein freies Alkali; Säurezahl der ab-

geschiedenen Naphthensäuren 257; mittleres Mol.-Gew. derselben 217,9. Die Zus. des Surrogats ist eine ziemlich schwankende, besonders hinsichtlich des Gehaltes an Naphthensäuren. Die Naphthensäuren sind mit Wasserdampf stark flüchtig. Naphthensaures Na wird im W. hydrolytisch gespalten, von A. aber schwächer (erst von etwa 18 volum-%-ig.) als die gewöhnlichen Seifen, die schon in 40%ig. A. Dissoziation erleiden. Eine alkoh. Lsg. von naphthensaurem Na verhält sich gegen Methylorange analog den gewöhnlichen Seifen wie ein Alkali, man kann das Alkali direkt mit SS. titrieren. Das naphthensaure Na eignet sich sehr gut zur Mitverarbeitung bei der Herst. von Natronseifen, da es von guter Schaum- u. Waschkraft ist und stark desinfiziert. Eine Kernseife aus Talg, Cocosöl, Sonnenblumenöl und Myloin war vollständig fest, hatte schönes Aussehen, u. der penetrante Geruch des Surrogats war durch die anderen Fette erheblich abgeschwächt. Die von CHARITSCHKOW (Seifensieder-Ztg. **34**. 509) zum Nachweise des naphthensauren Na empfohlenen Rkk. liefern kaum brauchbare Resultate, da die Methyl- u. Äthylester zwar angenehm fruchtätherartig, die Ester der anderen Fettsäuren aber zum Teil noch viel angenehmer nach Fruchtäther riechen. Auch die grüne Färbung des Cu-Salzes liefern alle Seifen. Dagegen gibt Eisenchlorid mit wss. Mineralseife eine braune Lsg., wenn man mit PAe. umschüttelt; gewöhnliche Seifen geben, abgesehen von Harzseifen, diese Rk. nicht. Man kann demnach durch $FeCl_3$ die *Naphthensäuren* in allen *Seifen*, die frei von Harz sind, *nachweisen*. Weiter sind die Erdalkalisalze der Naphthensäuren in h. W. nicht unerheblich l., während die alkal. Erden der Fettsäuren in W. so gut wie vollständig unl. sind. Man prüft also auf die Anwesenheit von Mineralseife, indem man ein wenig der Seife in W. löst, mit einer ca. 10%ig. Lsg. von $MgCl_2$ im Überschuß versetzt, kocht, filtriert, das Filtrat im Wasserbad auf ein kleines Volumen einengt und mit einigen Tropfen gewöhnlicher HCl versetzt, worauf eine weiße, deutliche Ausscheidung entstehen muß. Die quantitative Best. in den Natronseifen nach BRAUN (Seifenfabrikant **1908**. 36) beruht auf unzutreffenden Voraussetzungen. Einerseits sind, ebenso wie das naphthensaure Blei, auch die Bleisalze der Linol- und Linolensäure, sowie der Harzsäuren in Ä. l., andererseits absorbieren die Naphthensäuren in erheblichem Maße Jod. (Seifensieder-Ztg. **36**. 1552—53. 22/12. 1590—92. 29/12. [25/10.] 1909. Lehr-Inst. f. Seifen-Industrie. Berlin.) BLOCH.

Ed. Justin-Mueller, *Über die Bildung des p-Nitranilinrotes.* (Vgl. Färber-Ztg. **17**. 202; C. **1906**. II. 640 und PRUD'HOMME und COLIN, Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 779; C. **1909**. II. 1089.) Vf. legt dar, daß sich das technische p-Nitranilinrot, d. i. der in Ggw. eines Ricinusölpräparates auf der Faser selbst erzeugte Farbstoff, nur in einem Diazobade bilden kann, welches keine freie Mineralsäure enthält, u. daß der blaustichige Ton u. der Glanz des Rots in direkter Beziehung zum Ricinat steht. Das Ricinusöl verbindet sich mit dem Azokörper zu einem kolloidalen Komplex, $(C_{18}H_{34}O_3)_x(OH \cdot C_{10}H_6 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_x$. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 60—64. 20/1. 1910. [Dez. 1909.] Paris.) DÜSTERBEHN.

P. Heermann, *Über das Anlaufen von Goldfäden in Stickereien und Geweben.* Die Prüfung eines Uniformstücks mit silbervergoldeter Stickerei, die an zahlreichen Stellen schwarz angelaufen war, ergab, daß der rote Stoff Schwefelverbb. enthielt, auf deren Ggw. das Anlaufen der Stickerei zurückzuführen war. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **28**. 57—60.) HENLE.

Jaroslav Milbauer, *Physikalisch-chemische und technische Studien über die Mennige.* III. Über die Zersetzung der Mennige. (Vgl. Chem.-Ztg. **33**. 950; C. **1909**. II. 2050.) Die Zers. der Mennige beginnt bei 470° und findet stets in

einem in 3 Stdn. erreichbaren Gleichgewichtszustande ihre Vollendung. Die Existenz der Mennige ist ausgeschlossen: im O-Gas bei 600°, in der Luft bei 565° und in CO_2 bei 550°. Im Vakuum bei 550° ist die Zers. auch eine schnelle, aber keine augenblickliche; in 2 Stdn. ist sie vollendet. Bereits bei 530° wird Mennige im Vakuum völlig zers. Die Zers. von PbO_2 ist unter denselben Bedingungen verfolgt worden. Graphische Darstst. der Ergebnisse lassen die obwaltenden Verhältnisse klar hervortreten. (Chem.-Ztg. **34**. 138—40. 12/2. Prag.) RÜHLE.

S. R. Trotman und **S. J. Pentecost**, *Über das Kochen roher Baumwolle mit Soda.* Es bezweckt die Entfernung des der Faser natürlich anhaftenden Fettes, der Albuminoide, Pektin- u. Gerbstoffe und des Schmutzes. Um Erfolg zu haben, sind folgende Bedingungen einzuhalten: 1. Verwendung geeigneten W. 2. Sorgfältiges, gleichmäßiges Einpacken der Baumwolle in den Kocher u. gleichmäßige Zirkulation der Lauge darin. 3. Abwesenheit von Luft-O. 4. Ggw. genügender Menge Soda. 5. Vollständiges Entfernen der Soda sofort nach dem Kochen. 6. Vermeiden jeder direkten Berührung der Baumwolle mit Dampfzuleitungsrohren. 7. Reinheit der verwendeten Reagenzien. Zu 1. Das verwendete W. soll so weich wie möglich sein. Zu 2. Nur dann kann die Baumwolle gleichmäßig von der Lauge umspült und stetiger Ersatz verbrauchter Lauge durch frische erzielt werden. Zu 3. Während verd. Na_2CO_3-Lauge Cellulose bei Abwesenheit von Luft-O nicht angreift, bildet sie bei Ggw. solches Oxycellulose. Zu 4. Die Lauge muß nicht nur die Baumwolle völlig bedecken, sondern auch stark genug sein, alle Unreinigkeiten zu verseifen u. löslich zu machen. Zu 5. Es soll hierdurch einer etwaigen nachträglichen Einw. des Luft-O (s. zu 3.) und einer infolge Verdunstung eintretenden Konzentrierung der Lauge und dadurch bedingter Schrumpfung vorgebeugt werden. Zu 6. Zur Vermeidung von Verbrennen der Faser. Zu 7. Verunreinigungen der Soda haben einen größeren Einfluß als gewöhnlich bekannt ist. Es enthält Baumwolle:

	gut gekocht	schlecht gekocht
Mineralstoffe	0,05—0,75 %	1,00 %
Fett	0,10—1,15 %	0,35—0,70 %
Seife	Spuren	0,25—0,50 %
N	0,05—0,10 %	0,25—0,35 %.

Neben Soda werden, mit oder ohne gleichzeitiger Verwendung von Alkalihydroxyden, vor allem Na-Silicat, Na-Borat oder Borax benutzt. Die Wrkg. der Soda und des Borax ist hauptsächlich eine emulgierende, keiner der beiden Stoffe besitzt eine schädigende Wrkg. auf die Baumwolle. Verwendung von Na-Silicat ist trotz seiner großen reinigenden Wrkg. nicht rätlich wegen der Möglichkeit der Abscheidung von SiO_2. Die größte reinigende Wrkg. haben Alkalihydroxyde. Weitere Bemerkungen betreffen den ungünstigen Einfluß, den ein schlechtes Kochen auf den Bleichprozeß ausübt, und die Veränderungen, die das Kochen in physikalischer Hinsicht an der Baumwolle veranlaßt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 4—6. 15/1. 1910. [7/12.* 1909].) RÜHLE.

A. Sanin, *Der Einfluß verschiedener Bedingungen auf die Vollständigkeit der Tanninfixierungen auf baumwollenen Geweben mit Brechweinstein.* (Forts. von S. 822.) Abgewogene Baumwollstreifen wurden bei gewöhnlicher Temp. mit 1%ig. Tanninlsg. imprägniert, auf der Klotzmaschine von überschüss. Tanninlsg. befreit, wiederum gewogen und in Brechweinsteinlsg. gebracht, wobei sowohl die Zeit der Imprägnierung des Gewebes in der Brechweinsteinlsg. wie auch die Konzentration der Brechweinsteinlsg. in mannigfacher Weise variiert wurden; bei einigen Verss. wurden ferner der Brechweinsteinlsg. 5—10% NaCl zugesetzt. Nach beendeter

Imprägnation in der Brechweinsteinlsg. wurde gespült, getrocknet und gewogen, und aus der Gewichtszunahme der Streifen die Menge des fixierten u. unfixierten Tannins berechnet. Die Verss. lehren, daß zur vollständigen Fixierung des Tannins auf dem Gewebe die Imprägnierung mit Brechweinsteinlsg. eine ganz bestimmte Zeit dauern muß (bei Anwendung 0,5 %ig. Brechweinsteinlsg. u. bei gewöhnlicher Temp. betrug die erforderliche Zeit 40 Min.; bei längerem Verweilen in der Brechweinsteinlsg. nahm die Menge des unfixierten Tannins bis zu einem bestimmten Grenzwert wieder zu); daß mit abnehmender Konzentration der Brechweinsteinlsg. die Menge des unfixierten Tannins zunimmt, u. daß ein Zusatz von NaCl zur Brechweinsteinlsg. die Fixierung des Tannins begünstigt. — Bei sehr rascher, nur einige Sekunden dauernder Beizung mit stärkerer (3 %ig.) Tanninlsg. und darauffolgender ebenfalls sehr kurze Zeit dauernder Fixierung mit Brechweinstein gehen, wie besondere Verss. ergaben, große Mengen von Tannin unausgenutzt verloren. (Ztschr. f. Farbenindustrie 9. 49—54. 15/2. Kiew. Polytechnikum.) HENLE.

F. E. Gallagher, *Hygienische Wichtigkeit des Schwefelgehaltes in Gas.* Vf. ermittelte, daß selbst bei beschränkter Ventilation beim Verbrennen von Gas, das Schwefel als CS_2 enthält, kein wahrnehmbarer Geruch nach SO_2 auftritt. Bei geschlossenen Türen und Fenstern und möglichst beschränkter Ventilation erneut sich die Zimmerluft 1,8 mal in der Stunde; bei günstiger Ventilation ist der Luftwechsel verschiedene Male häufiger. Bezüglich der Verschlechterung der Luft durch CO_2 ließ sich feststellen, daß ein lebhaft sich bewegender Mensch etwa die gleiche Wirkung hat wie eine Gasflamme, die mit einer Geschwindigkeit von 5 Fuß in der Stunde brennt. Die Bekleidung der Wände und Decke mit Papier beeinflußt nur wenig das Aufnahmevermögen des Putzes für SO_2. Die bei der Verbrennung von Leuchtgas entstehenden S-haltigen Gase werden aus der Zimmerluft entfernt einmal durch Ventilation, dann durch Kondensation mit Wasserdampf an kalten Wänden und Fenstern und schließlich durch die alkal. Bestandteile des Bewurfes der Wände. In dem Maße, wie der S-Gehalt der Zimmerluft zunimmt, wird auch die Aufnahme durch den Putz lebhafter, so daß die S-haltigen Gase verhältnismäßig schnell beseitigt werden. Berechnungen des SO_2-Gehaltes der Zimmerluft aus dem Schwefelgehalt des zuströmenden Gases sind unzuverlässig, wenn nicht gleichzeitig auch berücksichtigt wird, daß SO_2 auf verschiedenen Wegen entweichen kann. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 656—57. September [17/7.] 1909. Lab. of ARTHUR D. LITTLE.) HELLE.

Patente.

Kl. 4r. Nr. 219640 vom 24/4. 1908. [3/3. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 216871 vom 7/1. 1908.)

René Laigle, Paris, *Verfahren zur Herstellung von massiven Glühkörpern für Glühlichtbrenner aus einer plastischen, Thor- und Ceroxyd als lichtgebende Oxyde enthaltenden Masse.* Das als Bindemittel verwendete *Berylliumoxyd* wird im Verhältnis von 1% zugefügt.

Kl. 6b. Nr. 219756 vom 4/6. 1908. [8/3. 1910].

Ernst Vahlen, Halle a/S., *Verfahren zur Darstellung eines die alkoholische Gärung beschleunigenden Stoffes aus dem Pankreas.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß der *Pankreas* durch Kochen mit S. zers., der in S. unl. Anteil des

Reaktionsgemisches mit Alkali behandelt und die alkal. Lsg. mit S. gefällt wird. Die gewonnene S. ist in W. wl., in A. und Ä. unl., sie zers. *Zucker* nicht direkt, übt aber auf die Zuckerzers. durch Hefe eine erhebliche beschleunigende Wrkg. aus.

Kl. 8m. Nr. 219757 vom 22/3. 1907. [9/3. 1910].

Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer, Akt.-Ges., Grünau b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Färbebädern, bezw. trockener, in Wasser löslicher hochprozentiger Alizarinpräparate für Färbereizwecke.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß *Alizarin*, *Purpurin* oder *Isopurpurin* durch eine höchstens dem Monoalkalisalz dieser Verbb. entsprechende Menge Alkalilauge in Lsg. gebracht und der Lsg. gegebenenfalls Alkalisalze organischer oder anorganischer schwacher SS. in einer dem Alkali ungefähr äquivalenten Menge zugesetzt werden, wonach bei der Herst. trockener Präparate zur Trockne eingedampft wird.

Kl. 12c. Nr. 219749 vom 21/4. 1906. [9/3. 1910].

Johannes Bock, Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Beförderung des Wachstums von Krystallen durch Krystallisation in Bewegung.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man zur Erzielung einer lebhaften Bewegung in der auskrystallisierenden Lsg. und zur Regelung der Wachstumsgeschwindigkeit der Krystalle Dampf in an sich bekannter Weise in der Lsg. entwickelt, diesen unmittelbar nach seinem Austritt aus dem Kocher in einem Oberflächenkondensator kondensiert und das erhaltene Kondensat in stetigem Arbeitsgange ganz oder teilweise in die krystallisierende Lsg. zurücklaufen läßt.

Kl. 12e. Nr. 219759 vom 6/8. 1907. [8/3. 1910].

Arthur Wilhelmi, Beuthen, O.-S., *Füllkörper für Reaktionstürme, Wärmeaustauschapparate u. dgl.* Die Füllkörper sind gekennzeichnet durch bei senkrechter Lage des Körpers abwechselnd nach rechts und links vorspringende, mit Hohlräumen und schräg abfallenden Flächen versehene, im Querschnitt dreieckige Ansätze, durch die beim Zusammenbau mehrerer Füllkörper Reaktionsräume von ebenfalls dreieckigem Querschnitt gebildet werden.

Kl. 12i. Nr. 219789 vom 30/5. 1908. [8/3. 1910].

Scherfenberg & Prager, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure in Bleikammern.* Das zur Rk. nötige W. wird auf im Innern der Kammer angeordnete durchbrochene, zweckmäßig mit geriffelter, gewellter oder ähnlicher Oberfläche versehene Zwischenwände aufgespritzt. Zu den Zwischenwänden werden die in der Kammerdecke befindlichen Düsen so angeordnet, daß das eingespritzte Wasser auf die Seitenflächen der Querwände treffen muß. Diejenigen Teile des eingespritzten W., die bis zur Berührung der Wandflächen mit den Gasen nicht in Rk. getreten sind, werden von den Zwischenwänden aufgenommen, an u. in denen sie langsam herunterrieseln, um von den vorher in Rk. getretenen, durchströmenden Gasen vollständig getroffen zu werden, so daß in die Kammerschale keine verd. Fl., sondern immer nur eine verstärke Säure gelangen kann. Als Zwischenwände werden zweckmäßig stufenförmige Wände von konischem, sich nach oben verjüngendem Querschnitt verwendet, oder sie werden im Profil geschweift oder gekrümmt eingerichtet und zweckmäßig mit gerillter, gewellter, geriffelter oder ähnlicher Oberfläche versehen. Zur Herst. der Zwischenwände können auch Einsatzkörper mit gerillter Oberfläche verwendet werden. An Stelle von W. oder Dampf können auch andere Fll., so z. B. verd. Schwefelsäure, auf die Zwischenwände aufgespritzt werden.

Kl. 12i. Nr. 219790 vom 7/10. 1908. [8/3. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von festem Natriumsuperoxyd, bezw. Natriumsuperoxydhydrat. Wasserstoffsuperoxyd*lsgg. werden mit Ätznatron, bezw. Natronlauge im Überschuß versetzt. Bei genügender Kühlung fallen quantitativ perlmutterglänzende Krystalle von *Natriumsuperoxydhydrat*, $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$, aus.

Kl. 12i. Nr. 219829 vom 16/12. 1906. [10/3. 1910].

Hugo Petersen, Wilmersdorf, *Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure in Bleikammern.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß eine in zwei voneinander getrennte Abteilungen zerlegte Glover- und Gay-Lussac-Apparatur verwendet wird, deren eine Abteilung nur mit gewöhnlicher starker Nitrose, bezw. Gloversäure, die andere mit schwächerer S. berieselt wird, welche einerseits Stickstoffoxyde aufzunehmen, andererseits die aufgenommenen Stickstoffoxyde schon bei verhältnismäßig niederer Temp. abzugeben vermag. Es ist bei dieser Kammeranlage möglich, die Zufuhr von Stickstoffsäuren zu verstärken und bei dieser hochgesteigerten Zufuhr sämtliche Stickstoffoxyde wieder aufzufangen, bezw. ihr Entweichen zu verhindern, ohne dabei die Konzentration der auf den Haupt-Gay-Lussac gehenden Gloversäure und ihre leichte Denitrierung zu beeinträchtigen. Die von der dünnen S. des unmittelbar auf die Reaktionsräume folgenden Gay-Lussac des zweiten Systems nicht absorbierten Stickstoffoxyde werden leicht von dem nun folgenden Gay-Lussac des ersten Systems aufgenommen, und die durch die aus den Kammern etwa entweichenden Wasserdämpfe verd. SS. werden wieder in dem Denitrierturm durch Schwefelsäurebildung verstärkt. Die SS. des zweiten Systems werden infogedessen keine merkliche Verdünnung erfahren.

Kl. 12o. Nr. 219242 vom 5/10. 1907. [4/3. 1910].

Saccharinfabrik, Aktiengesellschaft, vorm. Fahlberg, List & Co., Salbke-Westerhüsen a. Elbe, *Verfahren zur Herstellung von Chlorbenzol aus Benzol und Chlor in Gegenwart eines Überträgers.* Es hat sich herausgestellt, daß bei Benutzung eines Gemisches von *Eisenchlorid* mit fein zerteiltem, metallischem *Eisen* die Rk. außerordentlich regelmäßig und ohne wesentliche Erhöhung der Temp. verläuft, so daß ein Kühlen nicht notwendig ist, und eine sehr gleichmäßige Salzsäurentw. vor sich geht. Man verfährt in der Weise, daß man die Einführung des Chlors in das Reaktionsgefäß unterbricht, bevor sämtliches in diesem enthaltene *Benzol* chloriert ist. Dies hat zur Folge, daß im wesentlichen nur *Monochlorbenzol* entsteht, und Bedingungen für die B. von *Dichlorbenzol* nicht vorhanden sind. Man hat alsdann im Reaktionsgefäß neben dem Überträger, dem gebildeten Monochlorbenzol und unwesentlichen Mengen von Dichlorbenzol noch freies Benzol. Man destilliert bei einer Temp. von nicht über 80° ab. In dem Gefäß bleibt als trockne M. der Katalysator zurück, der nicht allein unverändert geblieben ist, sondern infolge des Reaktionsvorganges an Wirksamkeit gewonnen hat, so daß er mit Vorteil stets im Kreislauf weiter benutzt werden kann.

Kl. 12o. Nr. 219243 vom 19/4. 1908. [4/3. 1910].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. **E. Schering**), Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines Terpenalkohols aus den Halogenwasserstoffadditionsprodukten des Pinens.* Es hat sich gezeigt, daß man zu einem *Terpenalkohol*, $C_{10}H_{17}OH$, gelangt, wenn man mild wirkende basische Agenzien bei nicht zu hohen Tempp. — zweckmäßig 160° nicht übersteigend — in Ggw. von W. auf die Halogenwasserstoffadditionsprodd. des Pinens einwirken läßt, vorteilhaft unter Druck u. kräftigem Rühren, wobei die *Camphen*bildung erheblich zurücktritt. Das erhaltene Rohprod. wird als-

dann in einer geringen Menge eines geeigneten KW-stoffes, z. B. Bzl., gelöst und die getrocknete Lsg. einer fraktionierten Destillation, die eventuell im Vakuum vorgenommen werden kann, unterworfen. Die unter gewöhnlichem Druck bei etwa 200—210° oder unter 20 mm bei etwa 90—100° sd. Anteile werden gesondert aufgefangen. Geeignete basische Agenzien sind die Alkalien in verd. Lsg. die Hydroxyde der alkal. Erden, ferner die Hydroxyde und Oxyde von Metallen, wie z. B. Blei und Zink, gewisse basische Salze, wie Alkali- und Erdalkalicarbonate etc. Als besonders wirksam hat sich frisch dargestellte Kalkmilch bei einer Temp. von etwa 135—150° erwiesen. Der Terpenalkohol schm. nach mehrmaligem Sublimieren bei 149—150°; $Kp._{760}$ 204—206°; er spaltet beim Erwärmen mit verd. SS. W. ab und geht in *Camphen* über. Er soll für therapeutische u. technische Zwecke verwendet werden.

Kl. 12o. Nr. 219830 vom 27/5. 1906. [10/3. 1910].

Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Leukoverbindungen schwefelhaltiger Küpenfarbstoffe.* Es hat sich gezeigt, daß bei der Einw. von *Formaldehyd* oder Formaldehyd abspaltenden Verbb., wie Trioxymethylen, Formaldehydbisulfit etc., auf *Thiosalicylsäure*, deren Homologe, Analoge oder auf die Derivate dieser Verbb. Prodd. entstehen, die beim Erhitzen mit Alkalien *Leukoverbb.* schwefelhaltiger Küpenfarbstoffe liefern. Diese Leukoverbb. unterscheiden sich von dem sogenannten Thioindoxyl u. dessen Analogen dadurch, daß sie sich nicht wie jene Körper schon in der Kälte mit Oxydationsmitteln, wie Ferricyankalium, in sogenannte *Thioindigofarbstoffe* überführen lassen.

Die Kondensation der Thiosalicylsäuren mit Formaldehyd kann in verschiedener Weise erfolgen. Bereits beim Stehen der Suspension oder Lsg. von Thiosalicylsäuren in Formaldehyd bei Zimmertemp., schneller beim Erhitzen auf dem Wasserbad entsteht eine Formaldehydverb., welche dann durch Behandlung mit S. (unter Abspaltung von Formaldehyd) in das zur Umwandlung in die Leukoverbb. geeignete Kondensationsprod. übergeführt werden kann. Dieses letztere Prod. läßt sich auch z. B. in der Weise darstellen, daß man 2 Mol. Thiosalicylsäure mit 1 Mol. Formaldehyd in Ggw. von S. kondensiert oder indem man 1 Mol. Thiosalicylsäure mit 1 Mol. Formaldehyd, z. B. in neutraler Lsg., kondensiert und hierauf ein weiteres Molekül Thiosalicylsäure bei Ggw. von S. einwirken läßt. Das auf diese Weise aus *Thiosalicylsäure* erhältliche Prod. bildet weiße Krystallnadeln, F. 270—272°, in W. unl., in Bzl. swl., in k. Eg. wl., in h. Eg. leichter l. Konz. Schwefelsäure löst es in der Kälte mit gelber Farbe, welche bei längerem Stehen durch Zers. in Rot übergeht, h. Schwefelsäure l. es braunrot.

Kl. 12o. Nr. 219839 vom 17/9. 1908. [10/3. 1910].

Georg Kränzlein, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Nitrobenzaldehydsulfiden.* Man erhält Nitrobenzaldehydsulfide dadurch, daß man *Halogen-m-nitrobenzaldehyde*, welche das Halogen in o- oder p-Stellung zur Nitrogruppe enthalten, beispielsweise *4-Chlor-3-nitrobenzaldehyd* und *2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd*, mit *Thiosulfaten* umsetzt. *Nitrobenzaldehydsulfid*, $C_{14}H_8O_6N_2S$, aus 4-Chlor-3-nitrobenzaldehyd, krystallisiert aus Eg. in schwefelgelben, durchsichtigen Prismen, F. 194,5 bis 195°. — Die isomere Verb. aus 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd krystallisiert aus Eg. in derben Krystallen, F. 297—297,5°.

Kl. 12q. Nr. 219728 vom 2/2. 1908. [4/3. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 219209 vom 14/6. 1907; C. **1910**. I. 973.)

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von harzähnlichen, in Alkohol löslichen Kondensationsprodukten aus o-Kresol und Formaldehyd.* Es wurde gefunden, daß man nach dem Verf. des Hauptpat. mit Salzen als Kon-

densationsmitteln ebenfalls geruchlose Harze erhält, wenn man auch hier reines *o-Kresol* mit *Formaldehyd* unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdampf oder Dämpfen organischer Lösungsmittel zur Umsetzung bringt.

Kl. 16. Nr. 219680 vom 14/1. 1909. [7/3. 1910].

Emilio Giana, Vercelli, Ital., *Verfahren zur Umwandlung der Salze der dreibasischen Phosphorsäure in Salze der Pyrophosphorsäure.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man Schwefligsäureanhydrid bei hoher Temp. (mindestens 800°) und in Ggw. von Luftsauerstoff auf die *Phosphate* einwirken läßt. Hierbei wird das Schwefligsäureanhydrid in Schwefelsäureanhydrid verwandelt, verbindet sich mit einem Teile der Base des angewandten Salzes und bildet damit Sulfate und Pyrophosphate nach folgender Gleichung: $Ca_3(PO_4)_2 + SO_2 + O = CaSO_4 + Ca_2P_2O_7$. Ein Rohphosphat mit 33,5 % Phosphorsäureanhydrid, das, um wasserlöslich zu werden, 101 % Schwefelsäure von 50° erfordert, erfährt nach der beschriebenen Behandlung eine Gewichtsvermehrung von etwa 27 % unter Umwandlung in Pyrophosphat mit 26,5 % Phosphorsäureanhydrid. Zur Löslichmachung dieses Prod. sind dann nur etwa 29 % seines Gewichts an Schwefelsäure von 50° erforderlich.

Kl. 16. Nr. 219932 vom 27/8. 1908. [10/3. 1910].

Stickstoffwerke, G. m. b. H., Spandau, *Verfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Düngemittel aus den Einwirkungsprodukten des Stickstoffs auf Carbide der Erdalkalimetalle oder deren Bildungsgemische.* Die freien, Kalk und Salze des Cyanamids enthaltenden Prodd., wie *Kalkstickstoff*, werden mit sauren Salzen der Alkalien oder alkal. Erden, z. B. Bisulfaten, Rückständen der Salpetersäurefabrikation, Polysulfaten, Bicarbonaten od. dgl., trocken oder in Lsg. vermischt. Hierbei wird der freie Kalk des Kalkstickstoffs in Sulfat, Carbonat od. dgl. umgewandelt und dadurch ein nicht stäubendes, nicht hygroskopisches Prod. erhalten, ferner wird ein Teil des Cyanamidsalzes in Ammoniak umgewandelt und somit Stickstoff in Form von Ammoniumsulfat, Ammoniumcarbonat od. dgl. erhalten, also in einer Form, die unter den meisten Vegetationsverhältnissen von der Pflanze leicht assimiliert werden kann.

Kl. 18b. Nr. 219710 vom 26/11. 1908. [10/3. 1910].

Toussaint Levoz, Stenay, Frankr., *Kippbarer elektrischer Ofen zur Stahlerzeugung, bestehend aus zwei im oberen Teile miteinander verbundenen Abteilungen, in denen nacheinander das Frischen, Desoxydieren und Kohlen des Eisens stattfindet.* Der Ofen ist dadurch gekennzeichnet, daß die eine Abteilung mit Winddüsen und nur die zweite Kammer mit einer elektrischen Heizung versehen ist.

Kl. 18c. Nr. 219610 vom 6/12. 1907. [3/3. 1910].

William Frederick Lowndes Frith Lowndes, London, *Verfahren zur Verbesserung von Metallen, wie Stahl und Stahllegierungen.* Bei dem Verf. werden die zu behandelnden Gegenstände während oder nach dem Erhitzen in Quecksilber oder Quecksilberdämpfen der Einw. eines elektrischen Stromes ausgesetzt, und zwar nimmt man die Behandlung mit dem elektrischen Strome während einer durch Vorvers. ausgewählten kritischen Periode vor.

Kl. 21f. Nr. 219731 vom 3/9. 1909. [8/3. 1910].

Wolframlampen-Akt.-Ges., Augsburg, *Anordnung von Glühfäden in Metallfadenglühlampen.* Von einem gemeinsamen Basiskreise erheben sich mit der zentralen Glasstütze als Achse zwei Kegelstümpfe; auf der Mantelfläche des einen Kegelstumpfes liegen alle hintereinander geschalteten Fadenbügel der einen Faden-

gruppe, während auf der Mantelfläche des anderen Kegelstumpfes die anderen hintereinander geschalteten Fadenbügel der zur erstgenannten Gruppe parallel geschalteten Fadengruppe liegen. Gegenüber der bekannten radialen Fadenanordnung wird hierdurch der Vorteil erreicht, daß die Glühfäden von der zentralen Glasachse weiter entfernt bleiben, und gegenüber der bekannten Glühfadenanordnung, nach der alle Glühfäden auf der Mantelfläche eines Zylinders liegen, wird der Vorteil erreicht, daß die Fadenbügel verschiedenen Potentials nicht so nahe beieinander stehen, und daß der Wickelraum besser ausgenutzt ist.

Kl. 21f. Nr. 220090 vom 26/1. 1909. [12/3. 1910].

Siemens-Schuckert Werke G. m. b. H., Berlin, *Bogenlichtelektrode mit Leuchtzusätzen.* Es werden als Leuchtzusätze zu Bogenlichtelektroden Stickstoffverbb. des Calciums oder der ihm verwandten Metalle, wie Barium, Strontium, Magnesium, verwendet. Besonders geeignet ist das unter dem Namen *Kalkstickstoff* bekannte Prod. Es gibt ein gutes, ruhiges, gelbliches Licht und brennt selbst bei relativ großen Zusatzmengen ohne störende Schlackenbildung.

Kl. 21g. Nr. 219584 vom 22/9. 1908. [7/3. 1910].

Mario Vittorio Maragliano, Genua, *Röntgenröhre.* Die Röntgenstrahlen und die Antikathodenausstrahlungen verbreiten sich, sobald sie von der Antikathode ausgehen, in einem nur aus Metall bestehenden Teile der *Röntgenröhre*, von wo sie dann austreten.

Kl. 21h. Nr. 219575 vom 14/11. 1907. [4/3. 1910].

Charles Albert Keller, Paris, *Herdelektrode für elektrische Öfen, bestehend aus erst bei höherer Temperatur leitendem, kohlenstofffreiem Material.* Die Elektrode ist dadurch gekennzeichnet, daß über die ganze, der beweglichen Elektrode gegenüberliegende Herdfläche die mit ihr bündig liegenden Enden von die Herdmasse durchdringenden und in eine den Herd tragende Stromzuleitungsplatte eingelassenen Stäben aus Eisen oder einem anderen Metall, je nach dem zu behandelnden Material, regelmäßig verteilt sind. Es wird hierdurch erreicht, daß der sonst übliche Kohlenboden durch einen erst bei höherer Temp. leitenden kohlenstofffreien Boden ersetzt wird, um den Übergang von Kohle in das zu erzeugende Prod. zu vermeiden.

Kl. 22a. Nr. 219846 vom 28/4. 1909. [10/3. 1910].

Farbwerke vorm. **Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines gelben Monoazofarbstoffs.* Es wurde gefunden, daß man einen für die Herst. von Körperfarben wertvollen Farbstoff erhält, wenn man die Diazoverb. des *2,4-Dinitranilins* mit *Phenylmethylpyrazolon* vereinigt. Der Farbstoff hat eine grünstichig gelbe Nuance, ist wasser- und ölunl. gut spritecht und besitzt eine außergewöhnliche Lichtechtheit. Er eignet sich sowohl für die Verwendung als Tapetenfarbe wie auch für Druckfarben u. Ölfarbenanstriche.

Kl. 22d. Nr. 220064 vom 13/2. 1909. [12/3. 1910].

Carl Jäger, G. m. b. H., Düsseldorf-Derendorf, *Verfahren zur Darstellung eines moosgrüne Nuancen erzeugenden Schwefelfarbstoffs.* Es wurde gefunden, daß durch Verschmelzen eines Gemisches von *p-Phenylendiamin* u. *Acetyl-p-phenylendiamin* mit viel Schwefel ein Farbstoff entsteht, der eine ganz andere Nuance besitzt, als sie durch Mischung der beiden aus den einzelnen Ausgangsmaterialien für sich dargestellten Farbstoffe erzielt werden kann. Er löst sich in Schwefelalkalien mit catechubrauner Farbe und färbt Baumwolle zunächst in gleicher Nuance an, die

durch Oxydation an der Luft in ein lebhaftes gelbstichiges Moosgrün von hervorragender Intensität und Echtheit übergeht.

Kl. 22d. Nr. 220065 vom 31/3. 1909. [12/3. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 220064 vom 13/2. 1909; vorstehend.)

Carl Jäger, G. m. b. H., Düsseldorf-Derendorf, *Verfahren zur Herstellung eines moosgrün färbenden Schwefelfarbstoffs.* Es hat sich ergeben, daß ein Zusatz von *Benzidin* oder *Thiobenzidin* zu der Schmelze des Hauptpat. ein Farbstoff erhalten wird, der sich in seinen Rkk. u. Färbeeigenschaften von dem Farbstoff des Hauptpat. dadurch unterscheidet, daß die auf Baumwolle direkt erhaltenen Färbungen zunächst wesentlich reiner und röter catechubraun gefärbt sind u. alsdann an der Luft sich noch stärker verändern als jener, nämlich zu weit lebhafteren u. reineren gelbstichigen Tönen.

Kl. 22e. Nr. 219732 vom 5/2. 1908. [4/3. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 158625 vom 27/10. 1903; C. 1905. I. 787.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Herstellung von Alkaliverbindungen der Polyhalogenindigos.* Es wurde gefunden, daß die B. der Alkaliadditionsprodd. bei den Polyhalogenindigos, z. B. den Tetra-, Penta-, Hexahalogenindigos, mit größter Leichtigkeit erfolgt, z. B. schon beim Behandeln mit w., verd. Natronlauge. Man kann die Prodd. auch erhalten, wenn man die entsprechenden Polyhalogenindigweißalkaliküpen mit Luft ausbläst. Die Alkaliverbb. der Polyhalogenindigofarbstoffe sind wie diejenigen der anderen Indigofarbstoffe dunkelgrün gefärbt und gehen durch SS. wieder in den Polyhalogenindigo über; sie sind wesentlich beständiger als die der nicht halogensubstituierten Indigos, sie zeigen z. B. nicht die Tendenz der Dissoziation mit W.; die Pasten lassen sich vielmehr ohne Zers. aufheben und versenden und eignen sich vermöge ihrer äußerst feinen Verteilung besonders gut zum Drucken und Färben. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Verwendung von *Tetra-* und *Pentabromindigweißalkali.*

Kl. 22f. Nr. 219934 vom 12/5. 1909. [11/3. 1910].

Ferdinand Bellet, Paris, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von künstlichem Ultramarin unter Zuführung von Luft durch die Reaktionsmasse.* Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß die Reaktionsmasse gleichzeitig von der Mitte und von dem Umfang aus erhitzt wird, wobei zu geeigneter Zeit die M. oxydiert wird, indem in derselben Längskanäle vorgesehen werden, durch welche die die Rk. bewirkende Luft eingeführt wird. Die Kanäle werden von außen durch Einführung stangenförmiger feuersicherer Körper hergestellt, u. die Oxydation wird zweckmäßig bei 1200° ausgeführt.

Kl. 22g. Nr. 219966 vom 16/6. 1908. [12/3. 1910].

Walter Schoeller, Charlottenburg, und **Walther Schrauth**, Berlin-Halensee, *Anstrichmasse für Schiffe oder submarine Bauten.* Die Anstrichmasse für Schiffe oder submarine Bauten ist gekennzeichnet durch einen Gehalt an Salzen oder Anhydriden von Oxyquecksilbercarbonsäuren. Als solche kommen in Betracht: das Calciumsalz der *Oxyquecksilberessigsäure*, das Kupfersalz der *Oxyquecksilberbuttersäure*, das Bleisalz der *Oxyquecksilbersalicylsäure* u. a., oder die Anhydride von *Quecksilbercarbonsäuren*, Verbb., denen trotz außerordentlicher Schwerlöslichkeit im Meerwasser stark giftige Eigenschaften zukommen, so daß sie wirksam sind gegen das Ansetzen niederer Lebewesen der Tier- und Pflanzenwelt.

Kl. 22g. Nr. 219967 vom 20/7. 1909. [12/3. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 219966 vom 16/6. 1908; vorstehend.)

Walter Schoeller, Charlottenburg, und **Walther Schrauth**, Berlin-Halensee, *Anstrichmasse für Schiffe oder submarine Bauten.* Es werden an Stelle der Salze oder Anhydride der Oxyquecksilbercarbonsäuren solche Körper verwendet, die das Quecksilber komplex gebunden enthalten, und die infolge der Anwesenheit eines sauren, bezw. basischen Restes die Möglichkeit bieten, Schwermetallsalze oder den Oxyquecksilbercarbonsäureanhydriden entsprechende anhydrierte Verbb. zu bilden. Solche Körper sind z. B. die Schwermetallsalze (Calcium, Kupfer, Blei, Quecksilber etc.) von quecksilbersubstituierten Phenolen, Sulfosäuren etc., oder die Anhydride von Oxyquecksilberphenolen (Hydrargyrum carbolicum), -kresolen oder -sulfosäuren etc., Oxyquecksilberanilinen, -toluidinen und ähnlichen Derivaten.

Kl. 22h. Nr. 219715 vom 21/7. 1909. [7/3. 1910].

Arthur Weinschenk, Kostheim b. Mainz, *Verfahren zur Behandlung von Holzöl zwecks Vermeidung des Gerinnens (Koagulation) bei höheren Temperaturen.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man gewöhnliches rohes *Holzöl* mit einem pulverförmigen, stark reduzierenden Metalle, wie beispielsweise mit Zinkstaub, zur Erhitzung (90—200°) bringt. Das so behandelte Holzöl kann ohne Gefahr des Gerinnens auf 200—240° erhitzt werden. Es trocknet für sich zwar langsamer als rohes Holzöl; nach Zusatz von Trockenstoffen oder Sikkativpräparaten gewinnt es seine Trockenkraft zurück.

Kl. 22i. Nr. 219651 vom 5/7. 1908. [8/3. 1910].

Franz Beckmann, Warschau, *Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen, für Maler- und Buchbinderzwecke, sowie für den Tapetendruck geeigneten, insbesondere auch auf Glas, Blech und Metall haftenden Bindemittels.* In feinpulverigem Zustand werden etwa 50% arabischer Gummi, 2% Tragant, 25% Dextrin, 15% Zucker miteinander gemischt und etwa 3% feingepulvertes Magnesiumsulfat und 5% Weizenmehl zugefügt.

Kl. 23a. Nr. 219716 vom 20/2. 1909. [7/3. 1910].

C. Stiepel, Hannover, *Verfahren zum Reinigen von Schmutzölen, Abfallfetten und Abfallölen mit Oxydationsmitteln unter Zuhilfenahme indifferenter flüchtiger Lösungsmittel.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Bzn. vom Kp. bis 65° oder vom Kp. 100° und höher zur Anwendung gelangt und die dabei ungel. bleibenden Verunreinigungen vor der Oxydation (z. B. mit 2%ig. Ammoniumpersulfatlsg.) durch Filtration entfernt werden.

Kl. 23b. Nr. 220050 vom 20/11. 1906. [12/3. 1910].

Felix Nathanson i. F. Berliner Ceresin-Fabrik Graab & Kranich, Rixdorf, *Verfahren zur Reinigung von Rohmontanwachs.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Rohmontanwachs in einem Verdünnungsmittel (Bzn. oder geschmolzenes Paraffin) gelöst mit alkoh. Ätzalkali verseift und nach der Trennung von den verseiften Bestandteilen in geschmolzenem Zustande mit konz. Schwefelsäure höchstens auf Wasserbadtemp. erhitzt.

Kl. 26c. Nr. 219936 vom 27/9. 1908. [11/3. 1910].

F. B. Hill, Peckham, und **G. J. W. Westwood**, London, *Apparat zur Herstellung brennbaren Gases durch Mischung von atmosphärischer Luft mit einer geringen Menge von Kohlenwasserstoffdämpfen.* Durch hydraulische Wrkg. erfolgt die Auf- und Abbewegung eines Domes, der bei seiner Aufwärtsbewegung Luft durch

fl. KW-stoff ansaugt. Wesentlich ist eine Kühl- oder Kondensierkammer, die von der Luft durchströmt wird, bevor sie durch den fl. KW-stoff hindurchgesaugt wird.

Kl. 26d. Nr. 219771 vom 5/12. 1906. [9/3. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 219310 vom 6/3. 1906; C. **1910**. I. 978.)

Walther Feld, Zehlendorf, *Verfahren zur getrennten Abscheidung von Teerprodukten, Wasser und Ammoniak aus Gasen.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man zum Zweck der Zerlegung des *Teeres* in *Pech* und *Teeröle* die Gase mit bereits ausgeschiedenem oder in Ausscheidung begriffenem Pech bei einer Temp. behandelt, welche oberhalb des Taupunktes derjenigen Teeröle liegt, welche einen niedrigeren Kp. haben, als der niedrigste Kp. des Peches betragen soll, worauf man das Gas zur Abscheidung der Schweröle, der Mittelöle, der Leichtöle und des Wassers fraktioniert so weit abkühlt, daß das Gas bei jeder Fraktion eine Temp. behält, welche oberhalb des Taupunktes des nächst niedrig siedenden Bestandteiles bleibt, welcher nicht in den abzuscheidenden Bestandteil übergehen soll. Dabei kann man den Gasen zur Vermeidung von örtlicher Abkühlung in der Rohrleitung vor Eintritt in den Pechscheider eine rotierende Bewegung geben.

Kl. 28a. Nr. 220021 vom 8/9. 1908. [12/3. 1910].

Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie und **H. Arnoldi**, Freiberg i. S., *Verfahren zum Entfärben von Gerbstoffauszügen.* Es wurde festgestellt, daß durch Einw. von aktiviertem *Aluminium* (Aluminiumamalgam) die *Gerbstoffauszüge* im allgemeinen, besonders aber Mangrovenrinden-, Malettrinden- und Quebrachoholzauszug, eine ganz bedeutende Aufhellung erfahren, und daß die so behandelten Auszüge Leder von heller Farbe liefern, die den ausgesprochen roten Ton nicht mehr zeigen, und die unter dem Einfluß des Lichtes nur wenig nachdunkeln.

Kl. 29b. Nr. 219848 vom 11/10. 1908. [12/3. 1910].

Fürst Guido Donnersmarck'sche Kunstseiden- u. Acetatwerke, Sydowsaue, Pomm., *Verfahren zur Erhöhung der Farbstoffaufnahmefähigkeit von Kunstfäden u. dgl.* Das Verfahren zur Erhöhung der Farbstoffaufnahmefähigkeit von Kunstfäden u. dgl., die entweder nach Patent 197965 behandelt sind, oder die nach einer Behandlung mit einem Aldehyd und einer S. oder einer wasserentziehenden Substanz ohne vorheriges Trockenen von diesen Reagenzien befreit und dann getrocknet wurden, ist dadurch gekennzeichnet, daß man jene Gebilde der Einw. von Alkalilaugen bei An- oder Abwesenheit oxydierend wirkender Stoffe, z. B. unterchlorigsaurer Salze, unterwirft.

Kl. 30h. Nr. 219916 vom 22/4. 1908. [10/3. 1910].

Leopold Sarason, Berlin, *Verfahren zur Herstellung feiner und haltbarer Emulsionen des Harzes von Piper methysticum.* Die anästhesierenden Eigenschaften des Harzes von *Piper methysticum* kommen am besten bei möglichst feiner Verteilung des Harzes zur Wirkung. Es wurde nun gefunden, daß h. Glycerin ein bedeutendes Lösungsvermögen für dieses *Harz* besitzt, und daß das Harz beim Erkalten derartiger Lsgg. in Form einer ungemein feinen und sehr haltbaren Emulsion wieder ausgeschieden wird. Noch haltbarer wird diese Emulsion, die dann den Charakter einer kolloidalen Lsg. annimmt, wenn man in dem Glycerin Schutzkolloide, wie z. B. Stärke, Leim oder dgl., auflöst.

Kl. 39b. Nr. 219918 vom 9/7. 1908. [11/3. 1910].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Herstellung celluloidähnlicher Massen.* Das Verf. ist gekennzeichnet durch den voll-

ständigen oder teilweisen Ersatz des Camphers bei der üblichen *Celluloid*herstellung durch *Dioxydiphenylsulfon*. Dieses besitzt ein bedeutendes Gelatinlervermögen für *Nitrocellulose*, und das daraus erhaltene Celluloid ist geruchlos und wird durch die Einw. des Lichtes nicht verändert.

Kl. 40a. Nr. 219778 vom 5/5. 1907. [9/3. 1910].

Josef Büchel, Dortmund, *Verfahren zur Gewinnung von Metallen auf aluminothermischem Wege.* Bei dem Verf. wird die *Schlacke* in eine ll. Verb. übergeführt, aus der sowohl die *Tonerde* als auch die in ihr enthaltenen Metallteile, bezw. Metallverbb. in einfacher Weise wiedergewonnen werden. Dies wird dadurch bewirkt, daß die gebildete Schlacke in ein eine Alkali- oder Erdalkaliverb. oder -verbb. oder deren Gemische enthaltendes Gefäß abgestochen wird. Ein anderer Weg, eine l. Schlacke zu erhalten, besteht darin, daß man die Auswahl der Reduktionsstoffe sowohl hinsichtlich ihrer Eigenschaften als auch ihrer Menge so trifft, daß unmittelbar, d. h. bei dem Reduktionsprozeß selbst, eine l. Schlacke gebildet wird. Zu diesem Zwecke verwendet man als Reduktionsmittel bei dem ursprünglichen Schmelzprozeß ein Gemenge, das eine erhebliche Menge von Alkalimetallen oder deren Legierungen oder Verbb. enthält. Verwendet man z. B. ein Gemenge von 54% Aluminium u. 46% Natrium, so erhält man eine Schlacke, die ohne weiteres in W. oder in verd. SS. l. ist, und aus der die Tonerde, bezw. die in ihr enthaltenen Metallteile oder Metallverbb. gewonnen werden können.

Kl. 40a. Nr. 220040 vom 13/5. 1908. [12/3. 1910].

Eugen Abresch, Neustadt a. d. H., *Verfahren zum Auslaugen von kalkhaltigen oder gleichzeitig auch magnesiumhaltigen oxydischen Kupfererzen, besonders von Carbonaten.* Es wurde gefunden, daß man natürlich vorkommende Kupfererze, besonders Carbonate, wie Malachit u. Lasur, bereits durch Behandlung mit einer verd. Lsg. von Kalium- oder Natriumhydroxyd in Kupferhydroxyd umwandeln kann, das bekanntlich in verschiedenen organischen Stoffen l. ist, so in weinsauren Salzen, Trauben- und Rohrzucker und in Glycerin. Man kann das Kupfer aus kupfercarbonathaltigen Erzen ausziehen, wenn man es mit einer verd., natronhaltigen Lsg. eines dieser Stoffe behandelt, und zwar tritt diese Lsg. bei passender Zerkleinerung des Erzes bereits in der Kälte, rascher bei einer gelinden Erwärmung (40—50°) ein. Weinsaure Salze lösen dabei etwas Kalk mit auf; Zucker zeigt eine etwas verminderte Lösungsfähigkeit; am geeignetsten — auch in bezug auf die Regeneration der Laugen — erwies sich das Glycerin.

Kl. 42i. Nr. 219655 vom 22/4. 1909. [7/3. 1910].

(Für die zugrunde liegende Anmeldung ist die Priorität der französ. Anmeldung vom 22/4. 1908 anerkannt.)

Maxim Charles Brenot, Issy les Moulineux (Seine, Frankr.), *Schwingender Zweiwegehahn für selbsttätige gasanalytische Apparate.* Die Erfindung bezieht sich auf einen schwingenden Zweiwegehahn für gasanalytische Apparate, bestehend aus einem geschlossenen, mit drei Rohransätzen versehenen, teilweise mit Fl. gefüllten, schwingbar gelagerten Gehäuse, bei welchem die Achse des beispielsweise mit dem Meßbehälter verbundenen, mittleren Rohres durch die Schwingungsachse hindurchgeht, während die beiden anderen beispielsweise mit der Meßglocke und der Gaszuführung verbundenen Rohre seitlich von dieser Achse angeordnet sind, so daß beim Schwingen des Gehäuses durch die Bewegung der Fl. abwechselnd das eine seitliche Rohr geschlossen und zugleich das andere seitliche Rohr mit dem stets geöffneten mittleren Rohr in Verb. gebracht wird. Die Ausführung eines derartigen Hahnes kann in der Weise erfolgen, daß sein um einen festen Zapfen

schwingendes Gehäuse an seinen beiden Enden Magnetkerne trägt, die in vom App. selbst geregelten Zeitpunkten von stromdurchflossenen Spulen angezogen werden. Auf diese Weise wird erreicht, daß die jeweils erforderlichen Verbb. auf elektrischem Wege vom App. selbst ohne Zutun von außen hergestellt werden können.

Kl. 42i. Nr. 220008 vom 20/5. 1909. [12/3. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 178136 vom 19/1. 1906; C. **1907**. I. 917.)

Albert Beutell, Breslau, *Quecksilberluftpumpe nach Sprengel.* Es wird das gewundene Fallrohr des Hauptpat. durch ein kurzes gerades Rohr ersetzt. Um den Abschluß des Fallrohrs schon im oberen Teil zu erreichen, ist ein elektrischer Tropfenbildner über dem Luftabzugsrohr vorgesehen, der aus einem knieförmigen engen Glasrohr besteht. Durch das Anprallen an die Glaswand wird die Auflösung des Quecksilberstrahls in Tröpfchen beschleunigt und eine ausgiebige Reibung zwischen Glas u. Quecksilber erreicht, ohne jedoch dem Strahle seine ganze Energie zu nehmen. In der Mündung des Tropfenbildners haben sich die kleinen Tröpfchen bereits zu großen vereinigt, welche nun erst in das etwas weitere Fallrohr gelangen und dasselbe kurz nach ihrem Eintritt abschließen. Das Luftabsaugrohr ist an die Vereinigungsstelle von Tropfenbildner und Fallrohr angesetzt, da hier die Saugwirkung am stärksten ist. Die Schnelligkeit des Pumpens hat sich durch Anbringung des Tropfenbildners versechsfacht.

Kl. 45i. Nr. 219752 vom 20/2. 1909. [9/3. 1910].

Ph. Schneider, Köln, *Verfahren zur Herstellung trocken verstäubbarer Schädlings- und Pilzbekämpfungsmittel.* Sehr feiner, trockener *Braunkohlenstaub* wird mit Lsgg. oder Emulsionen bekannter Bekämpfungsmittel gemischt.

Kl. 48b. Nr. 219157 vom 9/3. 1907. [16/2. 1910].

John Alexander Kyle, Chicago, *Schutzmittel gegen Oxydation beim Überziehen von Blechen od. dgl. mit Zinn od. dgl., bestehend aus einer Fettsäure und einem Verdünnungsmittel für diese (insbesondere einem Petroleumprodukt), sowie Verfahren seiner Herstellung.* Den angeführten Stoffen wird ein Glycerid zugesetzt, das gleich der S. bei der Arbeitstemp. nicht oxydierbar sein darf. Als für das Schutzmittel geeignete Fettsäuren sind z. B. anzusehen: *Stearinsäure* und *Palmitinsäure* oder eine Mischung von *Ölsäure* mit den beiden erstgenannten SS., die bei 20° fest wird. Geeignete Verdünnungsmittel sind Petroleumprodd. (Mineralöle), deren Entflammungspunkt je nach dem Bade (Zinn, Blei od. dgl.) zwischen 200—385° liegt. Geeignete Fette (Glyceride) sind Ricinusöl, Olivenöl, Talg (Rindertalg, Schaftalg usw.) Knochenöl, Speckö1, Klauenöl und Palmöl.

Kl. 48b. Nr. 219783 vom 22/9. 1908. [8/3. 1910].

Friedr. Bührer sen., Ludwigsburg, Württ., *Verfahren zum Dauerverzinnen von Kupfer- und Messinggegenständen.* Der zu verzinnende Gegenstand wird in bekannter Weise mit einem Reinzinnüberzug versehen, ausgeglüht und event. gehämmert u. dann mit einer Glanzverzinnung versehen. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man vor dem Glühen und der Glanzverzinnung einen Überzug von Lehm, Borax oder einem anderen Flußmittel auf den Zinnüberzug aufträgt, zum Zweck, durch die Vermittlung dieser schm. Flußmittel eine innige Verb. des Reinzinnüberzuges mit dem Kupfer oder Messing zu erzielen.

Kl. 53d. Nr. 219405 vom 1/12. 1907. [25/2. 1910].

E. Utescher, Hamburg, *Verfahren zum Extrahieren des Kaffeins aus Kaffee u. dgl.* Die durchfeuchteten Rohmaterialien werden zunächst behufs Zers. der unl.

Kaffeinverbb. der ein- oder mehrmaligen Wrkg. schwach gespannter Ströme ausgesetzt und dann oder gleichzeitig mit den üblichen *Kaffein*extraktionsmitteln behandelt, von deren Resten man sie schließlich in bekannter Weise befreit. Bei dieser Behandlung bleiben die Aromabestandteile unverändert.

Kl. 81e. Nr. 219395 vom 30/3. 1909. [23/2. 1910].

Aug. Klönne, Dortmund, *Verfahren zur Lagerung von Kohlen in Räumen unter Anwendung eines indifferenten Gases.* Die Räume werden zuerst mit dem indifferenten Gas angefüllt und dann erst die Kohlen eingeschüttet. Hierbei kann eine beliebige Schutthöhe angewendet werden, ohne daß Selbstentzündung der Kohle zu befürchten wäre. Die Vergrößerung der Schutthöhe verhindert die Ausscheidung der leichteren KW-stoffe, so daß die Kohle auch bei längerer Lagerung ihren vollen Heizwert behält.

Kl. 85c. Nr. 219992 vom 2/3. 1909. [11/3. 1910].

Karl Imhoff, Bredeney b. Essen, *Verfahren zur Vor- und Nachreinigung des Wassers biologischer Kläranlagen.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Vorreinigungsräume zeitweise mit den Nachreinigungsräumen vertauscht werden.

Kl. 89c. Nr. 219397 vom 2/4. 1909. [25/2. 1910].

Hans Gieseler, Magdeburg, *Verfahren zum Anwärmen von Rübenschnitzeln vor dem Beginn der Diffusion.* Das Anwärmen erfolgt mit Hilfe von Dampf, dessen Temp. durch Luftabsaugung auf einer bestimmten Höhe gehalten wird. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Luftabsaugung entweder durch Anordnung einer durch die Größe des Unterdruckes gesteuerten Sicherheitsvorrichtung (Ventil, Barometerrohr o. dgl.) an dem die Schnitzel enthaltenden Diffuseur, bezw. an der zur luftverdünnenden Vorrichtung führenden Rohrleitung, bezw. an der Luftverdünnungsvorrichtung selbst geregelt wird oder dadurch, daß der die Schnitzel enthaltende Diffuseur durch absperrbare Rohrleitungen mit mehreren, unter bestimmter Luftleere stehenden Gefäßen (Verdampfapparaten) in Verbindung gebracht wird.

Kl. 89c. Nr. 219446 vom 22/10. 1908. [26/2. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 201825 vom 12/4. 1907; C. **1908**. II. 1400.)

Moriz Weinrich, Yonkers, New-York, *Verfahren zur Neutralisierung des Saftes in mit Kalk behandeltem (geschiedenem) Rübenbrei.* Der mit Kalk behandelte (geschiedene) Rübenbrei wird in der Kälte mit Phosphorsäure beliebig weit neutralisiert, hierauf auf etwa 75° erhitzt und schließlich in bekannter Weise abgepreßt. Hierdurch wird das Lösen von Pektinstoffen und die B. von Kalksalzen verhütet.

Kl. 89f. Nr. 219569 vom 8/12. 1908. [28/2. 1910].

Albert Günther, Halle a/S., *Vorrichtung zum Nachwärmen oder Abkühlen des Schleudergutes während des Schleuderns und zur Erzielung einer guten Ablauftrennung.* Ein mit feinen Löchern oder Schlitzen versehenes Rohr ist bis dicht an die Schleuderzarge geführt. Es kann Dampf, Luft oder Fl. hindurchgeblasen werden.

Bibliographie.

Benoit, F., La Néo-Métallurgie. Ses moyens et ses méthodes. Paris 1910. 8. 92 SS. Mark 3.

Doelter, C., Das Radium und die Farbeneinwirkung des Radiums u. ultravioletter Strahlen auf organische u. anorganische Stoffe sowie auf Mineralien. Dresden 1910. 8. 141 pg. Mark 4.

Flamand, J., La Chimie et la Bactériologie du Brasseur. Analyse, rôle et appréciation des matières premières et des produits secondaires employés en brasserie, maladies des bières etc. Bruxelles 1909. 8. Mark 13.

Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie. (Neue Folge des „Physikalisch-chemischen Zentralblattes".) Herausgegeben von **H. Großmann.** Berlin. gr. 8. — Band 2: 1910—11. (12 Hefte). Mark 16.

Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden. Herausgegeben von **E. Abderhalden.** (3 Bände.) Band II: Spezieller Teil I. 2. Hälfte. Wien 1910. Lex. 8. XXVIII SS. u. SS. 497—1101 mit 11 Figuren. Mark 24.

Band II, jetzt vollständig, 1129 SS. mit 53 Figuren. Mark 42.

— Dasselbe. Band III: Spezieller Teil II. 1. Häfte. Wien 1910. Lex. 8. SS. 1 bis 478 mit 121 Figuren.

Band I (Allgemeiner Teil). 1. Häfte (soweit erschienen). 1909. 512 SS. mit 527 Figuren. Mark 18.

Henle, F. W., Anleitung zur organischen Elementaranalyse. Revidiert von **K. Pfister.** München 1909. 8. 43 SS. Mark 2.

Liesegang, R. E., Beiträge zu einer Kolloidchemie des Lebens. Dresden 1909. gr. 8. 151 SS. Mark 4.

Lunge, G., und **Berl, E.**, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 3., umgearbeitete und vermehrte Auflage. (3 Bände.) Band I. Berlin 1910. gr. 8. 692 und (Tabellen) 72 SS. mit 165 Figuren. Mark 19.

Die **Methoden** der organischen Chemie. Handbuch für die Arbeiten im Laboratorium. Bearbeitet von K. Arndt, Bucherer u. a., herausgegeben von **T. Weyl.** (2 Bände.) Lieferung 9 (Bd. II. Lieferung 6). Leipzig 1909. gr. 8. SS. 617—703. Mark 2,40.

Inhalt: **Stoermer, H.**, Doppelte u. dreifache Bindung. — **Weyl, T.**, Sulfhydryl-, Sulfid-, Sulfon- u.s.w.-Gruppe. — **Grossmann, H.**, u. **Aufrecht, A.**, Cyangruppe.

Band I (Allgemeiner Teil) (Lieferung 1—3). 374 SS. mit 257 Figuren. Mark 10. — Lieferung 4—8 (Band II. Lieferung 1—5) mit 13 Figuren. Mark 16,60.

Moll R., Beiträge zur Biochemie des Bodens. Leipzig 1909. 8. 58 SS. mit 6 Tabellen. Mark 2.

Niemann, A., Die Photographie auf Forschungsreisen, mit besonderer Berücksichtigung der Tropen. 2., umgearbeitete u. vermehrte Auflage. Berlin 1909. 8. 125 SS. mit 78 Abbildungen. Mark 2,50.

Orthey, M., Metallhüttenchemie. Wien 1910. gr. 8. XIV u. 532 SS. mit 19 Fig. Mark 15.

Ostwald, W., Die Entwicklung der Elektrochemie in gemeinverständlicher Darstellung. Leipzig 1910. 8. 108 SS. Leinenband. Mark 5,60.

Passon, M., Kleines Handwörterbuch der Agrikulturchemie. 2 Teile. Leipzig 1910. gr. 8. 873 SS. mit 305 Figuren. Mark 22.

Poulien, A., Zement im Meerwasser. Kopenhagen 1909. gr. 8. 68 SS. mit 2 Tafeln. Mark 3,60.

Schmidt, C., Die Photographie im Dienste wissenschaftlicher Forschung. Wien 1909. 12. 223 SS. mit Abbildungen. geb. Mark 1.

Soddy, F., Die Natur des Radiums. Übersetzt von **G. Siebert.** Leipzig 1909. 8. Mark 5.

Schluß der Redaktion: den 7. März 1910.