Chemisches Zentralblatt.

1909 Band II. Nr. 9. 1. September.

Apparate.

M. Tichwinski, *Dephlegmator mit äußerem Wärmeschutzmantel* (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 81; C. **1909**. I. 1445). Vf. gibt eine Vergleichstabelle der Resultate von Destillationen mit Fabriksdephlegmatoren bei SCHIMMEL und seinem eigenen Laboratoriumsdephlegmator, woraus sich eine Gleichwertigkeit derselben ergibt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 386—87. 2/5.) FRÖHLICH.

Schlamp, *Ein Lufthermometer für Schulzwecke.* Vf. beschreibt ein Lufthermometer, das sich für die Best. des Ausdehnungskoeffizienten der Luft und für Temperaturmessungen gut bewährt hat. Der im Original abgebildete App., der ohne große Kosten hergestellt werden kann, wird von EHRHARDT & METZGER, Nachf. in Darmstadt angefertigt. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **22**. 171—72. Mai. Darmstadt.) BUSCH.

G. Erckmann, *Nützliche Verwendung der Hahnglocke.* Vf. empfiehlt für verschiedenartige Verss. eine von GERHARDT in Bonn bezogene Glasglocke mit in den Hals eingeschliffenem Glashahn, Höhe 22 cm ohne Hahn, äußerer Durchmesser 10,5 cm, lichte Weite 8 cm; sie faßt ca. 1050 ccm. Als pneumatische Wanne, zur Glocke passend, dient ein Standzylinder für anatomische Präparate, von weißem, starkem Glase, Höhe 40 cm, lichte Weite 15,5—18 cm. Die Hahnglocke kann z. B. zur Herst. von Knallgas, zum Experimentieren mit Acetylengas etc. benutzt werden. — Es empfiehlt sich, Hahnrohr und Glockenhals mittels eines biegsamen Kupferdrahts miteinander zu verbinden. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **22**. 179—80. Mai. Bingen a. Rh.) BUSCH.

M. Dominikiewicz, *Filtrierstandgefäße für mikroskopische Farbstoffe und sterile Lösungen.* Die beiden App. gestatten eine Filtration der Lsgg. bei gleichzeitigem Schutze vor Infektion durch Bakterien. Zu beziehen von FRANZ HUGERSHOFF in Leipzig. (Chem.-Ztg. **33**. 670. 19/6.) RÜHLE.

E. Tissot, *Bemerkung zu der Note von Petit über einen neuen Wellendetektor für die drahtlose Telegraphie und Telephonie.* (Vgl. PETIT, S. 326.) Der von PETIT erwähnte *Detektor* gehört in die Klasse der thermoelektrischen Detektoren, die vom Vf. beschrieben worden sind. Besser als *Fe-Pyrit* eignen sich für Detektoren die *Cu-Pyrite.* Auch *Chalkosin* scheint konstantere Resultate zu geben. — Der vom Vf. gemeinsam mit PELLIN angegebene Empfänger (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 791; C. **1909**. I. 118) trägt ebenfalls einen Detektor mit Pyritspitze. (C. r d. l'Acad. des sciences **148**. 1752. [28/6.*].) BUGGE.

J. Wiese, *Neue Laboratoriumsapparate. I. Wasserstrahlluftpumpe mit eingebautem Rückschlagventil.* Beim Zurücksteigen des W. wird eine Gummischeibe,

welche auf dem von unten hereinragenden Teil der Pumpe liegt, emporgeschleudert; sie verschließt dabei eine ringförmige, in der Mitte offene Glasfläche, welche durch Verengung der äußeren Wand u. Verdickung der von oben hereinragenden Spitze gebildet wird. — *II. Vakuumexsiccator mit Sicherheitshahn.* Der Sicherheitshahn soll das Zerstäuben der Substanz verhindern. Die Luft wird mittels des Hahnes durch ein Rohr eingeführt, welches sich stempelförmig erweitert und auf der oberen Seite mehrere kleine Löcher zwecks Eintritt der Luft in den Exsiccator enthält. Dieses Rohr ist umgeben von einer Glaskuppel, die in den Tubus eingeschliffen ist. Hier staut sich die Luft und wird durch den zwischen Schliff und Lufteintrittsrohr gebildeten Zwischenraum gleichmäßig an den Wänden des Exsiccators nach dem unteren Teil desselben geführt. — Die Apparate sind zu beziehen von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N. 39. (Chem.-Ztg. **33**. 738. 8/7. Physiol.-chem. Inst. d. tierärztl. Hochschule. Berlin.) BLOCH.

H. Stoltzenberg, *Filtrierspirale als Heißwassertrichter.* Statt eines Heißwassertrichters läßt sich vorteilhaft eine Filtrierspirale benutzen, die, aus dünnem Rohr gebogen, nur wenig Glasmasse enthält, und die man nicht vorzuwärmen braucht. (Chem.-Ztg. **33**. 738. 8/7. Halle.) BLOCH.

J. Lewkowitsch, *Ein neues Refraktometer.* Vf. beschreibt kurz ein neues, nach den Angaben von HABLAND konstruiertes Refraktometer. Dasselbe ähnelt dem PULFRICHschen App., nur enthält dasselbe an Stelle des Refraktometerprismas einen cylindrischen Quadranten. Das zu untersuchende Objekt wird auf die polierte Oberfläche des Quadranten gebracht. Der App. benötigt mehr Substanz als die bisher gebrauchten Refraktometer. (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 773—75. 31/7. 3/5.) BRAHM.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Louis Dubreuil, *Die wahren Atomgewichtswerte. Welches ist der mathematische Wert meiner Methode?* (Forts. von S. 166.) Vf. legt dar, daß man in seiner Methode im Gegensatz zu derjenigen der kleinsten Quadrate nur eine einzige Gleichung neben mehreren Unbekannten hat, und daß die Bedingung des Minimums nur eine willkürliche Hypothese ist, welche zur Lsg. des Problems dient. Natürlich hängt das Resultat von dieser Hypothese ab; man würde also verschiedene Werte für die scheinbaren At.-Geww. erhalten, wenn man die fundamentale Hypothese ändern wollte. Die Methode (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 629; C. **1908**. II. 1554) beruht auf folgenden 3 Sätzen: 1. Jedes Element besitzt ein einziges At.-Gew. — 2. Dieses At.-Gew. liegt nahe bei einer abgerundeten Zahl. — 3. Die Unterschiede zwischen den scheinbaren At.-Geww. u. den abgerundeten Zahlen genügen der Bedingung: $x^2 + y^2 + \ldots =$ Minimum. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 708 bis 715. 5/7.) DÜSTERBEHN.

Louis Dubreuil, *Die wahren Atomgewichtswerte. III. Die Bestimmungen von Stas.* (Forts. von S. 166.) Vf. kritisiert die von STAS bei der Reindarstellung des Lithiumchlorids und der Umwandlung desselben in Lithiumnitrat befolgte Arbeitsweise. Nach Vornahme kleiner Berichtigungen berechnet Vf. aus den STASschen Werten die scheinbaren At.-Geww.: Li = 6,9853, Cl = 35,4877, O = 16,0229, N = 14,0075. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 715—22. 5/7.) DÜSTERBEHN.

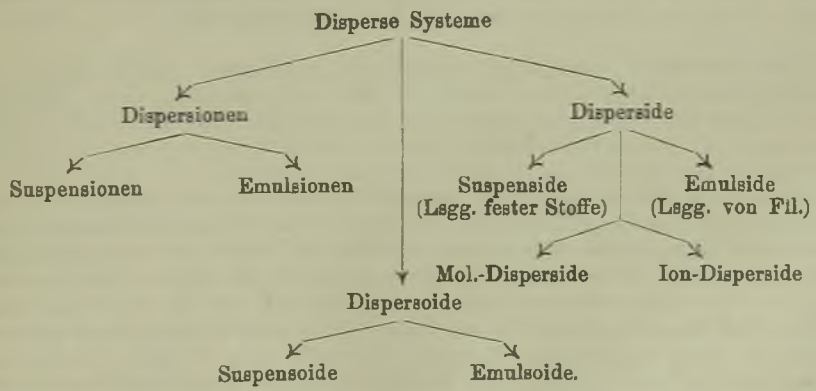
Kurt Arndt, *Die Bedeutung der Kolloide für die Technik.* Zusammenfassender Aufsatz über den technischen Wert der Kolloidchemie. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **4**. 1—5. Januar.) HENLE.

L. Michaelis, *Über den Mechanismus der Agglutination.* J. Loeb (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide **3**. 113; C. **1908**. II. 1882) ist der Ansicht, daß die B. der Hantelfiguren bei der Agglutination zweier kugelförmiger Gebilde der Ausdruck einer Vergrößerung der Oberfläche ist. Richtiger dürfte es sein, auch der Oberflächenspannung eine Rolle bei dem Prozeß zuzuschreiben. Denkt man sich zwei kugelige Tropfen einander so genähert, daß sie sich in einem Punkte berühren, so werden diese Berührungspunkte, wenn nicht die Starrheit des Materials es verhindert, miteinander verschmelzen. Ist das Material sehr leicht deformierbar, so wird infolge der Oberflächenspannung durch die Hantelfigur hindurch Verschmelzung zu einer Kugel eintreten; besitzt dagegen das Material Formelastizität, so wird der Verschmelzungsprozeß auf einem Zwischenstadium stehen bleiben. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **4**. 55. Februar.) Henle.

N. Pappadà, *Über die Natur der Koagulation.* (Vgl. Gaz. chim. ital. **36**. II. 259; C. **1906**. II. 1154.) Vf. schließt aus seinen Verss. über die Koagulation der Kieselsäure, von Berlinerblau, Eisen-Kupfercyanür und von Silber, daß die Koagulation bestimmt wird durch die Stöße der mit verschiedener Geschwindigkeit in der kolloiden Lsg. diffundierenden Ionen gegen die suspendierten kolloiden Teilchen und durch die Neutralisation der elektrischen Ladung der letzteren. Die koagulierende Wrkg. eines Elektrolyten hängt ab von der Diffusionsgeschwindigkeit und der elektrischen Ladung des Kations und wächst mit diesen, wenn man die Elektrolyte hinsichtlich ihrer Konzentration als chemisch äquivalent betrachtet, so daß für Kationen von derselben Ladung die koagulierende Wrkg. nur von der Diffusionsgeschwindigkeit abhängt und mit dieser wächst. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **4**. 56—58. Februar.) Henle.

N. Pappadà, *Einige Bestätigungen meiner Hypothesen über die Koagulation.* Rekapitulation früherer Arbeiten des Vfs. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **4**. 214—16. April.) Henle.

P. von Weimarn, *Über Systematik und Nomenklatur der dispersen Systeme.* Um die Nachteile seiner Systematik der Kolloide (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **3**. 26; C. **1908**. II. 841) zu beseitigen und eine Einigung in betreff der Nomenklatur und Einteilung dieser Gebilde zu erreichen, schlägt Vf. ein neues Schema vor, und zwar folgendes:



(Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **5**. 44—46. Juli. [20/2.] Petersburg. Berginstitut.) v. Zawidzki.

Paul Rohland, *Die Kolloidstoffe in den Tonen.* Der Vf. hebt die große Bedeutung hervor, die dem Gehalt von Kolloidstoffen, wie Hydroxyden des Siliciums, Eisens, Aluminiums etc. in den Tonen zukommt. Die plastischen Eigenschaften, sowie ihre Adsorptionsfähigkeit für die verschiedenartigsten Stoffe werden durch diesen Kolloidgehalt bedingt. Die Abhandlung enthält einige Widerlegungen von Ansichten, die LOTTERMOSER jüngst in seinem Sammelreferat (S. 330) über Kolloide geäußert hat. (Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 540—42. 1/8. [6/7.] Stuttgart. Lab. für Techn. Chemie u. Elektrochem. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Ernst Cohen und **L. R. Sinnige**, *Piezochemische Studien. I.* Die Ergebnisse dieser ausführlichen Abhandlung sind bereits (Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 76; C. **1909**. I. 709) referiert worden. (Ztschr. f. physikal. Ch. **67**. 1—47. 6/7. [März] Utrecht. VAN'T HOFF Lab.) SACKUR.

Robert Tabor Lattey, *Die Ionisierung von elektrolytischem Sauerstoff.* TOWNSEND hat gezeigt, daß die bei der Elektrolyse von konz. Lsgg. von KOH u. H_2SO_4 entstehenden Gase geladene Kerne enthalten, die die Kondensation von Nebel hervorrufen (Philos. Magazine [5] **44**. 125. 1898). Der Vf. hat die Ladung jedes einzelnen Teilchens nach der Methode von WILSON untersucht. Das mit 10 Amp. an Pt-Elektroden entwickelte Gas wurde in die Nebelkammer geführt, in der die Geschwindigkeit beobachtet wurde, mit welcher sich die Nebeltröpfchen unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes bewegen. Es ergab sich, daß in dem Gas 3 verschiedene Gruppen von Teilchen vorhanden sind, deren Ladungen zu je 4,66, 9,33 und $18{,}66 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten bestimmt wurden. Mit Hilfe des niedrigsten Wertes wird die Anzahl N von Molekülen in einem ccm Gas zu $2{,}62 \cdot 10^{19}$ berechnet, während die besten früheren Beststs. $2{,}61 \cdot 10^{19}$ (PLANCK) und $3{,}0 \cdot 10^{19}$ (PERRIN) ergaben. (Philos. Magazine [6] **18**. 26—31. Juli. [Febr.] University Museum. Oxford.) SACKUR.

M. Kleinstück, *Das Litergewicht eines Gases.* Da ein Liter Sauerstoff unter Normalbedingungen 1,4291 g wiegt, so ergibt sich für das Litergewicht eines Gases vom Mol.-Gew. M die einfache Beziehung $L = M \cdot 1{,}4291 : 32 = 0{,}04466 \cdot M$. Da der Faktor nahezu gleich 0,045 ist, läßt sich das Litergewicht eines Gases mit genügender Annäherung sehr leicht berechnen, indem man das Mol.-Gew. durch 20 dividiert u. von der erhaltenen Zahl 10% abzieht. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **22**. 178—79. Mai. Tharandt. Chem. Inst. d. K. Forstakademie.) BUSCH.

H. Rebenstorff, *Strömungen bei Diffusion in Glycerin.* Die Mitteilung von BOSSE (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **10**. 248) über besonders schnelle Diffusion von Kupfervitriol in Glycerin enthält nur das, was als Wrkg. der Diffusion nach längerer Zeit an den übereinander geschichteten Fll. gesehen wird. Sie erklärt sich durch die Diffusion des W. in das Glycerin hinein, das sich ja in allen Verhältnissen mit Glycerin vermischt, während die Auflösung von Metallsalz nur sehr langsam und in geringem Grade vor sich geht. An der Grenze des Glycerins wird daher die Salzlsg. bald schwerer als Glycerin und wölbt sich allmählich in das Glycerin hinein. Das benutzte Glycerin hatte eine D. von 1,23; die Kupfervitriollsg. ca. 1,19; auch erheblich weniger dichte Salzlsgg. (ca. 1,1 D.) zeigen Ähnliches, freilich mit Beginn der Konvektionen erst nach ca. 10 Min. und in meistens nicht so scharf abgegrenzten Formen. Nach Auffindung der Konvektionsströme kann man das durch Diffusion nur eingeleitete schnelle Vermischen von Glycerin mit Salzlsgg. nicht mehr als Diffusion schlechthin bezeichnen. Näheres s. Original. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **22**. 169—71. Mai. Dresden.) BUSCH.

A. Leduc, *Ausdehnungskoeffizienten der Gase.* Im Anschluß an seine früheren Mitteilungen (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 407. 548. 832; C. **1909**. I. 1377. 1378. 1735) gibt Vf. Berechnungsweise und Daten für die Ausdehnungskoeffizienten der Gase bei jeder Temp. und bei Drucken zwischen 0 und 2—3 Atmosphären an. Die Tabelle enthält die mittleren Koeffizienten zwischen 0° und 100°, die wahren Koeffizienten bei 0° unter Atmosphärendruck.

Gas	Mittlere Koeffizienten $\times 10^6$		Wahre Koeffizienten $\times 10^6$	
	α_{0-100}	β_{0-100}	α_0	β_0
H	3662	3664	3662	3664
N	3671	3672	3673	3672
CO	3671	3672	3675	3673
O	3673	3673	3676	3673
NO	3675	3674	3678	3674
CH_4	3681	3679	3687	3681
C_2H_4	3735	3722	3767	3737
CO_2	3724	3713	3750	3725
C_2H_6	3775	3730	3823	3777
N_2O	3732	3719	3761	3733
C_2H_2	3737	3724	3771	3740
HCl	3735	3722	3766	3736
C_2N_2	3870	3830	3960	3871
CH_3Cl	3894	3851	3994	3894
Cl	3828	3798	3900	3831
CH_3NH_2	3898	3855	4000	3900
SO_2	3885	3844	3980	3889
$(CH_3)_3N$	4122	4038	4304	4094
$(CH_3)_2NH$	3994	3940	4134	3988
NH_3	3797	3773	3857	3801

(C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1173—75. [3/5.*].) LÖB.

E. H. Amagat, *Über den inneren Druck der komprimierten Gase und das Gesetz der intramolekularen Anziehung.* Man hat zwei verschiedene Funktionen mit dem Namen „innerer Druck" belegt, den Ausdruck $T\frac{dp}{dt} - p = \pi$, u. den komplizierten $\frac{1}{3}\frac{\Sigma r\varphi(r)}{v} = \pi'$. Wenn man annimmt, daß die intramolekulare Energie nur von der Temperatur abhängt, kommt man zu Widersprüchen, da π theoretisch $= \pi'$ sein sollte, was aber nach den Versuchsdaten nicht der Fall ist. Hängt die intramolekulare Energie sowohl von der Temp. wie vom Volumen ab, so fällt der Widerspruch fort, aber die Annahme ist bei großen Molekularabständen unwahrscheinlich. Um das Volumen eines nicht idealen Gases von dem reellen Wert v auf den idealen Wert v' zu bringen, muß man den äußeren Druck um eine Größe verändern, die der Vf. den totalen, inneren Druck nennt und mit Π' bezeichnet. Man hat den inneren Druck bisher nur den intramolekularen Kräften zugeschrieben. Da man mit dieser Annahme nicht durchkommt, muß man neue Kräfte einführen; der Vf. leitet ab, welchen Bedingungen diese genügen müssen.

Aus eigenen Beobachtungen und solchen von LEDUC (vgl. das vorst. Ref.) leitet der Vf. folgenden, für alle Temperaturen gültigen Satz ab: Von einem genügend großen, mittleren Molekularabstand ab sind die Werte der Funktion π dem Quadrat der Volumina umgekehrt proportional. Berechnet man für den totalen inneren Druck Π' die Abhängigkeit vom Volumen, so erhält man kompliziertere

Beziehungen. Bei immer größeren Volumina und immer kleineren Drucken wird $\frac{\Pi'}{\pi}$ allmählich konstant, so daß alsdann das gleiche Gesetz für die Abhängigkeit von Π' vom Volumen gilt. Für große Molekularabstände ist die *Molekularanziehung* umgekehrt proportional der vierten Potenz der Entfernung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1135—41. 3/5.*) W. A. ROTH-Greifswald.

Fritz Weigert, *Photochemische Reaktionsgeschwindigkeiten.* (Vgl. WINTHER, Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **7**. 66; C. **1909**. I. 897.) Bei der Behandlung photochemischer Reaktionsgeschwindigkeiten findet man in der Literatur zwei Standpunkte vertreten. Manche Autoren setzen die photochemische Rk. in Beziehung zur *Intensität* des auffallenden Lichtes, während andere nur die im reagierenden Sytem *absorbierte* Lichtmenge in Betracht ziehen. Der Vf. diskutiert beide Anschauungen und kommt zu dem Schlusse, daß bei dem heutigen Stand unserer Kenntnisse der zweiten Anschauungsweise der Vorzug zu geben sei. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **7**. 273—79. Juli. [19/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Hermann Grossmann, *Über anomale Rotationsdispersion.* (Vorläufige Mitteilung.) Gegenüber TSCHUGAJEW (S. 413) betont Vf., daß die Anomalien in der Rotationsdispersion von farbigen Lsgg. auch vom chemischen Standpunkte bereits untersucht wurden, u. zwar in seiner gemeinsam mit LOEB ausgeführten Arbeit über komplexe Cu-Verbb. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1908**. 994; C. **1908**. II. 1996). Die noch nicht abgeschlossenen Unterss. über Co-, Ni-, U-, Fe-, Mn- und Cr-Verbb. haben in chemisch-konstitutiver Hinsicht noch keine allgemein gültigen Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen; das ganze Gebiet ist noch zu unbekannt. Immerhin konnte man bei farbigen Lsgg. vielfach abnorme Drehungssteigerung beobachten, häufig verbunden mit Drehungsumkehrung. Über den *Einfluß von Lösungsmitteln auf die Rotationsdispersion des Weinsäurediäthylesters* (die Verss. wurden gemeinsam mit **Rothgießer** ausgeführt) teilt Vf. einige besonders charakteristische Resultate mit, die durch abgebildete Kurven verdeutlicht werden.

	rot	gelb	grün	hellblau	blau
reiner Ester	+ 6,96	+ 7,29	+ 7,50	+ 6,60	+ 5,67
In Chlorbenzol	+ 8,23	+ 8,67	+ 9,50	+ 8,33	+ 7,50
In Benzylalkohol	+17,8	+20,2	+24,2	+26,6	+27,4
In Pyridin	+33,4	+38,7	+49,0	+55,8	+60,5
In Tetrachloräthylen . . .	+ 2,71	+ 1,93	+ 0,58	— 1,42	— 4,43
In Tetrachloräthan	+ 6,29	— 8,93	—13,14	—17,37	—22,33

Aus vorstehender Tabelle der spezifischen Drehungen $[\alpha]$ bei 20° (unter Verwendung 30%ig. Lsgg.) ist ersichtlich, daß der reine Ester ein Maximum im Grün aufweist, das auch bei Ggw. von Chlorbenzol wenig verändert erscheint. Benzylalkohol und Pyridin bewirken starke Erhöhung der Rechtsdrehung, die regelmäßig von Rot nach Blau zunimmt; Tetrachloräthan, $C_2H_2Cl_4$, zeigt die entgegengesetzte Wrkg., während beim Tetrachloräthylen, C_2Cl_4, beim Übergang vom Grün zum Blau Drehungsumkehrung zu beobachten ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2646—48. 24/7. [1/7.] Berlin N. Inst. f. Zuckerind.) JOST.

M. C. de Watteville, *Über die Flammenspektra einiger Metalloide.* Der Vf. hat die Flammenspektra des *Stickstoffs, Phosphors, Arsens* und *Antimons* mit einem Quarzspektrographen photographiert. Stickstoff wurde in passender Verdünnung

den Gasen beigemengt, die die Flammen speisten; die Spektren der anderen Elemente wurden durch Zerstäubung geeigneter Lsgg. in der Flamme erhalten. Alle untersuchten Spektren bestehen aus Banden, die bei Stickstoff, Arsen u. Phosphor sehr regelmäßig gebaut sind; bei Arsen und Antimon kommen zu den Banden eine große Anzahl Linien, so daß ihr Flammenspektrum dem Bogenspektrum ähnlich wird. Die meisten beobachteten Banden und Linien liegen im Ultraviolett, d. h. in einem Spektralgebiet, in welchem die Sonne keine Emission mehr aufweist; aus dem Fehlen der Linien im Sonnenspektrum kann man daher keinen Schluß auf das Fehlen der Elemente in der Sonne ziehen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik und Photochemie 7. 279—85. Juli. [10/4. Laboratoire des recherches physique à la Sorbonne.) SACKUR.

Hans Zickendraht, *Notiz über die Absorptionsgrenzen einiger Gläser im Ultraviolett.* Der Vf. hat die Absorptionsgrenzen einiger Gläser im Ultraviolett mittels eines Quarzspektrographen bestimmt. Als Lichtquelle diente das linienreiche Spektrum des Eisenbogens. Als Grenze des Absorptionsstreifens wurde diejenige Wellenlänge gewählt, die bei längerer Exposition eine eben noch merkliche photographische Einw. ergab. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 7. 290 bis 296. Juli. [4/5.] Basel. Phys. Inst. d. Univ.) SACKUR.

W. Voege, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Farbe und der Strahlungseigenschaften künstlicher Lichtquellen.* Die Abhandlung beschreibt ein einfaches u. genaues Verf., kleine Unterschiede im Glühgrad elektrischer Lampen, in der Farbe des Lichtes verschiedener Petroleumarten etc. zu erkennen. Dasselbe beruht auf einem Vergleich der sichtbaren Gesamtlichtstrahlung einer Lampe mit der von einer roten Glasscheibe durchgelassenen Lichtstrahlung derselben Lichtquelle mit Hilfe der Thermosäule. Da der größte Teil der Gesamtstrahlung im ultraroten Gebiet liegt, so würden die Unterschiede zwischen der Wrkg. des ganzen sichtbaren und des roten Lichtes nur klein sein. Die Methode wird daher genauer, wenn man die ultrarote Strahlung ausschließt und in den Strahlengang ein Ultrarotfilter bringt; hierzu eignet sich eine konz. Lsg. von Ferroammoniumsulfat, die schon in einer Schicht von 14 mm alle Wärmestrahlen absorbiert.

Die Anwendung der Methode auf die bekannten elektrischen Lampen ergab z. B., daß die neuen Metallfadenlampen erheblich weißer sind, als die Kohlenfadenlampen. Bezeichnet man das Verhältnis von Lichtstrahlung und Rotstrahlung für ein- und dieselbe Lichtquelle mit α und vergleicht die α-Werte verschiedener Lichtquellen mit den zugehörigen Tempp., so erhält man folgende Tabelle:

	α	absol. Temp.
Sonne	5,0	6000
Bogenlampe	3,5—3,6	3600—4200
Gasglühlicht	3,2	1900—2400
Osmiumlampe	2,29	2250
Kohlenfadenlampe	2,06	2070

Mit Ausnahme des Gasglühlichtes gehen beide Reihen, wie vorauszusehen, parallel. Die Abweichung beruht darauf, daß der Glühstrumpf keine reine Temp.-Strahlung, sondern selektive Emission besitzt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 7. 286—90. Juli.) SACKUR.

Mathias Pier, *Die spezifischen Wärmen von Argon, Wasserdampf, Stickstoff, Wasserstoff bei sehr hohen Temperaturen.* Die Explosionsmethode zur Best. der

spez. Wärme von Gasen C_v war bisher stets ungenau, weil die angewandten Manometer nicht schnell genug den sich mit enormer Geschwindigkeit entwickelnden Drucken folgen (vgl. z. B. Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 385; C. **1908**. I. 2127). Dieser Fehler wird durch folgenden Druckindicator behoben: eine gewellte Stahlmembran von etwa 0,1 mm Dicke u. 5 cm Durchmesser, die das Explosionsgefäß abschließt, trägt einen Dorn, der einem kleinen Spiegel eine Drehung erteilen kann. Auf den Spiegel fällt das Licht einer Bogenlampe, das auf eine drehbare, mit Bromsilber-Negativpapier versehene Walze geworfen wird. Auf diese Weise kann der Druckverlauf im Explosionsgefäß photographisch registriert werden. Die Eichung der Membran erfolgte mittels einer CO_2-Bombe mit Manometer. Bei den endgültigen Verss. wurde Knallgas zur Explosion gebracht, dem Argon, Stickstoff u. Wasserstoff zur Best. ihrer spez. Wärmen beigemengt wurden. Für die mittleren spez. Wärmen C_v zwischen 0 und 2350° ergaben sich folgende Werte:

H_2O	$6{,}065 + 5 \cdot 10^{-4}\, t + 0{,}2 \cdot 10^{-9}\, t^3$
Argon	2,977
Stickstoff	$4{,}900 + 4{,}5 \cdot 10^{-4}\, t$
Wasserstoff. . . .	$4{,}700 + 4{,}5 \cdot 10^{-4}\, t$.

Die Übereinstimmung des gefundenen mit dem theoretischen Wert für Argon zeigt die große Genauigkeit der Methode. Vergleicht man die Werte, die HOLBORN u. HENNIG (Ann. der Physik [4] **23**. 842; C. **1907**. II. 1585) für die spez. Wärmen C_p für N_2 und H_2O gefunden haben, mit den neu gewonnenen Resultaten, so beobachtet man einen kleinen Unterschied, da die neuen Werte durchweg höher sind. Wahrscheinlich sind die Werte von HOLBORN und HENNIG zu klein. (Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 536—40. 1/8. [26/6.] Berlin. Phys. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Wojciech Swiętosławski, *Thermochemische Untersuchungen der organischen Verbindungen.* Zweite Mitteilung. *Die aromatische Reihe.* (Ztschr. f. physik. Ch. **67**. 78—92. — C. **1909**. I. 979.) V. ZAWIDZKI.

Wojciech Swiętosławski, *Thermochemische Untersuchungen organischer Verbindungen.* III. Stickstoffhaltige organische Verbindungen. (Forts. von C. **1909**. I. 498. 979.) Vf. hatte die Bildungswärmen der *Nitrile*, *Amine*, *Amide*, *Oxime*, *Nitroverbb.*, *Nitrite* u. *Nitrate* einer systematischen Analyse, nach den von ihm aufgestellten Prinzipien, unterzogen. Es wurden insbesondere die thermochemischen Charakteristiken der Bindungen (H—N), (C—N), (C=N), (C≡N), (N—O), (O=N=O), (O—N=O) und $\left(O{-}N{=}{}^{O}_{O}\right)$ aus den vorhandenen experimentellen Daten berechnet und miteinander verglichen. Auf Grund dieser Unterss. kommt Vf. zum Schlusse, daß alle Bindungen der Stickstoffatome mit Kohlenstoff u. Sauerstoff zum Typus der ungesättigten gehören. Ihre Bildungswärmen aus den Elementen wachsen mit steigendem Mol.-Gew. der betreffenden Verbb., und außerdem werden sie noch durch die Art und Weise der Gruppierung der zusammensetzenden Radikale stark beeinflußt.

Von den Einzelheiten dieser ausgedehnten Betrachtungen, über die man im Original selbst nachlese, sei besonders hervorgehoben, daß die B. der Bindung (O=N=O) von Wärmeentw., dagegen diejenige der Bindung (N—O) von Wärmebindung begleitet wird. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 387—429. 10/7. [15/2.] Kiew. Polytechn.) V. ZAWIDZKI.

K. Hoerner, *Schulversuche über Magnetisierung und Hysteresis.* Vf. bespricht die bekannteren Anordnungen, welche eine Best. des magnetischen Verhaltens der

Feldträger bei Veränderung der magnetisierenden Kraft bezwecken, nach ihrer Eignung für Schulverss. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **22**. 165—68. Mai. Frankfurt a/M.) BUSCH.

Penseler, *Nachweis des Mariotteschen Gesetzes für verdünnte Gase.* Zu diesem Zweck wird unter den Rezipienten einer Luftpumpe ein mit W. gefülltes Becherglas gestellt, in das mit dem offenen Ende ein nicht ganz mit W. angefüllter, durch einen Drahtbügel festgehaltener Probierzylinder getaucht wird; oben in demselben bildet sich ein kleiner Luftraum *A*, der etwa 2 ccm betragen möge. Den Probierzylinder versieht man mit einer Skala, die gleiche Raumteile, z. B. 2 ccm angibt. Beim Verdünnen der Luft im Rezipienten dehnt sich die Luftmasse *A* aus, und der Wasserspiegel im Rohr sinkt, woraus der Zusammenhang zwischen dem Druck im Rezipienten u. dem Volumen der abgeschlossenen Luftmenge ersichtlich ist. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **22**. 168. Mai. Blankenese.) BUSCH.

G. Erckmann, *Beitrag zur Behandlung der qualitativen Analyse des Wassers im Schulunterricht.* Da die Abscheidung des Wasserstoffs aus W. mit Hilfe des glühenden Mg sich rasch und gefahrlos vollzieht und nur geringe Vorbereitungen erfordert, empfiehlt Vf. dies Verf. für den elementaren chemischen Unterricht. — Über die Röhre eines weiten Glastrichters (Durchmesser ca. 15 cm) zieht man ein Stückchen Gummischlauch, schiebt hierüber ein Probierröhrchen (Länge 200 mm, Durchmesser 20 mm) u. füllt diese Vorrichtung in der pneumatischen Wanne völlig mit W. Zur Ausführung des Vers. wird in einem Phosphorlöffelchen Mg-Pulver in der Bunsenflamme erhitzt, bis die Oberfläche an einer Stelle zu glühen beginnt; dann nimmt man den Löffel aus der Flamme und bringt ihn, sobald sich das Erglühen über die ganze Oberfläche ausgebreitet hat, rasch und sicher unter die Mündung des Glastrichters, wobei eine mit einer blendenden Lichterscheinung verbundene Detonation erfolgt u. sich der Probierzylinder mit aufsteigendem H füllt. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **22**. 174—75. Mai. Bingen a. Rh.) BUSCH.

G. Erckmann, *Reduktion von Quecksilberchlorid durch Oxalsäure unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen.* Nach Erfahrung des Vfs. gelingt der Vers. nur dann, wenn man der gemischten Lsg. vor der Belichtung vorsichtig tropfenweise so viel verd. NaOH zusetzt, bis der jeweils auftretende Nd. von Quecksilberoxyd beim Schütteln eben nicht mehr verschwindet, d. h. die Oxalsäure neutralisiert. Bei der Reduktion entsteht dann neben HgCl und CO_2 Kochsalz. Es empfiehlt sich, die Sublimatlsg. statt mit freier Oxalsäure mit einer Lsg. von neutralem Kaliumoxalat zu vermischen. Diese Mischung bleibt im Dunkeln unbegrenzt lange haltbar; in der Sommersonne dagegen findet schon nach wenigen Minuten eine reichliche Abscheidung von Kalomelblättchen statt. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **22**. 180. Mai. Bingen a. Rh.) BUSCH.

Anorganische Chemie.

Franz Fischer, *Über die Bildung von Ozon durch ultraviolettes Licht.* BORDIER und NOGIER haben behauptet, daß der Geruch, den die Luft an der brennenden Quarzquecksilberlampe annimmt, von der Einw. freier Ladungen auf die Geruchsnerven herkommt (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 354; C. **1908**. II. 1228). Diese Ansicht ist falsch, da nach den Verss. von FISCHER und BRÄHMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 940; C. **1906**. I. 1217) unter den von den französischen Autoren benutzten Versuchsbedingungen Ozon entsteht. Daß auch in anderen Gasen, wie

Luft, der Geruch entsteht, ist darauf zurückzuführen, daß offenbar auch diese geringe Mengen von Sauerstoff enhalten, und daß die Nase ein sehr empfindliches Reagens auf Ozon ist. (Physikal. Ztschr. **10**. 453—54. 1/7. [8/6.] Berlin) SACKUR.

Marcel Guichard, *Darstellung von reinem Jodsäureanhydrid.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 722—27. 5/7. — C. **1909**. I. 1849.) DÜSTERBEHN.

E. Baud und **L. Gay**, *Bestimmung der in Lösung befindlichen Hydrate durch die thermische Methode. Anwendung beim System Wasser — flüssiges Ammoniak.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences S. 103.) Nachzutragen ist folgendes. Die Beststt. beruhen auf folgender Gesetzmäßigkeit. Von verschiedenen fl. oder gasförmigen, verd. oder konz. Gemischen besitzt dasjenige die Zus. des Hydrates, welches bei konstantem Druck und Volumen das Maximum an Hydrat enthält. Läßt man also die nicht von der B. einer Verb. herrührenden thermischen Erscheinungen bei Seite, so wird die bei der B. eines konstanten Volumens, 100 ccm z. B., auftretende Wärmemenge bei dem die Zus. des Hydrats zeigenden Gemisch ein Maximum passieren. Diese neue Art der Darst. wird auch in den Fällen, wo mehrere Hydrate vorhanden sind, noch schärfere Resultate, als die ältere Methode liefern, wenn eines der Hydrate die anderen an Menge überwiegt. Gültig ist die obige Regel für alle Gemische von mischbaren Fll. — Die Kontraktion ist bei der Zus. $NH_3 + 0{,}75\,H_2O$ am stärksten, jedoch wird die Kontraktion nicht ausschließlich durch die B. einer Verb. hervorgerufen. (Ann. Chim. et Phys. [8] **17**. 398—418. Juli.) DÜSTERBEHN.

Hans Happel, *Die Edelgase.* Zusammenfassender Bericht über die Arbeiten der letzten Jahre und die anschließend entwickelten oder durch die Arbeiten bestätigten Theorien. Der Inhalt kann nur andeutungsweise wiedergegeben werden: Innere Reibung, Wärmeleitung und Diffusion. Isothermenbest., Verhalten zum Gesetz der korrespondierenden Zustände, Zustandsgleichung einatomiger Gase, Verflüssigung von Helium, barotropische Zustände, Koexistenz von zwei Gasphasen. (Physikal. Ztschr. **10**. 484—95. 15/7. [19/6.] Tübingen.) W. A. ROTH-Greifswald.

Georg von Hevesy, *Über die schmelzelektrolytische Abscheidung der Alkalimetalle aus Ätzalkalien und die Löslichkeit dieser Metalle in der Schmelze.* Es ist bisher noch niemals entschieden worden, ob sich Metalle in ihren geschmolzenen Salzen zu einer homogenen Lsg. zu lösen vermögen. Der Vf. hat diesen Nachweis für das System: *Natrium-Natriumhydroxyd* und *Kalium-Kaliumhydroxyd* erbracht. Metall und Hydroxyd wurden in einer verschlossenen Messinghülse in einem elektrischen Ofen längere Zeit geschmolzen. Nach dem Erstarren konnte man das reine Metall leicht von der erstarrten Lsg. trennen, deren Gehalt an metallischem Natrium durch Messung des mit W. entwickelten H_2 bestimmt wurde. Es ergab sich, daß die Löslichkeit des Na in NaOH mit steigender Temp. abnimmt, und zwar von 25,3% bei 480° auf 6,9% bei 800°. Daß eine wirkliche Lsg. und keine Suspension vorliegt, wird durch die Löslichkeitsverminderung bewiesen, die beim Zusatz von in NaOH unlöslichen, in Na löslichen Metallen, nämlich Thallium, Cadmium und Gold eintritt. Entsprechend der NERNSTschen Theorie erweist sich der Ausdruck: $\frac{L-L'}{L'} \cdot \frac{1}{m}$ konstant. Hier bedeutet L die Löslichkeit des reinen N, L' die des mit dem Metall versetzten Na und m die Anzahl Gramm Metall, die in 100 g Na gelöst sind. Für verschiedene Metalle ist dieser Ausdruck umgekehrt proportional dem Mol.-Gew. des betreffenden Metalles, bezw. der Gefrierpunktserniedrigung, die 1 g des Metalles in 100 g Na hervorruft. Zn, das den F. nicht herabsetzt, erniedrigt auch die Löslichkeit in geschmolzenem NaOH nicht.

Die Löslichkeit des K in geschmolzenem KOH ist wesentlich geringer als die des Na in NaOH. Daher ist auch die Stromausbeute bei der kathodischen Abscheidung der Alkalien aus ihrem geschmolzenen Hydroxyd für K größer als für Na. Die Ausbeute sinkt stark mit wachsender Temp., weil die Diffusionsgeschwindigkeit, die eine Depolarisation hervorruft, mit steigender Temp. sehr zunimmt. Es ist bisher nicht gelungen, die Löslichkeit der Alkalien in den geschmolzenen Hydroxyden durch Zusatz von Salzen zu vermindern u. dadurch die Stromausbeute zu erhöhen. (Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 529—36. 1/8. Freiburg i. B. Phys. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

J. Habermann und **A. Kurtenacker**, *Über das $^4/_3$-kohlensaure Natrium.* Zweck vorliegender Arbeit war es, festzustellen, ob die in den Handbüchern der anorgan. Chemie außer Na_2CO_3 u. $NaHCO_3$ angeführten Verbb. von Natriumoxyd mit CO_2, das *Natriumsesquicarbonat*, $Na_2CO_3 \cdot 2\,NaHCO_3$, mit wechselndem Krystallwassergehalt und das $^4/_3$-*kohlensaure Natrium*, $Na_2CO_3, NaHCO_3 \cdot 2\,H_2O$, existenzfähig sind. — Zunächst wurde einer wss. Natriumbicarbonatlsg. durch Erwärmen CO_2 entzogen, indem 200—300 ccm einer kaltgesättigten Lsg. von $NaHCO_3$ zum Sd. erhitzt, während des Kochens durch ein bis fast an die Oberfläche der Fl. reichendes Rohr ein energischer Luftstrom durch das Kölbchen geleitet u. auf diese Weise die Lsg. bis zur Abscheidung einer dünnen Krystallhaut eingedampft wurde. Der nach dem Erkalten erhaltene Krystallbrei wurde von der Mutterlauge getrennt, aus dieser eine zweite Krystallisation erhalten, das Prod., das wegen seiner Zersetzlichkeit nicht aus h. W. umkrystallisiert werden konnte, in wenig W. gel. u. mit h. 96%ig. A. bis zur gerade beginnenden Trübung versetzt; dabei schieden sich zuerst blättrige Krystalle von neutralem Carbonat ab; aus der Mutterlauge derselben fielen auf abermaligem Zusatz von A. immer durchaus einheitliche, büschelförmig angeordnete Krystallnadeln aus, deren Analyse genau auf die Formel des $^4/_3$-kohlensauren Natriums stimmte; beim Umkrystallisieren wurde immer dasselbe Resultat erhalten, indem zunächst regelmäßig Na_2CO_3 auskrystallisierte, was darauf hindeutet, daß bei der eingehaltenen Behandlung schon eine Zers. in Na_2CO_3 u. $NaHCO_3$ eintritt. Auch durch Einleiten von CO_2 in die sd. Lsg. von Na_2CO_3 und Eindampfen bis zur beginnenden Krystallisation wurde ausschließlich dieselbe Verb. erhalten. — Es kann daher geschlossen werden, daß das Natriumsesquicarbonat überhaupt nicht besteht oder wenigstens nicht isolierbar ist. — Alle erhaltenen Prodd. wurden durch Erhitzen in einem Porzellanschiffchen in einer kurzen Verbrennungsröhre, durch die ein langsamer, trockener Luftstrom geleitet wurde, Auffangen des W. und der CO_2 in Absorptionsapparaten und Zurückwägen des zurückbleibenden Na_2CO_3 analysiert, wobei berücksichtigt werden mußte, daß dieses dabei auch schon CO_2 verliert, und zwar im Mittel 0,52%. — Verss., aus $KHCO_3$ u. K_2CO_3 ein ähnliches Prod. zu erhalten, waren ohne Erfolg. (Ztschr. f. anorg. Ch. **63**. 65—68. 30/6. [4/6.] Brünn. Techn. Hochschule. Lab. f. allgem. analyt. Chemie.) BUSCH.

de Forcrand, *Über die neutralen Rubidium- und Caesiumcarbonate* (vgl. S. 501). Die wasserfreien Rubidium- und Caesiumcarbonate lösen sich in W. unter Entw. von 9,077, bezw. 11,840 Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 511; C. **1908**. I. 1522), während K_2CO_3 nur 6,382 Cal. entwickelt. Die Konzentration der gesättigten Lsgg. beträgt 51,61% K_2CO_3 bei 15° = $K_2CO_3 + 7{,}20\,H_2O$, 69,01% Rb_2CO_3 bei 20° = $Rb_2CO_3 + 5{,}76\,H_2O$, 72,34% Cs_2CO_3 bei 20° = $Cs_2CO_3 + 7{,}59\,H_2O$. Die Lösungswärmen dieser 3 Flüssigkeiten betragen bei 15° —0,020, +0,884, —0,024 Cal. Diese Lsgg., vor allem die des Rb_2CO_3 u. Cs_2CO_3, fixieren an der Luft langsam eine geringe Menge CO_2; beim Eindunsten über H_2SO_4 liefern sie voluminöse, ortho- oder klinorhombische Krystalle der Zus. $Rb_2CO_3 \cdot 1{,}5\,H_2O$, bezw. $Cs_2CO_3 \cdot 3{,}5\,H_2O$,

welche wie beim $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ stets eine gewisse Menge Mutterlauge zurückhalten. Das $Cs_2CO_3 \cdot 3,5H_2O$ u. $Rb_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ verlieren in einem trockenen Luft- oder H-Strom unterhalb 100° kaum W.; bei 98° geht das $Rb_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ sehr langsam in das Monohydrat, $Rb_2CO_3 \cdot H_2O$, das $Cs_2CO_3 \cdot 3,5H_2O$ in das Anhydrid über. Das $Rb_2CO_3 \cdot H_2O$ verliert langsam bei 110—120°, rascher bei 180° weiter W., hält aber bei der letzteren Temp. noch geringe Mengen davon zurück. Demnach scheint das Rubidiumcarbonat mehrere Hydrate zu bilden, die verschiedenen Kondensationsgraden des Mol. entsprechen.

Als Lösungswärmen wurden bei 15° gefunden: $Rb_2CO_3 + H_2O = +2,883$ Cal., $Rb_2CO_3 + 1,5H_2O = -0,192$ Cal., $Cs_2CO_3 + 3,5H_2O = -3,599$ Cal. Demnach werden bei der Fixierung von 1 Mol. fl. H_2O durch $Rb_2CO_3 \cdot H_2O$ +4,550 Cal., durch Rb_2CO_3 +6,994 Cal., durch Cs_2CO_3 +4,413 Cal., durch K_2CO_3 +4,691 Cal. entwickelt. Die 3 normalen Hydrate, $Rb_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$, $Cs_2CO_3 \cdot 3,5H_2O$ und $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ besitzen also nahezu die gleiche Verwitterungstendenz, nämlich 4,550, 4,413 u. 4,691; ihre Kpp. werden bei +200,7°, 196,1° u. 205,4° liegen. Das $Rb_2CO_3 \cdot H_2O$ ist beständiger, sein Kp. wird +282° sein. — Der Übergang zur gesättigten Lsg. entwickelt beim Rb_2CO_3 +8,193 Cal., beim Cs_2CO_3 +11,871 Cal., beim $Rb_2CO_3 \cdot H_2O$ +1,191 Cal., beim $Rb_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ —1,076 Cal., beim $Cs_2CO_3 \cdot 3,5H_2O$ —3,623 Cal. Jedes Mol. W. entwickelt in Ggw. der wasserfreien Carbonate zur B. gesättigter Lsgg. beim K_2CO_3 +0,889 Cal., beim Rb_2CO_3 +1,422 Cal., beim Cs_2CO_3 +1,564 Cal. Das wasserfreie Rubidium- u. Caesiumcarbonat sind also noch stärkere Trockenmittel, als das K_2CO_3. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 97—100. [12/7.*].)
DÜSTERBEHN.

G. Urbain, Bourion und **Maillard**, *Extraktion des Lutetiums aus den Gadoliniterden.* Als Ausgangsmaterial diente Yttererde vom At.-Gew. 118, welche neben Yttrium den größten Teil des Erbiums und Ytterbiums und außerdem Erden der Cergruppe enthält. Zunächst unterwarfen Vff. diese Erde der fraktionierten Krystallisation in Form der einfachen Nitrate mit 5 Mol. Krystallwasser aus HNO_3 u. erhielten dabei rasch eine kaum noch krystallisierende Mutterlauge, welche den größten Teil des Neoytterbiums und sämtliches Lutetium, außerdem das Lanthan und Cer enhielt. Dieses Gemisch wurde darauf mit Hilfe der Magnesium-Wismutdoppelnitrate getrennt; nach Entfernung der unl. Doppelnitrate der Cererden wurde das Bi u. Mg in üblicher Weise gefällt und aus dem Filtrat durch Oxalsäure das Lutetium, Neoytterbium, Erbium u. Yttrium niedergeschlagen. Durch fraktionierte Krystallisation in Form der einfachen Nitrate wurden die beiden letzteren Erden entfernt. Die in den am leichtesten l. Fraktionen enthaltene Erde verwandelten Vff. nach dem Verf. von BOURION (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 170; C. **1909**. I. 821) in das Clorid, wobei ein Gemisch von Thorium- und Scandiumchlorid sublimierte. Den Rückstand erhitzten Vff. in einer Porzellanröhre im Cl-Strom auf höhere Temp., wobei das Lutetiumchlorid, welches wiederum leichter flüchtig ist, als das Neoytterbiumchlorid, überging. Auf diese Weise lassen sich geringe Mengen von Lutetium von großen Neoytterbiummengen, weniger gut große Mengen von Lu von kleinen Beimengungen von Neoytterbium trennen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 127—29. [12/7.*].)
DÜSTERBEHN.

P. Kusnezow, *Über labile Modifikationen von Tetrahydraten des Manganchlorürs und Manganbromürs.* Ein labiles β-$MnBr_2 \cdot 4H_2O$ wurde durch Eindampfen einer Lsg. von $MnBr_2$ und Krystallisierenlassen im verschlossenen Gefäß als farblose, übereinander liegende, rhombische Blättchen erhalten. Bei mechanischem Reiz ging eine Umwandlung dieser Form in die bekannte rosafarbige, kleinkrystallinische, α-$MnBr_2 \cdot 4H_2O$, stabile Modifikation vor sich, was auch bei längerem Stehen, jedoch langsamer, unter der Mutterlauge oder beim Animpfen geschah. Das

β-Bromid hat eine tiefere Zersetzungstemp. (57—58°) und eine größere Löslichkeit als das α-Bromid. — Eine ältere Beobachtung von MARIGNAC (Annales des Mines [5] **12**. 5 [1857]) über die Existenz einer entsprechenden labilen Modifikation des $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ konnte Vf. bestätigen und die Zersetzungstemp. des β $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ in die α-Verb. zu 40° feststellen. — Diese Erscheinungen hält Vf. aber nicht für echte Umwandlungen — wie sie z. B. beim Schwefel vorhanden sind —, sondern für Zerss., da die B. der neuen Modifikation mit vorherigem Verschwinden der ersten verbunden ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 353—67. 2/5. Kasan. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.

P. Kusnezow, *Über Hydrate der Halogensalze des Calciums* (vgl. vorst. Abhandlung). Über das schon von LEFEVRE (C. r. d. l'Acad. des sciences **70**. 684; C. **70**. 257) und ROOZEBOOM (Rec. trav. chim. Pays-Bas **8**. 1; C. **89**. I. 500) beschriebene β-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$ gibt Vf. einige neue Beobachtungsresultate. Beim Krystallisierenlassen einer Lsg. von bestimmter Konzentration im verschlossenen Gefäß entsteht zuerst immer die labile β-Modifikation, die sich leicht, z. B. im offenen Gefäß oder bei mechanischem Reiz, in die stabile α-Modifikation zersetzt. — Bei Verss., ähnliche Erscheinungen beim Calciumbromid und -jodid zu beobachten, erhielt Vf. neue, bisher unbekannte Hydrate dieser Salze. Beim Krystallisierenlassen einer Lsg. von $CaBr_2$ (70%) entstand das Hydrat $CaBr_2 \cdot 4H_2O$, bei dem jedoch keinerlei Umwandlungen zu beobachten waren. Aus gewissen u. Mk. beobachteten Krystallisationserscheinungen schließt Vf., daß auch hier Umwandlungen vor sich gehen müßten, die jedoch nicht beobachtet werden können wegen des zu schnellen Auftreten eines anderen, stabilen Hexahydrats, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Die Umwandlungstemp. lag bei 55°. — Ein ganz analoges Hydrat, $CaJ_2 \cdot 4H_2O$, mit der Zersetzungstemp. 65° konnte Vf. ebenfalls beobachten. — Außerdem konnte bei —24,1° aus einer Lsg. mit 63,90% wasserfreiem CaJ_2 ein drittes Hydrat, $CaJ_2 \cdot 7H_2O$, erhalten werden. Die nadelförmigen Krystalle trübten sich schon bei —1 bis 2° und zersetzten sich zu dem Hexahydrat.

Die Existenz eines Trihydrats für $CaBr_2$ und CaJ_2 hält Vf. für nicht wahrscheinlich. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 367—79. 2/5. Kasan. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.

P. Kusnezow, *Über eine Tetraacetamidverbindung des Calciumchlorids* (vgl. vorst. Abhandlung und Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1415; C. **1909**. I. 909). Vf. gelang es, eine *Verb.* $CaCl_2 \cdot 4CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$ zu erhalten durch Schmelzen eines Gemisches von wasserfreiem $CaCl_2$ und Acetamid und nachherigem Krystallisierenlassen. Prismen vom F. 71—72°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 379—82. 2/5. Kasan. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.

W. Krym, *Über die Bedingungen der Löslichkeit des Silberjodids in Natriumjodidlösungen.* Vf. bestimmte bei 25° die Löslichkeit des AgJ in Ggw. von NaJ. Die erhaltene Löslichkeitsisotherme erwies sich bestehend aus drei Kurvenzweigen, und zwar aus der Lösungskurve des AgJ, des Doppelsalzes, $AgJ \cdot NaJ \cdot 3{,}5H_2O$, und derjenigen des NaJ. Die Zus. der gesättigten Lsgg., ausgedrückt in Molen pro 1000 Mol. W., ist in folgender Tabelle wiedergegeben:

Mole Na_2J_2 . .	35,63	40,54	61,55	80,55	94,25	107,52	117,96
Mole Ag_2J_2 . .	8,14	10,94	25,15	38,19	47,79	57,52	51,70
feste Phase . .			AgJ			beide	Doppelsalz

Mole Na_2J_2 . .	134,40	135,83	133,81	129,02	122,56	117,11	111,52
Mole Ag_2J_2 . .	46,82	46,36	43,03	34,85	22,82	11,93	—
feste Phase . .	Doppelsalz	beide			NaJ		

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 382—85. 10/7. Ekaterinoslaw. Berginstitut.) V. ZAWIDZKI.

René Dubrisay, *Über die hydrolytische Zersetzung des Wismutbromids.* (Vgl. C r. d. l'Acad. des sciences **148**. 830; C. **1909**. I. 1743.) Die in analoger Weise wie beim Wismutchlorid ausgeführten Verss. ergaben folgendes. Die Erhöhung der Temp. ist ohne merklichen Einfluß auf die hydrolytische Dissoziation des Wismutbromids. Die Punkte, welche die verschiedenen Gleichgewichtsstadien darstellen, befinden sich auf einer fortlaufenden Kurve; nach dem Phasengesetz fällt zwischen 15 u. 95° u. 0,003—0,853 Grammatom Bi pro l nur ein einziges Oxybromid aus. Das Gleiche gilt auch für noch weit stärkere Verdünnungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 122—24. [12/7.*].) DÜSTERBEHN.

Katzer, *Die Vanadiumerze.* Kurze Zusammenstellung der Vanadiumerze und praktische Bedeutung derselben. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **57**. 411 bis 412. 26/6.) BUSCH.

Wilhelm Ostwald, *Zur Geschichte des kolloiden Goldes.* Abdruck und Besprechung einer aus dem Jahre 1802 stammenden Arbeit von JEREMIAS BENJAMIN RICHTER über Goldpurpur und kolloides Gold. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **4**. 5—14. Januar.) HENLE.

P. Ehrenberg und **H. Pick**, *Herstellung von kolloidem Gold mit Hilfe von Humuslösungen.* Eine kolloide Goldlsg. wurde nach einer von SCHÜBLER im Jahre 1830 veröffentlichten Notiz in der Weise dargestellt, daß man eine Goldchloridlsg. zu einer Lsg. von Humussäure hinzufügte. Die B. der Goldkolloide wird erheblich beschleunigt, wenn man sie ins Sonnenlicht stellt, indes ist der wesentliche Teil der Beschleunigung der Wärme zuzuschreiben. — Eine kolloide Humussäurelsg. wird bequem in der Weise bereitet, daß man eine humusreiche Ackererde oder einen Niederungs- oder kultivierten Hochmoorboden mit verd. HCl digeriert und mit W. auswäscht; man erhält so eine hellbraun gefärbte Fl., die als solche Verwendung finden kann. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **5**. 30—31. Juli.) HENLE.

N. Puschin und **N. Paschski**, *Die Natur der Blei-Palladium-Legierungen.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **62**. 360—63. — C. **1908**. II. 1567.) V. ZAWIDZKI.

N. Puschin und **M. Maksimenko**, *Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen des Silbers mit Zink im Zusammenhange mit deren thermoelektrischen Kräften.* Bekanntlich hat Lord RAYLEIGH und fast gleichzeitig mit ihm LIEBENOW die Ansicht ausgesprochen, daß der elektrische Widerstand von Metallegierungen in gewissem Grade durch die Thermoströme bedingt wird, die in ihnen durch den primären Strom hervorgerufen werden. Zur Prüfung dieser Ansicht hatten Vff. die *Legierungen des Silbers mit Zink* einer eingehenden Unters. unterworfen. Es wurden vor allem die *elektrischen Widerstände* (W) derselben bei 25 und 100° bestimmt u. aus den erhaltenen Zahlenwerten ihre *Temperaturkoeffizienten* α nach der Formel: $\alpha_{25-100} = \frac{W_{100} - W_{25}}{75 \cdot W_{25}}$ berechnet. Zu dem Zwecke hatten Vff. die betreffenden Legierungen in Form zylindrischer Stäbe abgegossen, diese Zylinder auf der Dreh-

bank sorgfältig bearbeitet u. darauf 6—12 Stdn. unter Luftabschluß bei 300—540° vorgewärmt. Die Best. der elektrischen Widerstände wurde mittels der doppelten THOMSONschen Meßbrücke ausgeführt. Die von Vff. erhaltenen Zahlendaten sind auszugsweise in folgender Tabelle wiedergegeben worden, in welcher bedeuten: ϱ_{25} — den spezifischen elektrischen Widerstand bei 25° in Mikroohm, $\varkappa_{25}$ — die spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 25°, α_{25-100} — den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes und ε — die thermoelektrische Kraft der Paare: Legierung — reines Silber in Mikrovolt, wobei das eine Paar bei 25° u. das andere bei 156° konstant gehalten wurde.

Atom-% Zn	0	10	22	30	35	40	42	46	47
$\varrho_{25}\cdot 10^6$ . .	1,620	7,049	10,48	12,01	12,25	12,34	12,35	11,86	12,20
$\varkappa_{25}\cdot 10^{-4}$.	61,74	14,19	9,542	8,326	8,163	8,104	8,097	8,432	8,197
$\alpha_{25-100}\cdot 10^5$.	378	123	98	—	117	112	122	145	151
ε	—	—154	—150	—133	—128	—142	—187	—262	—255

Atom-% Zn	50	52	55	60	65	68	70	78	80
$\varrho_{25}\cdot 10^6$ . .	12,19	13,68	17,07	25,90	18,30	15,13	14,50	12,83	12,86
$\varkappa_{25}\cdot 10^{-4}$.	8,204	7,310	5,858	3,861	5,464	6,609	6,898	7,794	7,776
$\alpha_{25-100}\cdot 10^5$.	157	163	189	285	157	116	122	150	164
ε	—198	—215	—244	—340	—191	—140	—110	—15	+15

Atom-% Zn	82	85	86	88	89	92	95	97	100
$\varrho_{25}\cdot 10^6$ . .	14,57	15,54	15,88	13,23	12,00	9,35	8,75	8,52	6,119
$\varkappa_{25}\cdot 10^{-4}$.	6,863	6,435	6,297	7,559	8,333	10,49	11,43	11,74	16,34
$\alpha_{25-100}\cdot 10^5$.	181	205	197	205	202	234	247	276	382
ε	105	254	302	283	337	257	219	182	46

Das aus diesen Zahlendaten konstruierte Widerstandsdiagramm weist zwei scharfe Maxima, ein absolutes bei 60 Atom-% Zn, entsprechend dem Argentid, Zn_3Ag_2 und ein relatives bei 86 Atom-% Zn, entsprechend dem Argentid Zn_6Ag, dazwischen ein Minimum bei 80° Atom-% Zn, entsprechend Zn_4Ag, u. außerdem in dem Konzentrationsintervall 33—50 Atom-% Zn einen der Abszissenachse parallelen Verlauf. — Das Diagramm der Temperaturkoeffizienten weist ebenfalls zwei Maxima auf, ein sehr scharfes bei 60 Atom-% Zn (Zn_3Ag_2), ein zweites bei 86 Atom-% Zn (Zn_6Ag) und dazwischen ein Minimum bei 67 Atom-% Zn. — Schließlich auch das Diagramm der thermoelektrischen Kräfte zeigte auch zwei scharfe Maxima, ein absolutes bei 89 Atom-% Zn und ein relatives bei 50 Atom-% Zn, entsprechend dem Agentid ZnAg, außerdem zwei scharfe Minima bei 45 u. 60 Atom-% Zn (Zn_3Ag_2).

Aus dem Vergleich dieser Messungen mit den Ergebnissen der metallographischen Unterss. von PETRENKO und den Beststt. der Potentiale dieser Legierungen von PUSCHIN kommen Vff. zu folgenden Schlüssen: 1. das Silber löst sich nur in kleinen Mengen im festen Zink, dagegen Zink löst sich im festen Silber bis zu einem Gehalt von 30 Atom-%; — 2. beide Metalle bilden außerdem miteinander eine Reihe von Molekularverbb., und zwar von der Zus. Zn_3Ag, Zn_4Ag, Zn_3Ag_2 und ZnAg; — 3. in Übereinstimmung mit den von KURNAKOW und GUERTLER aufgestellten Gesetzmäßigkeiten wird die B. der festen Lsgg. von einer starken Erhöhung des elektrischen Widerstandes der betreffenden Legierungen begleitet; — 4. schließlich findet die Voraussetzung von Lord RAYLEIGH von der Entstehung eines entgegengesetzten Stromes in Metallegierungen beim Durchgang durch dieselben eines primären elektrischen Stromes an den untersuchten Silber-Zink-Legierungen ihre experimentelle Bestätigung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 500—24; Iswestja d. Petersburger Polytechnikums **10**. 407—34. 10/7. [15/5.] Petersburg. Polytechnikum.) v. ZAWIDZKI.

Organische Chemie.

Marcel Guerbet, *Kondensation des Isopropylalkohols mit seinem Natriumderivat; Bildung von Methylisobutylcarbinol und Dimethyl-2,4-heptanol-6.* Früheren Unterss. des Vfs. zufolge bilden die primären Alkohole beim Erhitzen mit ihren Na-Derivaten oder solchen anderer Alkohole auf Tempp. über 200° kondensierte Alkohole im Sinne der Gleichung:

$$C_mH_{2m+1}OH = C_nH_{2n+1}ONa = C_{m+n}H_{2(m+n)+1}OH + NaOH.$$

Die gleiche Rk. tritt auch bei den sekundären Alkoholen ein. So bildet *Isopropylalkohol* beim Erhitzen mit seinem Na-Derivat im Rohr auf 195—200° Methylisobutylcarbinol und Dimethyl-2,4-heptanol-6:

$$(CH_3)_2CHONa + CH_3\cdot CHOH\cdot CH_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_3 + NaOH,$$
$$(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHONa\cdot CH_3 + CH_3\cdot CHOH\cdot CH_3 =$$
$$(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_3 + NaOH.$$

Das NaOH reagiert gleichzeitig auf den Isopropylalkohol und das Methylisobutylcarbinol unter B. von Isovaleriansäure, Essigsäure u. Ameisensäure. — *Methylisobutylcarbinol*, $C_6H_{14}O$, Kp. 130—131° (korr.), D.° 0,8300, Geruch ähnlich dem des Isopropylalkohols. *Acetat*, $C_6H_{13}OCOCH_3$, farblose, angenehm riechende Fl., Kp. 147—148°. — *Semicarbazon des Methylisobutylketons*, $C_6H_{13}NNHCONH_2$, farblose Krystalle, F. 135—136°, fast unl. in W., l. in A.

Dimethyl-2,4-heptanol-6, $C_9H_{20}O$, farblose, bewegliche, schwach nach Rosen riechende Fl., Kp. 194—195° (korr.), D.° 0,8787; *Acetat*, $C_9H_{19}OCOCH_3$, farblose, angenehm riechende Fl., Kp. 201—202° (korr.). Liefert bei der Oxydation mittels CrO_3 *Dimethyl-2,4-heptanon-6*, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, farblose, angenehm nach Minze riechende Fl., Kp. 190—191° (korr.), D.° 0,9024, bildet eine krystallinische Disulfitverb. *Semicarbazon*, farblose Krystalle, F. 210°, fast unl. in W., l. in A. Chromsäuregemisch oxydiert das Keton zu Essigsäure, *Methylisobutylessigsäure*, etwas CO_2 und eine *Säure* $C_9H_{18}O_3$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 129—32. [12/7.*].) DÜSTERBEHN.

A. Arbusow, *Über Ester der schwefligen Säure* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 405; C. **98**. I. 826 und LIEBIGs Ann. **143**. 72; C. **68**. 85). Zur Darst. des *Äthylesters der schwefligen Säure* hat Vf. einige Verbesserungen gegeben: 600 g $SOCl_2$ werden mit eingesenktem Thermometer auf 80—90° erwärmt und hierzu die entsprechende Menge absoluten Alkohols aus dem Tropftrichter zugegeben. Das Prod. wird gewaschen, getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Ausbeute 220 g. $Kp._{30}$ 69°, $Kp._{25}$ 65°, $Kp._{18}$ 51°, $Kp._{760}$ 158°. D.°$_0$ 1,1054. — Entgegen den Beobachtungen älterer Forscher ließ sich der Ester durch die berechnete Menge 20%ig. KOH-Lsg. glatt und schnell im Laufe von 10 Minuten bis ½ Stunde unter Wärmeentw. verseifen, wobei sich ausschließlich K_2SO_3 bildete, was auf die normale Struktur des Esters hinwies. Läßt man das Verseifungsprod. 1—3 Monate stehen, um es dann zu untersuchen, so kann man bis 20% äthylsulfosaures Kalium nachweisen, dessen Entstehungsweise noch nicht aufgeklärt ist. Aus den Verss. ergibt sich weiter, daß, je größer die Konzentration der KOH-Lsg. ist, desto länger die Verseifung dauert, wenn man die doppelte Menge KOH nimmt, als nötig ist. — Bei der Verseifung mit NaOH konnte dagegen unter analogen Bedingungen keine Äthylsulfosäure nachgewiesen werden. Barythydrat, Ammoniak und sogar reines W. verseifen den Ester gleichfalls. — Der *Methylester der schwefligen Säure* wurde

dargestellt aus 150 g $SOCl_2$ durch Zugabe der entsprechenden Menge Methylalkohols in der Kälte. $Kp._{45}$ 52°, $Kp._{756}$ 126,5°. D.°$_0$ 1,2420. Farblose, bewegliche, nach Aceton riechende Fl. — Bei der Verseifung des Methylesters mit KOH entstand auch nach längerem Stehen nur K_2SO_3. — Der *Methylester der Methylsulfosäure* wurde in geringer Menge erhalten durch Erhitzen von 25 g $SO(OCH_3)_2$ mit 40 g CH_3J im Einschmelzrohr auf 115—120° während 12 Stdn. und nachherigem Fraktionieren. $Kp._{748}$ 202,75—203°. D.°$_0$ 1,3206. Farb- und geruchlose Fl. Bei der Verseifung dieses Esters entstand nur $K \cdot SO_3 \cdot CH_3$. Diese Isomerisation des normalen Esters in den Ester der Methylsulfosäure durch Erhitzen mit CH_3J konnte auf ähnliche Weise beim Äthylester nicht erreicht werden. — Der *Isopropylester der schwefligen Säure* wurde aus $SOCl_2$ und Isopropylalkohol dargestellt. $Kp._{15}$ 70°, $Kp._{11}$ 65°. D.°$_0$ 1,0286. Farblose Fl., ähnlich dem Äthylester riechend. Bei der Verseifung dieses Esters entstand kein anormales Prod. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 429—46. 2/5. [März.] Neu-Alexandrien. Organ. Lab. des Inst.) FRÖHLICH.

A. Arbusow, *Über die Existenz isomerer Kalium-Natriumdoppelsalze der schwefligen Säure* Beobachtungen älterer Forscher über die Existenz zweier der Theorie nach möglichen Salze 1. $K \cdot SO_2 \cdot ONa$ und 2. $Na \cdot SO_2OK$ sind vielfach widersprechend. Aus Verss. des Vfs. ergibt sich, daß kein Grund vorhanden ist, zwei Isomere anzunehmen, bei einem sechswertigen Schwefelatom.

3,75 g $KHSO_3$, 1,65 g Na_2CO_3, 10 g CH_3J u. 15 g W. wurden 4 Stdn. geschüttelt, eingedampft und mit A. behandelt, wobei fast alles in Lsg. ging. Aus der alkoh. Lsg. krystallisierte das *Kaliumsalz der Methylsulfosäure* in Nadeln aus, $K \cdot SO_3 \cdot CH_3$. — Ganz dasselbe Salz wurde aus 4,33 g $NaHSO_3$, 2,87 g K_2CO_3, 10 g CH_3J u. 20 g W. erhalten. In beiden Fällen bildete sich das KNa-Doppelsalz, wobei nur das Natriumatom mit CH_3J in Rk. tritt, welchen Vorgang Vf. sich dadurch erklärt, daß entweder von den zuerst gebildeten isomeren Salzen das II. labil ist, I. $O_2SOK \cdot Na$ u. II. $O_2S \cdot ONa \cdot K$, und sich in das erste umwandelt, so daß die Umsetzungsprodd. mit CH_3J identisch werden, oder, nimmt man für die Doppelsalze die s. Struktur an, $OS \cdot OK \cdot ONa$, so muß man eine teilweise Isomerisation in das unsymmetrische Salz annehmen $O_2S \cdot OK \cdot Na$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 447—51. 2/5. [März 1909.] Neu-Alexandrien.) FRÖHLICH.

A. Arbusow und P. Pischtschimuka, *Über die Darstellung von Sulfosäuren der Fettreihe* (vgl. vorsteh. Abhandlung). Die neue Darstellungsweise der Sulfosäuren ist eine abgeänderte Methode nach STRECKER, indem der Äthylester der schwefligen S. in Ggw. von Äthyljodid verseift wird.

222 g 5%ig. KOH, 11,58 g $SO(OC_2H_5)_2$ u. 22 g Äthyljodid wurden 7 Stdn. lang geschüttelt, das Prod. eingedampft und mit A. extrahiert. Aus der alkoh. Lsg. krystallisierte das STRECKERsche Salz des *äthylsulfosauren Kaliums*, $4C_2H_5 \cdot SO_3K \cdot KJ$, aus. — Aus 182 g KOH, 9,5 g $OS(OC_2H_5)_2$ u. 20 g Methyljodid wurde direkt das *methylsulfosaure Kalium* in feinen Nadeln erhalten. — Aus 132 g KOH, 7,22 g $OS(OC_2H_5)_2$ u. 20 g Allyljodid wurde das STRECKERsche Salz des *allylsulfosauren Kaliums* in kleinen Nadeln erhalten, $4C_3H_5 \cdot SO_3K \cdot KJ$. An der Luft ist das Salz unbeständig. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 451—54. 2/5. [März 1909.] Neu-Alexandrien.) FRÖHLICH.

F. Kaufler und E. Kunz, *Über saure Haloidsalze. II.* In Fortsetzung ihrer ersten Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 385; C. **1909**. I. 843) beschreiben Vff. analoge Verbb. des HBr und HJ, sowie einige Ergänzungen der Hydrochloridreihe. Von den zwei Möglichkeiten, die Reste $[HCl_2]$, $[HBr_2]$ und $[HJ_2]$ zu formulieren, nach denen entweder der H oder das Halogen das Zentralatom ist, ent-

sprechend [Cl**H**Cl] oder [H**Cl**Cl] ist erstere als Ausdruck der Tatsachen anzunehmen, nach der zu erwarten ist, daß mit steigendem Atomvolumen und gleichzeitiger Abnahme der chemischen Aktivität, wie das beim Übergang von Cl zu Br und J der Fall ist, die Tendenz zur B. von Anlagerungsverbb. abnimmt. Weiter zeigte sich bezüglich des basischen Anteils, daß die Alkylierung die Stabilität oder Existenzfähigkeit der Polyhydrohaloide begünstigt, während elektronegative Gruppen hemmend wirken.

Experimenteller Teil. Es wurden dargestellt: *Trimethylamintrishydrochlorid*, $[(CH_3)_3NH][Cl_3H_2]$, B. beim Überleiten von HCl über das Hydrochlorid bei 0°; hellgelbe, klare Fl., erstarrt nicht bei —28°. — *Tetraäthylammoniumtetrakishydrochlorid*, $[(C_2H_5)_4N][Cl_4H_3]$, helle Fl., E. zwischen —6° und —7°. — Der zur Darst. der Hydrobromide angewandte HBr wurde aus Br und H nach dem Kontaktverf. gewonnen und über P_2O_5 getrocknet. — *Dimethylanilinbishydrobromid*, $[C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2H][Br_2H]$; erst nach 3 Tagen trat Gewichtskonstanz ein; braune Fl., die nicht erstarrte. — *Diäthylanilinbishydrobromid*, $C_{10}H_{15}N \cdot 2HBr = [C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2H][Br_2H]$, weiße Krystalle, F. 37,3°, raucht an der Luft. — *Dimethyl-o-toluidinbishydrobromid*, $C_9H_{12}N \cdot 2HBr = [C_6H_4N(CH_3)_2H \cdot CH_3][Br_2H]$, weiße Krystalle, F. 29,6°. — *Tetramethyldiaminodiphenylmethantrishydrobromid*, $[(C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2H)_2CH_2][Br_3H_2]$. — Das bisher nicht beschriebene normale *Trimethylaminbromhydrat*, $C_3H_9N \cdot HBr$, aus A.-Ä., F. 243—245° (unkorr.), gab beim Überleiten von HBr das *Trimethylaminbishydrobromid*, $[(CH_3)_3NH][Br_2H]$, aus dem sehr schnell HBr entweicht. — *Tetramethylammoniumbishydrobromid*, $C_4H_{13}NBr_2 = [(CH_3)_4N][Br_2H]$; die Vermehrung der Haftfestigkeit des zweiten HBr mit zunehmender Alkylzahl konnte daran erkannt werden, daß Tetramethylammoniumbromid bereits gebildetem Trimethylaminbishydrobromid HBr entzog. — *Tetraäthylammoniumtrishydrobromid*, $C_8H_{22}NBr_3 = [(C_2H_5)_4]N[Br_3H_2]$, bildet sich unter starker Volumenvermehrung und Braunfärbung; der HBr wird an der Luft leicht abgegeben. — *Dimethylaminmonohydrojodid*, C_2H_8NJ, B. durch Leiten von Dimethylamingas über 50%ig. HJ und Einengen; weiße, allmählich gelb werdende Krystalle aus A.-Ä., F 147° unter vorhergehender Zers. — *Tetraäthylammoniumtrishydrojodid*, $[(C_2H_5)_4N][J_3H_2]$, B. beim Überleiten von HJ über Tetraäthylammoniumjodid; schwefelgelbe M. — *Chinolinbishydrojodid*, $[C_9H_7NH][J_2H]$, rotbraun. — *Dimethylanilinbishydrojodid*, $[C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2H][J_2H]$, B. durch Überleiten von HJ über das Hydrojodid, wobei unter B. eines rotbraunen Öles 1,2 Mol. HJ aufgenommen werden; über $CaCl_2$ wird der überschüssige HJ ausgestoßen, und die M. erstarrt zu einem Krystallbrei.

Keinen weiteren Halogenwasserstoff nahmen auf: Dimethylaminhydrobromid, m-Nitrodimethylanilinhydrobromid, Dimethylaminhydrojodid, Trimethylaminhydrojodid und Tetramethylammoniumjodid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2482—87. 10/7. [18/6.] Zürich. Lab. f. Elektrochemie u. physikal. Chemie des Eidgen. Polytechnikums.) BUSCH.

E. E. Blaise und **I. Herman**, *Untersuchungen über die α,α-dialkylierten β-Ketonalkohole.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. **1908**. I. 1530. 1765.) Nachzutragen ist folgendes: *Acetoxypivalinsäurechlorid*, $C_7H_{11}O_3Cl$, Kp.$_{12}$ 84°. *Anilid*, $C_{13}H_{17}O_3N$, aus dem vorhergehenden Chlorid u. Anilin in Ggw. von Ä., Nadeln aus Bzl., F. 87°, l. in Ä., Bzl. u. A. *p-Toluidid*, $C_{14}H_{19}O_3N$, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 79°. — *β-Acetoxypseudobutyläthylketon*, $C_9H_{16}O_3 = CH_3COO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$, Nadeln aus PAe., F. 29°. — *Oxim des β-Oxypseudobutyläthylketons*, $C_7H_{15}O_2N$, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 80°, ll. in Bzl. — *Phenylhydrazon*, $C_{13}H_{20}ON_2$, hellgelbe, luftunbeständige Nadeln aus A., F. 104—105°, ll. in k. A. und h. Bzl., unl. in PAe. — *Semicarbazon*, $C_8H_{17}O_2N_3$, Krystalle aus W.,

F. 122° (MAQUENNEscher Block). — *Phenylurethan*, $C_{14}H_{19}O_3N$, farblose Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 62,5°. — Das *Polymere des Methovinylisopropylketons* vom Kp.$_9$ 101—104° ist ein Dimeres. — *Semicarbazon des Äthylisopropylketons*, $C_7H_{15}ON_3$, Nadeln aus 50%ig. A., F. 92,5°, l. in A. und W. — *Äthylisopropylketon*, aus Isobutyrylchlorid und C_2H_5ZnJ, Kp. 110—114°; Ausbeute 38%. *Oxim*, $C_6H_{13}ON$, Kp.$_{10}$ 73,5°.

Synthese des Methovinylisopropylketons: *α-Methylhydracrylsäure*, $CH_2OH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$. Die Kondensation des Trioxymethylens mit Brompropionsäureäthylester in Ggw. von Zn liefert 45% Ausbeute, wenn man zuvor eine Paste von wenig kondensiertem Trioxymethylen in der Weise darstellt, daß man 75 g Trioxymethylen durch Erhitzen depolymerisiert u. die sich entwickelnden Formaldehyddämpfe in 200 g gut gekühlten Essigester leitet. Man verwendet 55 g dieser Paste = 15 g repolymerisiertes Trioxymethylen, 35 g Zn, 55 g Ä. u. 75 g Brompropionsäureester. — *α-Methylhydracrylsäureäthylester*, $CH_2OH \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$, Kp.$_7$ 79°. Die durch Verseifen dieses Esters mittels wss. Natronlauge erhältliche freie *α-Methylhydracrylsäure*, $C_4H_8O_3$, ist eine zähe, farblose, mit W. mischbare Fl. $C_4H_7O_3Na$, Krystalle aus A. *Phenylhydrazid*, $C_{10}H_{14}O_2N$, weiße Blättchen, F. 143°, ll. in A., unl. in Bzl. *Phenylurethan*, $C_{11}H_{13}O_4N$, Nadeln aus Bzl., F. 122°. — *β-Acetoxyisobuttersäure*, $C_6H_{10}O_4 = CH_3COO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$, Kp.$_8$ 132°. — *β-Acetoxyisobuttersäureäthylester*, $C_8H_{14}O_4$, Kp.$_9$ 84—85°. — *β-Acetoxyisobuttersäurechlorid*, $C_6H_9O_3Cl$, Kp.$_7$ 75°. — *β-Acetoxyisobuttersäureanilid*, $C_{12}H_{15}O_3N$, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 100°, ll. in h. A. und Bzl. — *α-Naphthylamid*, $C_{16}H_{17}O_2N$, Krystalle aus Essigester, F. 104°; ll. in Essigester, unl. in PAe. — *p-Toluidid*, $C_{18}H_{17}O_3N$, Nadeln aus Essigester, F. 99°, l. in A. u. Bzl., unl. in PAe. — *β-Acetoxydiisopropylketon*, $C_9H_{16}O_3 = CH_3COO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$, aus β-Acetoxyisobutyrylchlorid und Zinkisopropyljodid, Kp.$_3$ 87°. Durch Erhitzen von 8,6 g dieses Ketons mit einer Lsg. von 3,36 g KOH in 12 ccm W. während 1 Stde. auf dem Wasserbade erhält man das oben beschriebene Methovinylisopropylketon neben einer geringen Menge des korrespondierenden *β-Oxydiisopropylketons*, $C_7H_{14}O_2 = CH_2OH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$, Kp.$_{10}$ 80°. (Ann. Chim. et Phys. [8] 17. 371—98. Juli.) DÜSTERBEHN.

Emil Fischer und **Erich Flatau**, *Optisch-aktive Propylisopropylcyanessigsäure.* Nach einer Hypothese von GUYE u. CRUM BROWN ist die optische Aktivität von der Größe der Differenz der am asymmetrischen C-Atom haftenden Gruppen abhängig. Da in vielen Fällen ein *Zusammenhang von Drehung und Gewicht dieser Gruppen* unverkennbar ist, so kommt VAN'T HOFF („Die Lagerung der Atome im Raume", 3. Aufl., S. 97) zum Schluß, es sei wünschenswert, die Frage an einem ganz einfachen Beispiel, wie der Propylisopropylessigsäure, zu untersuchen, weil hier Komplikationen wegfallen, die bei anderen Isomeren durch Verschiedenheit des Mol.-Gew. u. dgl. entstehen können. Die Vff. haben einen derartigen Fall in der *Propylisopropylcyanessigsäure* untersucht, welche leichter als die cyanfreie Verb. darzustellen ist. Sie läßt sich durch das Brucinsalz in die aktiven Komponenten spalten. Die Vff. glauben, die rechtsdrehende S. optisch rein erhalten zu haben. Ihr Drehungsvermögen schwankt nach dem Lösungsmittel ziemlich stark, am größten ist es in Toluol, nämlich $[\alpha]_D = +11,4°$. Diese Drehung ist im Vergleich zu der von vielen anderen aliphatischen Verbb. mit einem asymmetrischen C-Atom ziemlich groß. Daraus folgt, daß die Strukturdifferenz zwischen Propyl und Isopropyl genügt, um eine ziemlich starke Asymmetrie des Moleküls in optischer Beziehung hervorzurufen. *Isopropyl* kann ja auch bei chemischen Vorgängen einen wesentlich anderen Einfluß als das Propyl ausüben, z. B. bei sterischen Hinderungen und bei den Umwandlungen des Valins in bezug auf die WALDENsche

Umkehrung. Der Gedanke von VAN'T HOFF wäre daher an der Butylisobutylessigsäure oder ihren Derivaten zu prüfen.

Zur Darst. der Propylisopropylcyanessigsäure haben die Vff. in den Cyanessigester zuerst Isopropyl, dann n-Propyl mittels der Bromide eingeführt. Der Ester wurde zur Propylisopropylcyanessigsäure verseift und diese über das schön krystallisierende Bleisalz gereinigt. Die S. ist gegen Alkali viel beständiger als die Cyanessigsäure selbst; durch die beiden Propylgruppen wird also die *Verseifung des Cyans* sehr erschwert.

Isopropylcyanessigsäureäthylester, $C_8H_{13}O_2N$ (Mol.-Gew. 155,11) = $C_3H_7 \cdot CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5$; man gibt zu einer Lsg. von 18,8 g Na in 225 g absol. A. 88 g Cyanessigäthylester, fügt dazu 100 g Isopropylbromid, erwärmt 15 Stdn. auf dem Wasserbad, bis das Bromid verschwunden ist, filtriert nach dem Erkalten, dest. den A. ab, zum Schluß unter vermindertem Druck, setzt die fünffache Menge W. zu u. äthert aus; wasserklare, schwach riechende Fl., $Kp._{745}$ 218—219° (korr.); $Kp._{24-25}$ 115—116°; $Kp._{14-15}$ 107—108°; gibt (70 g), mit einer Lsg. von 10,9 g Na in 130 g absol. A., dann allmählich mit 58,3 g n-Propylbromid versetzt, *Propylisopropylcyanessigsäureäthylester*, $C_{11}H_{19}O_2N$ (197,15) = $(C_3H_7)_2 \cdot C(CN) \cdot CO_2C_2H_5$; farbl. Öl von schwachem Geruch u. stark bitterem Geschmack; $Kp._{749}$ 242—243° (korr.); $Kp._{11-12}$ 113—114°; $D.^{20}$ 0,943; swl. in k. W., merklich l. in h. W., sll. in A., Ä., Bzl. und PAe.; gibt mit wss.-alkoh. KOH nach 4-stündigem Erwärmen *dl Propylisopropylcyanessigsäure*, $C_9H_{15}O_2N$ (169,12) = $(C_3H_7)_2 \cdot C(CN) \cdot CO_2H$; wasserklarer, geruchloser, in der Kälte dickfl. Sirup, erstarrt bei mehrtägigem Stehen in der Kälte zu einer Krystallmasse; der größere Teil schm. gegen 40°, bis 48° ist alles geschm.; $Kp._{12}$ 168—169,5°; swl. in W., wl. in PAe., sonst ll.; die feste S. wird in Berührung mit W. rasch fl.; sie reagiert sauer, ist ll. in Alkalien u. NH_3. — Ca- u. Ba-Salze bilden in W. ll. Krystalle. Das Ag-Salz ist ein farbl. Nd. — $Pb(C_9H_{14}O_2N)_2$ (543,14); aus der h. Lsg. der S. in wss. A. mit $PbCO_3$; feine, weiße, meist zentrisch angeordnete Prismen. — *d-Propylisopropylcyanessigsäure;* man löst 31 g inaktiver S. u. 73 g Brucin unter Erwärmen in 450 ccm W. und läßt die h. filtrierte Fl. schließlich im Eisschrank stehen; das *Brucinsalz* bildet farblose, glänzende Krystalle, u. Mk. fast rechtwinklige Tafeln (aus h. W.), F. 120° (121° korr.), nimmt, getrocknet, an der Luft rasch W. auf. α einer 10%ig. Lsg. in A. = —0,29°; die Lsg. in h. W. gibt mit verd. H_2SO_4 die *d-Säure*, Krystalle, F. 94—95° (korr.), erheblich höher als die inaktive Form; verwandelt sich mit W. rasch in ein farbloses Öl; ll., außer in PAe.; gleicht sonst der inaktiven Verb.; $[\alpha]_D^{20}$ in Toluol (0,3448 g, gel. zu 1,6560 g) = +11,5°; 10%ige Lsgg. zeigen bei 20° in thiophenfreiem Benzol α = +0,72°, in Xylol +1,21°, in Cymol +1,01°, in Brombenzol +1,52°, in Nitrobenzol +0,94°, in A. +0,28°, in Essigester +0,43°, in Chlf. +0,96°, in $^1/_1$-n. NaOH +0,49°. Zusatz von Natriummolybdat zur alkal. Lsg. verursacht keine oder nur unwesentliche Steigerung der Drehung. — Der optische Antipode der S. findet sich in den Mutterlaugen des Brucinsalzes. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1909**. 876—83. 15/7. [8/7.*].)

BLOCH.

Emil Gansser, *Die nächsten Homologen des „Sarkosins" und des „Kreatins"*. I. *dl-α-Methylaminopropionsäure*, $CH_3CH(NH \cdot CH_3) \cdot COOH \cdot {}^1/_2H_2O$. Darst. Je 20 g α-Brompropionsäureester wurden unter guter Kühlung mit 30 g 33%ig. wss. Methylaminlsg. im Rohr versetzt, zugeschmolzen, ca. 15 Min. durchgeschüttelt und 3 Stdn. auf 140° erhitzt. Zur Entfernung des überschüssigen Methylamins und Zerlegung des Methylamids und des Methylaminbromhydrats wurde das Reaktionsprod. mit 2 Mol. heißgesättigter Barytlsg. versetzt die Lsg. ca. 10 Stdn. im Wasserdampfstrom gekocht. Nach Entfernen des Baryts und der HBr wurde das Filtrat auf dem Wasserbad zum dicken Brei eingeengt, die Rohsäure aus 96%ig. A. umkrystallisiert. Ausbeute ca. 60% (berechnet auf den Halogenester); schneeweiße, feine,

monokline Prismen, nicht hygroskopisch, sll. in k. W., in h. A. l. zu 1:10. Aus W. lange, derbe Prismen. Genaue krystallographische Beschreibung vgl. Original. — Schrumpft bei 270°, sintert bei 280°, sublimiert unverändert von 292° ab. — Die *Salze* der dl-α-Methylaminopropionsäure sind in W. stark hydrolytisch gespalten und reagieren stark sauer. $C_4H_9NO_2 \cdot H_2SO_4$, strahlig-krystallinisch, hygroskopisch, ll. in k. W., swl. in A., F. unscharf bei 130—135°. — $C_4H_9NO_2 \cdot HCl$, eisblumenartige Krystallmasse, sll. in W. und in A. — $[(C_4H_9NO_2 \cdot HCl_2) \cdot PtCl_4] \cdot 2H_2O$, honiggelbe Prismen, wenig in k., ll. in h. W., F. 202° unter Aufschäumen u. Schwarzbraunfärbung. — $(C_4H_8NO_2)_2Cu + H_2O$, schuppenförmige, hellblaue Plättchen, ll. in W., fast unl. in k. A. — $CH_3CH(NHCH_3)COOC_2H_5$, Kp.$_7$ 42—43°, Ausbeute ca. 70%, D. 0,9502 (bei +5°). Farbloses, stark lichtbrechendes Öl von schwach aminartigem Geruch. — Zur Darst. des *α-Methylaminopropionsäuremethylamids*, $CH_3CH(NHCH_3)CO(NHCH_3)$, wurden je 20 g α-Brompropionsäureester unter guter Kühlung im Rohr mit 30 g 33%ig. alkoh. Methylaminlsg. überschichtet, geschüttelt u. 6 Stdn. auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die fl. Reaktionsmasse vom Methylaminbromhydrat abgesaugt, der A. abdestilliert, der Rückstand bei 0° mit HCl angesäuert, aus der salzsauren Lsg. das Methylamid durch festes K_2CO_3 ausgesalzen, in Ä. aufgenommen. Kp$_8$ bei 110°. Ausbeute 74% (auf den Halogenester berechnet). Farbloses, stark lichtbrechendes Öl, erstarrt bei 43,2° zu einer farblosen Krystallmasse, von schwachem Amidgeruch. Sehr hygroskopisch. Das *Chloroplatinat*, $(C_5H_{12}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, orangegelbe, baumartig verzweigte Krystalle; wl. in k., ll. in h. W., wl. in A., F. 201° unter Zers. und Schwärzung. Das *Aurochlorat*, $C_5H_{12}N_2O \cdot HCl \cdot AuCl_3$, citronengelbe, prismatische Krystalle, F. unscharf bei 159 bis 165°. Zur Verseifung des α-Methylaminopropionsäuremethylamids zur *α-Methylaminopropionsäure* wurden 5,0 g der Verb. mit 20 g Baryt, gelöst in 100 g W., erhitzt, das Methylamin abgeblasen, aus dem Destillationsrückstand das Ba entfernt, das Filtrat zum Sirup eingedampft. Die Krystalle, aus 96%ig. A. umkrystallisiert, erweisen sich als α-Methylaminopropionsäure. Zur Darst. des *α-Methylguanidopropionsäurelactams*, $C_5H_9N_3O$ (*μ-Imido-β-keto-n-α-dimethyltetrahydroglyoxalin*) werden zu 20,6 g α-Methylaminopropionsäure (in 25 g W.) 8,4 g Cyanamid (in 10 g W.) hinzugefügt, die Mischung mit 10 Tropfen konz. NH_3-Lsg. versetzt; nach 10 Tagen bei Zimmertemp. Beginn der Krystallisation. Aus ammoniakhaltigem W. farblose Krystalle, sintern bei 270° ab, zers. unter Aufschäumen bei 280°, l. im doppelten Gewicht w. W., die wss. Lsg. (1:10) zeigt schwache alkal. Rk., bittersalzigen Geschmack. Salze: $C_5H_9N_3O \cdot HCl$, eisblumenartige Krystalle, sll. in k. W. u. in A. Die wss. Lsg. reagiert stark sauer. Wird feucht bei 198°, schm. klar bei 207°; $(C_5H_9N_3O)_2 \cdot H_2SO_4$, rosettenartige Drusen, sll. in k. W., wl. in sd. A. Die wss. Lsg. stark sauer. Schrumpft von 228° ab, schm. bei 232° unter Schäumen und Braunfärbung; $(C_5H_9N_3O \cdot HCl)_2PtCl_4 \cdot H_2O$, gelber Krystallbrei, beim Zerreiben wird es elektrisch. In k. W. gel. und nach Zusatz von A. bei 30° verdunstet, orangerote, prismatische Täfelchen, F. 182—183° unter Aufschäumen. — II. *β-Methylaminopropionsäure*, $CH_3 \cdot HN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \cdot H_2O$. Je 20 g β-Jodpropionsäure wurden unter Kühlung mit 30 g 33%ig. Methylaminlsg. in Röhren eingeschlossen, 6 Stdn. auf 120° erhitzt, nach den Erkalten mit 1½ Molekülen $Ba(OH)_2$ versetzt und das freie Methylamin mit Wasserdämpfen abgeblasen. Die weitere Isolierung erfolgte wie bei der α-Methylaminopropionsäure. Aus 96% A. farblose, verwitternde Tafeln. Die krystallwasserhaltige Substanz sintert bei 72°, schm. bei 99—100° zu einem durchsichtigen Tropfen. L. in der Hälfte ihres Gewichtes k. W., 10 Tle. lösen sich in 6 Tln. h. A. — Die wss. Lsg. schmeckt süßlich, reagiert amphoter. Zerfließt an feuchter Luft. Gibt das Krystallwasser unter 80° ab. Ausbeute 60% der Theorie. — Die Lsgg. der *Salze* reagieren stark sauer. $(C_4H_9NO_2)_2 \cdot H_2SO_4$, aus sd. A. prismatische Nadeln; ll. in k. W., swl. in sd. A. Sintert bei 120°, schm. klar bei 130°;

$C_4H_9NO_2 \cdot HCl$, aus einer Lsg. in sehr wenig W., nach Zugabe des 6-fachen Volumens absol. A. farblose, prismatische Nadeln. Sintert bei 95°, schm. klar bei 105° $(C_4H_9NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, orangegelbe Krystalle. F. 196° unter Zers. Sll. in h. W. weniger l. in k., fast unl. in absol. A.; $(C_4H_8NO_2)_2Cu + 6H_2O$, tiefdunkelblaue, rhombische Prismen, in der wss. Lsg. stark hydrolytisch gespalten. — $CH_2(NHCH_3)CH_2 \cdot COOC_2H_5$, Kp.$_8$ 58°, von schwach ammoniakal. Geruch, D.^{5} 0,9669. — Zur Darst. der *β-Methylguanidopropionsäure*, $NH_2(NH)C \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \cdot H_2O$, werden 20,6 g β-Methylaminopropionsäure (in 15 g W.) u. 8,4 g Cyanamid (in 8 g W.) mit 10 Tropfen konz., wss. NH_3 versetzt. Nach wenigen Stdn. Krystallisation. Ausbeute ca. 80 % der Theorie. Ziemlich ll. in h., wl. in k. W., unl. in absol. A. (die glasglänzenden Krystalle werden in A. undurchsichtig). Aus W. derbe Prismen; die wss. Lsg. (1 : 10) reagiert neutral, ist schwach bitter, F. 201—202° unter Aufschäumen und Dunkelbraunfärbung. Die *Salze* sind im W. stark hydrolytisch gespalten, reagieren stark sauer. $(C_5H_{11}N_3O_2)_2 \cdot H_2SO_4$, aus wss. Lsg. unter A.-Zusatz in Drusen gruppierte Nadeln; sintert bei 140°, zers. von 145° unter Aufschäumen; $C_5H_{11}N_3O_2 \cdot HCl$, sll. in W., A., sintert bei 150°, schm. klar bei 160°; $(C_5H_{11}N_3O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, quadratische Prismen u. vierseitige Pyramiden. Ziemlich wl. in k. W., schm. unter Aufschäumen. Beim Vers. der Darst. des β-Methylguanidopropionsäurelactams wurden 2 g Säure mit 50 ccm 10 %ig. H_2SO_4 6 Stdn. gekocht; nach Entfernung der H_2SO_4 reagiert das Filtrat anfangs stark, nach der Konzentration nur schwach alkal. Ausgeschieden unveränderte β-Methylguanidopropionsäure. Es gelang die Isolierung der Base in Form ihrer Salze. $C_5H_9N_3O \cdot HCl$, beim wiederholten Verdampfen von 1 g Säure mit 5 ccm verd. HCl, F. bei 228°; $(C_5H_9N_3O \cdot HCl)_2PtCl_4 \cdot 2H_2O$, prismatische, orangefarbige, raphidenartig gruppierte Nadeln, l. in 4 Tln. W., fast unl. in A., F. 203° unter Aufschäumen; $(C_5H_9N_3O \cdot HCl)_2 \cdot ZnCl_2$, weiße Nadeln, schm. bei 199—200°.

III. *dl-α-Methylaminobuttersäure*, $CH_3CH_2CH(NHCH_3)COOH \cdot H_2O$; Ausgangsmaterial α-Brombuttersäureäthylester. Aus W. derbe Prismen. Raschere Krystallisation erfolgt beim Lösen der Rohsäure im gleichen Gewicht W. und Zufügen des 8-fachen Volumen absol. A. und langsamem Verdunsten; man erhält zu halbkugeligen Warzen gruppierte Prismen. Die wss. Lsg. (1 : 10) reagiert schwach sauer. Bei 280° langsame Sublimation bis 290—292°. *Salze*, $(C_5H_{10}NO_2)_2Cu \cdot 2H_2O$, wss. Lsg. (1 : 10) auf dem Wasserbad kurze Zeit erwärmt, zeigt keine hydrolytische Spaltung; prächtige Krystalle; $(C_5H_{10}NO_2)_4Hg$ u. Mk. oktaedrische Krystalle; bei 260° noch kein F.; $(C_5H_{11}NO_2)_2 \cdot H_2SO_4$ in W. sll., aus absol. A. feine, büschelige Nadeln, F. 199—200°. $(C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 \cdot 4H_2O$, strahlig krystallinische M., sll. in W. u. A. Sintert bei 65—70°, schm. klar bei 72°, bei 120° leichtes Aufkochen, bei 210° Schwärzung u. Zers. Das krystallwasserfreie Salz sintert bei 141°, gegen 150° fl., bei 180° Schäumen, bei 210° Zers. unter Schwärzung. — *α-Methylaminobuttersäuremethylester*, $C_7H_{15}NO_2$, Kp.$_8$ 51—52°, D.$^{+10,8°}$ 0,9348, von schwach ammoniakalischem Geruch. — *α-Methylguanidobuttersäurelactam*, $C_6H_{11}N_3O$ (μ-Imido-α-keto-β-äthyl-n-methyltetrahydroglyoxalin), bei Einw. von Cyanamid auf α-Methylaminopropionsäure; *Chlorplatinat*, $(C_6H_{11}N_3O \cdot HCl)_2PtCl_4 \cdot 2H_2O$, dunkelorangegelbe, derbe Krystalle. Sll. in W., zll. in A., fast unl. in Ä. F. 186—187° unter Aufschäumen, bei 190° Dunkelbraunfärbung. — IV. *γ-Methylaminobuttersäure*, $CH_2(NHCH_3)CH_2CH_2 \cdot COOH$; je 20 g γ-Chlorbuttersäureester n. 8,5 g wasserfreies Methylamin in 25 g Bzl. gel. werden unter guter Kühlung in einer Röhre eingeschmolzen, 8 Stdn. im Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten 60 % der Theorie an Methylaminchlorhydrat ausgeschieden, die Bzl.-Lsg. mit HCl-haltigem Eiswasser versetzt, die wss. Lsg. des salzsauren Esters mit heißgesättigter Barytlsg. zers., das freie Methylamin mit Wasserdämpfen abgeblasen, aus dem Destillationsrückstande die HCl etc. entfernt, das Filtrat zum Sirup eingeengt, der Sirup mit dem dreifachen Volumen

absol. A. und bis zur Trübung mit A. versetzt. Bei Wiederholung dieses Verf. schneeweiße Nadeln, schm. bei 146°; Ausbeute 20% der Theorie. Sll. in k. W., in 5 Tln. h. absol. A. l. Die wss. Lsg. (1 : 10) reagiert auf Lackmus schwach alkalisch, von süßaromatischem Geschmack. Die konz. wss. Lsg. gibt Fällung mit Sublimat. *Salze*, $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl$. Sll. in k. W., beim Einengen blätterige Tafeln. Sintert bei 120°, fl. bei 125°. $(C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 \cdot 2H_2O$, aus wenig warmem W. orangerote, prismatische Krystalle, ll. in W., weniger l. in A., unl. in Ä. Wird feucht bei 80—85°, schm. bei 85—90°, bei 202° Zers. unter Schwärzung. Das krystallwasserfreie Salz wird feucht von 150°, sintert bei 157°, von 160° an dunkelrotflüssig, bei 202° Zers. unter Schwärzung. $(C_5H_{11}NO_2)_2H_2SO_4 \cdot 2H_2O$. Aus A. fiederartig verzweigte Krystallbüschel. Über H_2SO_4 im Vakuum erfolgt eine Dissoziation nach der Gleichung: $(C_5H_{11}NO_2)_2H_2SO_4 \cdot 2H_2O \longrightarrow C_5H_{11}NO_2 \cdot H_2SO_4 + C_5H_{11}NO_2 + 2H_2O$. Ein Cu-Salz war nicht darstellbar. Beim Vers. der Darst. des *γ-Methylaminobuttersäureäthylesters* (näheres vgl. Original) erfolgt schon bei relativ niederer Temp. ein Zerfall in Alkohol und *Methylpyrrolidon* (Kp. des letzteren unter Atmosphärendruck 202°. Ausbeute ca. 50% der Theorie.) Chloroplatinat des Methylpyrrolidons: $(C_5H_9NO \cdot HCl)_2PtCl_4 \cdot 2H_2O$, hellorangefarbig, F. des krystallwasserhaltigen Salzes unter 100°, das krystallwasserfreie ohne scharfen F.; 110° Erweichen beim langsamen Erhitzen. Zur Aufspaltung des Methylpyrrolidons wurde dieses mit Baryt 2 Stdn. gekocht. (F. der reinen S. 146°.) — *γ-Methylguanidobuttersäure*, $H_2N \cdot HN \cdot C(N \cdot CH_3)CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. 24,5 g γ-Methylaminobuttersäure (in 20 g W.) und 8,8 g Cyanamid (in 10 g W.) werden mit 5 Tropfen konz. NH_3-Lsg. versetzt. Bei 22° schon nach 24 Stdn. Krystallisation. Ausbeute 57% der Theorie. Aus h. W. stark lichtbrechende, kleine Prismen. 1 g löst sich in 20 Tln. W. von 100° in 120 Tln. von 25°. Die wss. Lsg. reagiert schwach alkalisch gegen Lackmus. F. scharf bei 307°. Ist sehr säurebeständig. *Salze* stark hydrolytisch gespalten. $C_6H_{13}N_3O_2 \cdot HCl$, strahlig krystallinische M., sll. in k. W. F. unscharf bei 117—126°; $C_6H_{13}N_3O_2 \cdot H_2SO_4$, stark lichtbrechende Prismen, l. in 5 Tln. h. W. oder 15 Tln. W. von 20°, wl. in A., F. 245—246° unter Zers. — $C_6H_{13}N_3O_2 \cdot HNO_3$, farblose Krystalle. Sintert bei 123°, F. klar 133°, zwischen 255—260° zers. — $(C_6H_{13}N_3O \cdot HCl)_2PtCl_4$. Aus warmem W. Krystalle, F. 190—191°. Über Verss. zur Herst. des *γ-Methylguanidobuttersäurelactams* vgl. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. **61**. 16—68. 29/7. [22/6.] Tübingen. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

E. Letsche, *Einige Bemerkungen über Glykocholsäure und Paraglykocholsäure.* Das von HÜFNER zur Gewinnung von *Glykocholsäure* aus Rindsgalle angegebene Verf. dürfte bei richtiger Ausführung wohl bei den meisten Gallen befriedigende Resultate geben. Man wendet zweckmäßig auf 100 ccm Galle 3—4 ccm HCl (D. 1,165) an — ein Überschuß ist von Nachteil — u. gibt die S. erst nach dem Ä. zu. Auch nach kräftigem Schütteln soll noch eine Ätherschicht über der wss. Fl. sein. Sofort nach dem Ansäuern wird die Fl. einige Minuten kräftig durchgeschüttelt u. dann sich selbst überlassen. Es ist oft ratsam, vor der Zugabe der S. die Galle erst einige Zeit bei niederer Temp. stehen zu lassen. Die Ausführung der Manipulation in einem engen Zylinder (HÜFNER) ist nicht nötig. Der Grund für das leichte Auskrystallisieren der Glykocholsäure in einigen Fällen, für das sehr schwere in anderen, ist bis jetzt noch nicht bekannt. — Weiterhin zeigen die Unterss., daß die *Paraglykocholsäure* aus gewöhnlicher Glykocholsäure unter dem Einfluß erhöhter Temp. sowohl bei Ggw., als auch bei Abwesenheit von W. entsteht. Die Rückverwandlung der Paraform in die gewöhnliche S. erfolgt nur bei Ggw. von W.; leicht gelingt die Rückverwandlung, wenn die Paraform vollkommen gel. ist (in W., Essigsäure, A.), schwieriger und langsamer, wenn man die Krystalle nur mit W. bedeckt. Paraglykocholsäure und die gewöhnliche Glykocholsäure sind

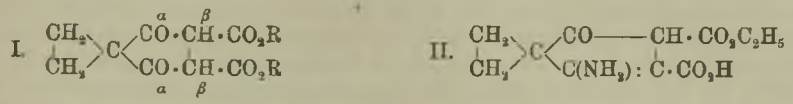
„physikalische Isomere". Der F. der Glykocholsäure ist abhängig von der Art des Erhitzens. Bei nicht allzu raschem Erhitzen deutliches Schrumpfen zwischen 130 bis 134° und ein Aufschäumen bei 160°; wurde die Temp. des Bades langsam gesteigert, so wurde gefunden bei 132° ein starkes Schrumpfen und bei 178° ein Aufschäumen; bei raschem Erhitzen erfolgte bei 124° ein ganz leichtes Sintern, bei 133 bis 134° starkes Aufschäumen, bei 180° noch ein ganz leichtes Schäumen. Der Grund liegt in der teilweisen Überführung des Glykokolls in die Paraform (F. 193 bis 195° unkorr.) durch die Temperaturerhöhung. — 0,3647 g Glykocholsäure in 20 ccm alkoh. Lsg. drehen in der 2 dm-Röhre bei 18° 1,178°, $[\alpha]_D^{18} = +32,3°$; 0,6219 g wie oben geben $\alpha_{18°} = 1,967°$, $[\alpha]_D^{18} = +31,70°$. 1,702 g *Natriumsalz* in 20,16 ccm wss. Lsg. drehen bei 13° $\alpha = 4,10°$, $[\alpha]_D^{18} = +24,3°$; 0,488 g Substanz in 90%ig. A. zu 20,18 ccm Lsg. drehen 1,344°, $[\alpha]_D^{18} = +27,8°$. Die von HOPPE-SEYLER angegebenen Zahlen sind zu niedrig. (Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 462—75. 9/7. [8/6.] Tübingen. Physiolog. Inst d. Univ.) RONA.

K. A. Hofmann und **K. Buchner**, *Guanidinperchromat.* Vff. haben versucht, ein Guanidinchromtetroxyd (vgl. RIESENFELD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3536; C. **1908**. II. 1768 etc.) darzustellen, um von diesem aus zur Guanidinchromireihe zu gelangen, fanden aber, daß statt dessen das *Guanidinperchromat*, $CrO_8 \cdot (CN_3H_6)_3 \cdot 1H_2O$, entsteht, wenn Guanidincarbonat mit W. und Chromsäure 10 Min. auf 30 bis 35° erwärmt und nach dem Abkühlen mit Eis mit 33%ig. Hydroperoxyd versetzt wird; kleine, braungelbe, doppeltbrechende Prismen; läßt sich trocken wochenlang unverändert aufbewahren, ist nicht explosiv; im Reagensglas erhitzt, zischt die Substanz ab unter Ausstoßen von weißen Nebeln; beim Reiben in einer Porzellanschale erfolgt keine Verbrennung; in k. W. wl. mit gelber Farbe. Beim Kochen entweicht unter starkem Aufschäumen O unter B. von *Guanidinchromat*, $CrO_4H_2 \cdot C_2N_6H_{10} \cdot 1H_2O$; dünne, linearförmige, gelbe, monokline Krystalle mit paralleler Auslöschung und sehr schwachem Dichroismus; die Achsenebene liegt senkrecht zur Symmetrieebene und ist ca. 20° gegen die Normale der einzig ausgebildeten Fläche geneigt. Beim trocknen Erhitzen erfolgt langsame Zers. unter starkem Aufschwellen und Blausäureentw. ohne Feuererscheinung.

Aus den verschiedenen Mengen O, die aus dem Perchromat einerseits durch NaOH, andererseits durch Permanganat + Lauge abgespalten werden etc., läßt sich auf das Vorhandensein von drei Wasserstoffperoxydgruppen schließen. Danach gehört das Guanidinperchromat zu den roten Perchromaten, für deren S. RIESENFELD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3947; C. **1909**. I. 10) die Formel $O_2 \vdots Cr \vdots (O_2H)_3$ mit siebenwertigem Cr vertritt. — Durch mehrtägige Behandlung mit 15%ig. KCl-Lsg. bei niedriger Temp. setzt sich das Guanidinperchromat einfach um zum Kaliumsalz CrO_3K_2. Demnach enthält es das Guanidin nicht koordinativ, sondern salzartig gebunden. Daß das Guanidin nicht ein Chromtetroxydamin, sondern ein Salz liefert, stimmt mit der Ansicht von GROSSMANN u. SCHÜCK (Chem.-Ztg. **30**. 1205; C. **1907**. I. 153) überein, wonach das Guanidin als einsäurige Base, Guanidiniumhydroxyd mit fünfwertigem N salzbildend wirkt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2773—76. 24/7. [12/7.] München. Chem. Lab. d. K. Akad. d. Wiss.) BUSCH.

Don Radulescu, *Über eine neue Bildungsweise von Spirocyclanen.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei Anwendung der CLAISENschen Kondensation auf ein Gemisch von *Trimethylendicarbonsäureester* und *Bernsteinsäureester* war die B. eines Spirocyclanabkömmlings (I.) zu erwarten, von dem man zwei Reihen von Derivaten (α und β) erhalten könnte, die leicht das Studium der (*cis-trans-*) Stereoisomerie bei dieser neuen Körperklasse ermöglichen lassen sollte. — Bei Anwendung von Natriumäthylat bei der Kondensation dauert die Rk. sehr lange, u. es bildet sich haupt-

sächlich *Succinylobernsteinsäureester.* — Beim Zufügen von 2 Mol. fein gepulvertem Natriumamid jedoch zu dem äquimolekularen Gemenge der beiden Verbb. in 3 Vol. absol. Ä., wobei man durch Eiskühlung die Temp. auf 8—10° hält, bildet sich, indem gleichzeitig mit der Konzentration eine partielle Verseifung eintritt u. ferner das Ammoniak auf den β-Ketonsäureester einwirkt, die *Verb.* $C_{11}H_{13}O_5N$, der Vf. die Formel II. gibt. Sie wird aus dem Reaktionsprod. nach dem Behandeln



mit $1^1/_2$ Vol. k. W. aus der wss. Lsg., die man von der farblosen Ätherschicht trennt, isoliert; leicht rosafarbige, glänzende Blättchen, aus W., F. 151—152° unter Gasentw.; unl. in Ä., PAe., Bzl., sll. in A., Methylalkohol, wl. in k., ll. in h. W.; die wss. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ violett. Beim Erhitzen auf 180—190° wird CO_2 und Ammoniak abgespalten unter B. eines blauen Prod., das nicht ohne Zers. schm., ll. in W., unl. in organischen Mitteln ist. Beim Erhitzen auf dem Platinspatel entsteht eine voluminöse Kohle, die ohne Rückstand verbrennt; Schwermetalle werden dadurch gefällt; die Fe-Verb. ist violett u. swl. — Die oben erwähnte Ätherschicht enthält noch eine bisher nicht näher untersuchte Verb. vom F. 130°. — Vorläufige Verss. haben gezeigt, daß auch Tetramethylendicarbonsäureester im selben Sinne reagiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2770—72. 24/7. [28/6.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Livio Cambi, *Über einige Reaktionen der Nitroderivate. Alkylnitrate* werden durch Alkali einmal in n. Weise zu A. und Nitrat nach der Gleichung:

$$RCH_2NO_3 + KOH = RCH_2OH + KNO_3,$$

dann aber auch anormal zu Aldehyd und Nitrit:

$$RCH_2NO_3 + KOH = RCHO + KNO_2 + H_2O$$

verseift. Bei der letzteren Rk. wird als Zwischenprod. die B. eines *Peroxyds* angenommen: $RCH_2NO_3 + KOH = RCH_2OOH + KNO_2$, das dann weiter zerfällt (vgl. KLASON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2752; KLASON, CARLSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4183; A. GUTMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2052; C. **1906**. II. 1481; **1907**. II. 2033; **1908**. II. 391). Analog verläuft auch die Rk. von *Kalium-m-nitrobenzoat* und *-thiophenat.* Bei mehrstündigem Erhitzen der beiden Salze in inerter Atmosphäre bei 120° wird die Nitrobenzoesäure zu *m-Azoxybenzoesäure* reduziert und das Mercaptan zu Disulfid oxydiert, wobei man auch in erster Phase die B. von Nitrosoderivaten anzunehmen hat. Die Analogie zwischen dem Verhalten der Alkylnitrate und den Nitroverbb. z. B. gegen Thiophenol veranschaulichen folgende Gleichungen:

$$RCH_2ONO_2 + 2C_6H_5SK + H_2O = KO\cdot NO + (C_6H_5)_2S_2 + KOH + R\cdot CH_2OH,$$
$$RNO_2 + 2C_6H_5SK + H_2O = R\cdot NO + (C_6H_5)_2S_2 + 2KOH,$$

laut denen das Nitrit den Nitrosoderivaten entspricht. Vf. wendet sich insbesondere gegen die Hypothese von KLASON u. CARLSON (l. c.), daß den Nitraten die Formel $R\cdot O\cdot ONO$ zukommt, u. führt aus — wegen dieser rein theoretischen Betrachtungen muß auf das Original verwiesen werden —, daß der eigentliche Reaktionsverlauf der B. des Aldehyds bei der Verseifung der Nitrate noch nicht aufgeklärt ist. Auch verwirft Vf. die von KLASON, CARLSON u. GUTMANN angenommene BRÜHLsche Formel der Salpetersäure (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 1350; C. **98**. II. 257). Gegen einen Persäurecharakter dieser S. spricht schon die quantitative Oxydation

der salpetrigen S. durch Permanganat zur Salpetersäure. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. I. 301—5. 21/3. Florenz. Chem.-pharm. Lab. d. K. Inst. für höhere Studien.) ROTH-Cöthen.

Bernardo Oddo, *Neue Methode zur Darstellung von Nitrosobenzol.* Bereits 1905 hat Vf. (Rendiconti della Soc. chim. di Roma **3**. 21) eine Methode zur Darst. von *Nitrosobenzol* aufgefunden, die in der Einw. von Nitrosylchlorid auf Phenylmagnesiumbromid: $C_6H_5MgBr + NOCl = MgBrCl + C_6H_5NO$ beruht. NOCl wurde nach dem Verf. von FRANCESCONI u. BRESCIANI (Gaz. chim. ital. **34**. II. 13; C. **1904**. II. 637) erhalten. Eine äth. Lsg. von Phenylmagnesiumbromid wird in einem Kolben mit doppelt durchbohrtem Pfropfen bereitet, durch dessen eine Öffnung ein aufsteigender Kühler, durch dessen andere Öffnung ein rechtwinklig gebogenes Rohr geht, dessen unteres Ende in einer äth. Lsg. der Organometallverb. schwimmt. Durch dieses Rohr läßt man dampfförmiges Nitrosylchlorid eintreten, das man aus der Toluollsg. durch Erhitzen der Flasche mit w. W. erhält. Man gewinnt so neben etwas *Diphenyl* in einer Ausbeute bis zu 56% Nitrosobenzol, C_6H_5ON, F. 67—68°. (Gaz. chim. ital. **39**. I. 659—61. 13/7. [März.] Pavia. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

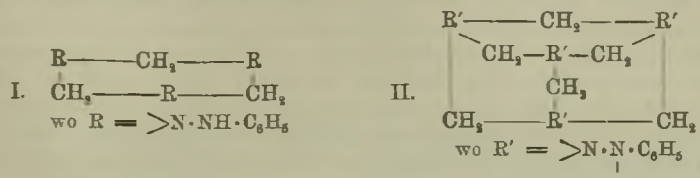
P. von Weimarn, *Ultramikroskopische Untersuchungen krystallinischer Flüssigkeiten.* Vorläufige Mitteilung. Da die Frage nach der Homogenität der sogenannten „flüssigen Krystalle" eindeutig noch nicht entschieden ist, so versuchte Vf., diese Systeme einer ultramikroskopischen Unters. zu unterwerfen, wobei als Versuchsobjekte das *p-Azoxyanisol* und *Cholesterilpropionat* gedient hatten. Die Beobachtung bei Dunkelbeleuchtung des Krystallisationsprozesses des p-Azoxyanisols während der Abkühlung seiner Schmelzen ergab folgendes: Anfangs ist die Fl. frei von ultramikroskopischen Teilchen und zeigt keine Opalescenz. Alsdann wird das Gesichtsfeld trübe, und die Trübung wächst schnell. Darauf erscheinen auf der Oberfläche der Fl. Häutchen, und bei weiterem Abkühlen beginnt eine stürmische Krystallisation der ganzen M. — Beim Cholesterilpropionat wurde beobachtet, daß die anfängliche bläuliche Opalescenz von einer unzähligen Menge feinster ultramikroskopischer Teilchen herrührt. Bei weiterem Abkühlen tritt dann eine Aggregation dieser Teilchen zu feinsten Flocken ein, die Gewebefetze mit ultramikroskopischen Löchern darstellen. Alsdann tritt vollständige Erstarrung zu runden oder strahligen Sphärolithen ein.

Auf Grund dieser Beobachtungen kommt Vf. zu dem Schlusse, daß der trübe krystallinischflüssige Zustand durch das Vorhandensein feinster krystallinischer Teilchen bedingt ist, in denen Krystallisationskräfte von relativ geringer Spannung wirken. Demnach stellen krystallinische Fl. eigenartige feine Suspensionen dar. Ihre Eigenartigkeit besteht darin, daß zwischen den suspendierten überultramikroskopischen Teilchen und der übrigen M. der Substanz, die sich in molekularer Zerteilung befindet, ein bewegliches Gleichgewicht besteht. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **4**. 59—62. Februar. [9/2.] Petersburg. Berginstitut.) V. ZAWIDZKI.

Fréd. Wallerant, *Über die zweiachsigen krystallisierten Flüssigkeiten.* Vf. hat C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 605; C. **1907**. I. 33 gezeigt, daß gewisse krystallinische Fll. die Eigenschaften einachsiger, fester Krystalle besitzen, und kann dem nun beifügen, daß das *Azoxyanisol* eine zweiachsige, krystallinische Fl. bildet, wodurch die Übereinstimmung zwischen festen und flüssigen Krystallen eine noch

innigere wird. Das Nähere über die Feststellung der Zweiachsigkeit s. im Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1291—92. [17/5.*].) ETZOLD.

Leo F. Ijin, *Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Formaldehyd.* Auf Grund früherer Unterss. von DUDEN u. SCHAEFF (LIEBIGS Ann. **288**. 218; C. **95**. II. 1039; vgl. auch WELLINGTON und TOLLENS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**. 3301 [1885] u. HENRY, Bull. Acad. Roy. Belg. [3] **8**. 200 [1893]), konnte erwartet werden, daß das Phenylhydrazin mit Formaldehyd zuerst eine dem Trimethylenphenyltriamin (I.) analoge Verb. eingeht, und daß bei weiterem Verlauf der Rk. sich ein dem Hexamethylentetramin (II.) ähnlich zusammengesetztes Prod. bildet.



Bei Wiederholung der Verss. von WELLINGTON u. TOLLENS, Rk. von Phenylhydrazin auf eine wss. Lsg. von Formaldehyd, erhielt Vf. ein teilweise leicht zersetzliches Prod., dessen analytische Daten in der Mitte zwischen I. und II. standen. — Bei Einw. von Phenylhydrazin in Essigsäure auf Paraformaldehyd in W. auf dem Wasserbade dagegen u. Reinigung des Rk.-Prod. durch Waschen mit k. W., 95%ig. A., Ä. und Umkrystallisieren aus h. Bzl., dann aus Chlf. oder aus Chlf. + PAe. resultierte die *Verb.* $C_{21}H_{24}N_8$, weiße Schuppen mit perlmutterartigem Glanz, u. Mk. dünne, vierseitige, rhombische Blättchen; färbt sich bei 115° gelb, sintert zusammen, schm. zwischen 170—180° zu einer gelben Fl.; wl. in A., leichter in Bzl. u. Chlf., unl. in W.; verharzt sehr leicht; seine Lsgg. in Bzl. u. besonders in Chlf. färben sich nach 24 Stdn. braun. — Aus den spirituösen Waschwässern dieser Verb. wurde durch Eindampfen im Vakuum die *Verb.* $C_{30}H_{32}N_8$ isoliert; sehr zarte, weiße Nadeln, aus Chlf. + PAe.; färbt sich bei ca. 160° gelb, sintert zusammen und schm. bei 180—185° zu einer gelben Fl.; ist leichter l. als das erstgenannte Prod. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2886—89. 24/7. [12/7.] St. Petersburg.) BUSCH.

R. Ciusa und **A. Bernardi**, *Über Verbindungen des Phenylhydrazins mit Phenolen.* Vff. beschreiben zunächst den Gang der Erstarrungskurve zwischen Phenol und Phenylhydrazin, die, gezeichnet, ein Minimum bei 18,06° u. ein Maximum bei etwa 42° (ca. 50 Mol. Phenol u. 50 Mol. Phenylhydrazin) ergeben würde. Beim innigen Mischen von geschm. *Phenol* u. *Phenylhydrazin* beobachtet man eine gelinde Erhitzung, und man erhält beim Abkühlen die *Verb.* $C_6H_5OH, C_6H_5NHNH_2$, weiße Krystalle (aus PAe.), F. 42°, l. in organischen Solvenzien, unl. in W., in Bzl. stark dissoziiert. Ganz analog erhält man die *Verb.* von *m-Kresol* mit *Phenylhydrazin*, weiße Nädelchen (aus PAe.), F. 36—37°, zl. in k. organischen Solvenzien mit Ausnahme von PAe., unl. in W., in Bzl.-Lsg. stark dissoziiert. Aus äquimolekularen Mengen von *p-Kresol* und *Phenylhydrazin* ließen sich durch starkes Abkühlen mit fester CO_2 u. mit Aceton Krystalle (aus PAe.) der Verb. $CH_3C_6H_4OH \cdot C_6H_5NHNH_2$, F. 26°, gewinnen. Die entsprechende o-Verb. wurde nicht erhalten, dagegen konnten durch Erhitzen äquimolekularer Mengen der Komponenten, bis alles geschm., die Additionsprodd. der beiden *Naphthole* mit *Phenylhydrazin* dargestellt werden. Das *α-Naphtholat*, F. 26°, ist sehr unbeständig, die *β-Verb.*, $C_{10}H_7OH \cdot C_6H_5NHNH_2$, weiße Schuppen (aus Bzl.-Lsg. durch PAe.), F. 62—63°, in

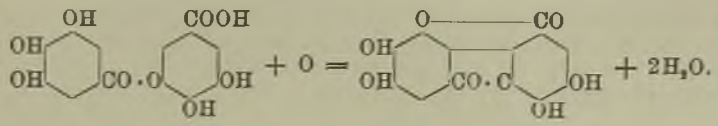
Bzl.-Lsg. stark dissoziiert, ist weit beständiger. Die *Brenzcatechinverb.*, aus der w. Lsg. von 1 Mol. Brenzcatechin in Phenylhydrazin (2 Mol.) erhältlich, bildet weiße Nadeln (aus Bzl.), F. 63°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. I. 690 bis 694. 20/6. Bologna. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

C. Loring Jackson und **Augustus H. Fiske**, *Über die Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Tetrabrom-o-benzochinon.* Durch Ansäuern der alkal. Lsg. von Tetrabrom-o-benzochinon erhielt ZINCKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 1779; C. **87**. 927) neben Tetrabrombrenzcatechin eine substituierte Cyclopentencarbonsäure, $C_6Br_4(OH)\cdot COOH$ (?). Das Vorliegen des ersten Prod. konnten Vff. bestätigen; bezüglich des zweiten wurde festgestellt, daß durch Veränderungen in der Stärke der angewendeten Natronlauge, wie auch der Bedingungen ihrer Einw., vier verschiedene Substanzen sich erhalten lassen. — Werden 50 g Tetrabrom-o-benzochinon mit einer Lsg. von 100 g NaOH in 500 ccm W. unter Eiskühlung behandelt, so ergibt sich eine *Verb.* $C_{11}H_8O_9Br_2$ [Monocarbonsäure des Tribydroxymonobromcyclopentenhemiäthers, $C_5HBr(OH)_3O\cdot C_5Br(OH)_3COOH$?]; hellgelbe Krystalle aus Eg.; F. 174° unter Zers.; bildet (unter Zersetzungserscheinungen) ein l. Ca- u. ein wl. Ba-Salz. — Durch Einw. von n. NaOH auf Tetrabrom-o-benzochinon bei 6° entsteht eine Verb. mit ca. 53,5 % Br; weiße Prismen aus Bzl.; F. 217° unter Zers.; besitzt saure Eigenschaften. — Mit $^1/_2$-n. NaOH bei Zimmertemp. gewinnt man zwei verschiedene saure Prodd., die sich durch Krystallisation aus h. Bzl. trennen lassen. Die weniger l. Substanz (ca. 47,5 % Br) bildet hellgelbe Nadeln vom F. 207° unter Zers.; die leichter l. (ca. 62,75 % Br) krystallisiert in weißen, rhombischen Prismen. Sie schm. bei ca. 121° unter Entw. von HBr und hinterläßt dabei einen weißen, krystallinischen Rückstand, der sich bei 250° noch nicht verflüssigt. Über die Konstitution der drei letztgenannten Verbb. können Vff. vorläufig noch nichts sagen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2636—38. 24/7. [2/6.] HARVARD-Univ.) JOST.

Alfred Einhorn, *Bemerkung zur Abhandlung von J. Herzog: Eine neue Bildung von Estern durch Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf Säuren* (vgl. S. 517). Diese Beobachtung ist nicht neu, und die Behauptung, daß die als Zwischenprodd. bei dieser Rk. entstehenden gemischten Säureanhydride nicht existenzfähig sind, wenigstens nicht in allen Fällen zutreffend (vgl. R. u. W. OTTO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**. 1516; Arch. der Pharm. **228**. 500; DRP. 117 267; C. **88**. 776; **90**. II. 812; **1901**. I. 347). — Vf. hat die Alkylierung der SS. unter Anwendung von Chlorkohlensäureestern weit bessere Ausbeuten als HERZOG (l. c.) erhalten. — Bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen von aus 24 g Benzoesäure dargestelltem Benzoesäureäthylkohlensäureanhydrid zum Sieden und Dest. erhält man neben einem Vorlauf (Kohlensäurediäthylester?) ca. 10 g reinen *Benzoesäureäthylester*, 7 g Benzoesäureanhydrid bleiben zurück. — Bei 18-stdg. Kochen von 3 g Benzoesäure mit 5,4 g Chlorkohlensäureäthylester erhält man 2,1 g Benzoesäureäthylester u. 0,8 g Benzoesäure zurück. — Aus 1 g p-nitrobenzoesaurem Na und 1 g Chlorkohlensäureäthylester erhält man nach ca. 30—40 Min. langem Sieden am Rückfluß 0,7 g *p-Nitrobenzoesäureäthylester* und 0,15 g p-Nitrobenzoesäureanhydrid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2772—73. 24/7. [15/7.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) BUSCH.

P. Sisley, *Künstliche Darstellung und Konstitution der Ellagsäure.* Vf. bestätigt zunächst die Beobachtungen von HERZIG u. POLLAK (Monatshefte f. Chemie **29**. 263; C. **1908**. II. 311), wonach bei der Verseifung des Gallussäureäthylesters nach dem Verf. von ZWENGER und ERNST nur 35 % Ellagsäure erhalten werden, bei der Verseifung des Pyrogallolcarbonsäureäthylesters weder Galloflavin, noch

Ellagsäure gebildet wird. — Zur Darst. der Ellagsäure löst man 170 g reines *Tannin* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **9**. 755; C. **93**. II. 989) in $2^1/_2$ l 40%ig. A., setzt 150 ccm Kalilauge von 30° Bé., also 2 Mol. KOH auf 1 Mol. Tannin, hinzu und läßt die Fl. 5 Tage in flachen Schalen an der Luft stehen. Während dieser Zeit krystallisieren reichliche Mengen von saurem ellagsauren K aus; man neutralisiert mit HCl, filtriert, wäscht mit sd. W. und darauf mit A. und trocknet. Ausbeute 50%. Die Ellagsäure krystallisiert mit 2 Mol. Krystallwasser, welche sie bei 130° verliert, um sie dann aus der Luft möglichst rasch wieder aufzunehmen. Die B. der Ellagsäure aus dem Tannin vollzieht sich in folgendem Sinne:

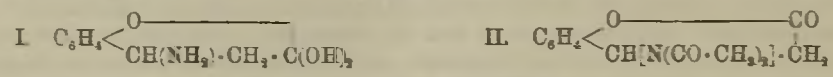


Reines Tannin ist kein Glucosid. Trägt man in 200 g sd. Natronlauge von 36° Bé. langsam eine Lsg. von 45 g Tannin in 60 ccm W. ein, verd. die M. nach beendigter Rk. mit 200 ccm W. und neutralisiert mit HCl, so scheiden sich beim Erkalten 52 g krystallisierte Gallussäure, $C_7H_6O_5 \cdot H_2O$, ab, während die Theorie 55,6 g verlangt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 727—30. 5/7. Lyon. Lab. von VULLIOD, ANCEL & CIE.) DÜSTERBEHN.

Theodor Posner, *Über die Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Cumarine.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. betont die Priorität seiner Unterss. über die Einw. von Hydroxylamin auf ungesättigte SS. und deren Derivaten gegenüber der kürzlich von FRANCESCONI und CUSMANO (Gaz. chim. ital. **39**. I. 189; C. **1909**. I. 1328) veröffentlichten Arbeit über die Einw. von Hydroxylamin auf Cumarin. Vorliegende vorläufige Mitteilung geschieht, um einen grundlegenden experimentellen Irrtum richtig zu stellen, der den genannten Autoren untergelaufen ist. Die in der zitierten Arbeit als *Dihydroxylamincumarin* bezeichnte *Verb.* $C_9H_{12}O_4N_2$ existiert nicht, sondern ist ein Gemisch. Hieraus ergeben sich aber für den Verlauf der Einw. von NH_2OH auf das Cumarin, sowie für die Konstitution der entstehenden Verbb. Gesichtspunkte, die mit den Anschauungen der genannten Autoren im Widerspruch stehen. Cumarin reagiert in k. alkoh. Lsg. mit drei Mol. NH_2OH, und die entstehende Verb. ist in Analogie mit den früher beim Zimtsäureester gemachten Erfahrungen *β-Hydroxylaminohydro-o-cumarsäurehydroxamoximhydrat*, die Addition von NH_2OH muß also unter Aufspaltung des Lactonringes vor sich gegangen sein. Infolgedessen, sowie aus mehreren anderen Gründen sind auch die ringförmigen Formeln (I.) von FRANCESCONI und CUSMANO für ihre sogen. *Aminocumarinsäure* falsch. Diese Verb. ist vielmehr *β Aminohydro o-cumarsäure.*

Experimenteller Teil. *β-Hydroxylaminohydro-o-cumarsäurehydroxamoximhydrat*, $C_9H_{15}O_5N_3$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NHOH) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(NHOH)_2$. Aus 20 g Cumarin mit 3 Mol. NH_2OH im Methylalkohol (28 g NH_2OH, HCl in 160 ccm + 9,2 g Natrium in 100 ccm) beim Stehen in der Kälte. Schneeweißer Nd. Zers. sich bei 123°. Zers. sich bei gewöhnlicher Temp. am Licht allmählich unter Rotfärbung. Wandelt sich beim Lösen in h. A. schnell in β-Aminohydro-o-cumarsäure um und läßt sich daher nicht umkrystallisieren; zll. in W. und h. A., wl. in Ä. und Bzl., ll. in SS. und Basen. In Soda nicht leichter l. als in W. Reduziert FEHLINGsche Lsg. und ammoniakal. $AgNO_3$ in der Kälte. — *β-Aminohydro-o-cumarsäure*, $C_9H_{11}O_3N$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit A. oder aus Cumarin beim Kochen mit $3^1/_2$ Mol. äthylalkoh. NH_2OH-Lsg. (3 Stdn.). Weiße Nädelchen durch Lösen in h. W. und Zusatz von 3 Vol. A., F. 214°. Ist identisch

mit der *Aminocumarinsäure* von FRANCESCONI u. CUSMANO; swl. in h. A., zll. in h. W., sll. in SS., Alkalien und Carbonaten. Dieselbe Verb. entsteht auch aus *o-Cumarsäure* beim Kochen mit alkoh. NH_2OH-Lsg., sowie ebenso aus *Acet-o-cumarsäure*. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert die β-Aminohydrocumarsäure *Diacetyl-β-aminohydrocumarin*, $C_{13}H_{13}O_4N$ (II.). Derbe, prismatische Krystalle



aus 50%ig. A., F. 116—117°, unl. in k. W., verd. SS. und Carbonaten. — *Monobenzoyl-β-aminohydro-o-cumarsäure*, $C_{16}H_{15}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NHCO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode. Krystalle aus 50%ig. A., F. 168—169°, unl. in k. W. und verd. SS., ll. in Sodalsg. und in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2523—32. 5/7. [15/6.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

G. Schroeter und O. Eisleb, *Über dimolekulare Anhydride der Anthranilsäure.* Die Vff. wollen die noch vorhandenen Lücken und Unklarheiten, die die Literatur über cyclische Amidbildung von o-Aminocarbonsäure noch aufweist, beseitigen.

Darst. symmetrischer an den N-Atomen negativ substituierter Dianthranilide. Wie SCHROETER früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1609. 2628; C. **1907**. I. 1628; II. 329) gefunden hat, entsteht bei der Darst. der Benzolsulfonanthranilsäure als alkaliunlösliches Nebenprod. das Dibenzolsulfonderivat des cyclischen Diamids der Anthranilsäure, das mit Krystallchloroform krystallisiert. Es schien danach, daß die Verb. ein Analogon zu den schon lange bekannten Salicyliden darstellte. Es gelang jetzt, durch Lösen des Säurechlorids in Pyridin überall dort die dimolekularen Anhydride quantitativ zu erhalten, wo sich einfache Chloride N-substituierter Anthranilsäuren darstellen ließen. Dies war nur der Fall bei solchen Derivaten der Anthranilsäure, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot NHX$, wo X ein elektronegativer Substituent war. — *Benzolsulfonanthranilsäure*, $C_{13}H_{11}O_4NS = C_6H_5SO_2NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Zur Darst. größerer Mengen wird 1 Tl. Anthranilsäure in 5 Tln. 8%iger Natronlauge gelöst und bei 50—60° allmählich mit 1,8 Tln. Benzolsulfochlorid versetzt und geschüttelt. Krystalle aus 80%ig. A. F. 214°. — *Chlorid*, $C_{13}H_{10}O_3NSCl$. Aus 5 Tln. S. mit 4 Tln. PCl_5 und 15 Tln. Bzl. beim Erwärmen. Weißes Krystallmehl. F. 155°; ll. in h. Bzl., unl. in Ä. und PAe. — *Amid*. Aus dem Chlorid mit wss. NH_3. F. 166—167°. — *Äthylester*. Aus dem Chlorid u. A. F. 92,5°. — *Methylester*, $C_{14}H_{13}O_4NS$. F. 107°; unl. in Alkali. Bildet in Toluol mit metallischem Natrium ein Na-Salz, $C_6H_5 \cdot SO_2NNaC_6H_4 \cdot COOCH_3$. Blättchen. — *Dibenzolsulfondianthranilid*, $C_{26}H_{18}O_6N_2S_2$ (I.). Benzolsulfonanthranilsäurechlorid wird mit der gleichen Menge trockenen Pyridins erwärmt. Farblose Nadeln aus Eg. F. 264°; swl. in Chlf. u. Eg., swl. in A., Ä., Bzl. u. W. Aus Chlf. Krystalle mit Krystallchloroform. Liefert bei der Spaltung mit NaOH, Natriumalkoholat oder NH_3 Benzolsulfonanthranilsäure, bezw. deren Ester oder Amid. — *p-Toluolsulfonanthranilsäure*. Aus 50 g Anthranilsäure und 65 g p-Toluolsulfochlorid. Krystalle aus 80%ig. A. F. 217°. — *Chlorid*, $C_{14}H_{12}O_3NSCl$. Aus 3 Tln. S., 2 Tln. PCl_5 und 9 Tln. Bzl. beim Erwärmen. F. 128—129°. — *Äthylester*, F. 112°. — *Di-p-toluolsulfondianthranilid*, $C_{28}H_{22}O_6N_2S_2$ (analog I.). Entsteht analog der Dibenzolsulfonverb. Krystalle aus einem Gemisch von Eg. u. Phenol. F. 240°. — Chloroformhaltige Krystalle aus Chlf. — *β-Naphthalinsulfonanthranilsäure*, $C_{17}H_{13}O_4NS = C_{10}H_7SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Aus 50 g Anthranilsäure und 100 g β-Naphthalinsulfochlorid in Bzl. Krystalle aus Eg. F. 223°. — *Chlorid*, $C_{17}H_{12}O_3NSCl$. Aus 3 Tln. S., 2 Tln. PCl_5 und 9 Tln. Bzl. F. 132°. — *Äthylester*. Weiße Nadeln, F. 131,5°. — *Di-β-naphthalinsulfondianthranilid*, $C_{34}H_{22}O_6N_2S_2$ (analog I.) Wird

analog der Dibenzolsulfonverb erhalten. Krystalle aus Eg. + Phenol. F. 254 bis 255°. Chloroformhaltige Krystalle aus Chlf.

I. $C_6H_5SO_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO$ / $CO \cdot C_6H_4 \cdot NSO_2C_6H_5$

II. $C_6H_4 < {CO \atop NH} > C_6H_3(NO_2)_2$

III. $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CO$ / $CO \cdot C_6H_4 \cdot NC_6H_3(NO_2)_2$

IV. $C_6H_4 < {N = C \cdot C_6H_5 \atop CO - O}$

V. $C_6H_4 < {CO - O \atop N = C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2}$

VI. $C_6H_4 < {CO - O \atop NH - C = C_6H_4 = NH}$

VII. $C_6H_4 < {CO - O \atop N = C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2}$

VIII. $C_6H_4 < {CO - O \atop N = C \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH}$

IX. $C_6H_4 < {CO - O \atop N = C \cdot C_6H_4 \cdot N = C_{10}H_5(OH) = O}$

X. $C_6H_4 < {CO - O \atop N = C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2C_6H_5}$

XI. $C_6H_5SO_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO$ / $CO \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot CH_3$

XII. $NH \cdot C_6H_4 \cdot CO$ / $CO \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot CH_3$

XIII. $CH_3 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CO$ / $CO \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot CH_3$

XIV. $N \cdot C_6H_4 \cdot CO$ / $CH_3 \cdot COOC \cdot C_6H_4 \cdot NH$ (?)

XV. $NH \cdot C_6H_4 \cdot CO$ / $CO \cdot C_6H_4 \cdot NH$

XVI. $=CH$, $=N$, $>O$

XVII. $=CO$, $=NH$

XVIII. $C_6H_4 - O$, C, O, O, C, $C_6H_4 - O$

XIX. $C_6H_4 - O$, $O - C - O$, C_6H_4, O, C, C, C_6H_4, O, $O - C - O$, $C_6H_4 - O$

o,p-Dinitrophenylanthranilsäure, $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Aus Anthranilsäure und der äquivalenten Menge 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol in A. beim Erwärmen mit überschüssigem Ammoniak. Gelbe Nadeln aus Eg. + Phenol. F. 264°. — *Chlorid*, $C_{13}H_8O_5N_3Cl$. Aus 10 g S., 6 g PCl_5 und 40 g Bzl. bei 70—80° (½ Stde.). Orangefarbige Krystalle aus Toluol. F. 179° unter Zers.; l. in h. Bzl., unl. in Ä. — *Äthylester*. Aus dem Chlorid und A. Krystalle aus A. F. 164—166°; swl. in A. Aus o,p-Dinitrophenylanthranilsäure und PCl_5 entsteht bei etwas höherer Temp., z. B. in $POCl_3$ als Lösungsmittel, *2,4-Dinitroacridon*, $C_{13}H_7O_5N_3$ (II.). Gelbbraune Blättchen aus Nitrobenzol. F. über 300° unter Sublimation; swl. in den meisten Lösungsmitteln. — *Bis-o,p-dinitrophenyldianthranilid*, $C_{26}H_{14}O_{10}N_2$ (III.). Aus 5 g o,p-Dinitrophenylanthranilsäurechlorid in 10 g Pyridin. Fällt bei Zusatz von A. Zers. sich beim Erhitzen unter Dunkelfärbung; swl. in A., Ä., ll. in Aceton, Chlf., Bzl., Eg. Wird durch Alkali kompliziert zers. Mit alkoh. NH_3 bei 100° entsteht dagegen glatt *Dinitrophenylanthranilsäureamid*, $C_{13}H_{10}O_5N_4$. Orangegelbe Nadeln aus Eg., die beim Waschen mit A. rot werden. F. 248°. — *Pikrylanthranilsäure*. Aus 5 g Anthranilsäure in 20 ccm 10%ig. Ammoniak mit 9 g Pikrylchlorid in 50 ccm A. beim Kochen. F. 271—272°; ll. in Aceton, zwl. in A., Eg., unl. in Bzl., Ä. und W. — *Chlorid*, $C_{13}H_7O_7N_4Cl$. Aus 10 g S., 6 g PCl_5 und 50 g Bzl. bei 70°. Gelbe Nadeln aus viel Toluol. F. 224—225°; wl. in den meisten Lösungsmitteln. Liefert bei 2½-stdg. Kochen mit 30 g Nitrobenzol *2,4-Dinitroacridon*, $C_{13}H_7O_5N_3$ (II.). Orangefarbige Blättchen aus Nitrobenzol. — *Pikrylanthranilsäureäthylester*. Gelbe Nadeln. F. 169°; swl. in A. — *Pikrylanthranilsäureamid*, $C_{13}H_9O_7N_5$. Tief-

rote Krystalle aus Eg. Zers. sich vor dem Schmelzen. — *Dipikryldianthranilid*, $C_{28}H_{19}O_{14}N_8$ (analog III.). Beim allmählichen Eintragen von 3 g Pikrylanthranilsäurechlorid in 20 g Pyridin bei 100°. Citronengelbe Nadeln aus Phenol + Eg. F. über 200° unter Zers.; swl. in den meisten Lösungsmitteln.

Anthranoylanthranilsäure und das aus ihr gebildete O-Anhydrid. Struktur der sog. Acylanthranile. Anthranilsäure liefert bekanntlich mit PCl_5 kein einfaches Chlorid, sondern *N-Oxychlorphosphinanthranilsäurechlorid.* Dasselbe reagiert zwar mit Pyridin, liefert aber hochmolekulare Gemenge. — *Anthranoylanthranilsäure* liefert bei einfachem Erhitzen ebenfalls hochmolekulare Gemenge, mit Thionylchlorid dagegen das Chlorhydrat eines einfachen Anhydrids, das aber nicht das gesuchte Dianthranilid ist, sondern eine primäre NH_2-Gruppe enthält u. das o-Aminoderivat des bekannten sog. *Benzoylanthranils* darstellt. Letzteres muß die Konstitution IV. besitzen, wie im Original näher begründet wird. — *o-Nitrobenzoesäure* wurde durch Oxydation von o-Nitrotoluol mit Kaliumpermanganat dargestellt u. in das *Chlorid* übergeführt. Dieses läßt sich bequem durch Dest. unter vermindertem Druck reinigen. Kp.$_9$ 148°, Kp.$_1$ 97°. — *o-Nitrobenzoylanthranilsäure.* Aus 137 g Anthranilsäure in 500 ccm 2-n. Natronlauge beim Schütteln mit 186 g o-Nitrobenzoylchlorid in 250 ccm Ä. u. 400 ccm 2-n. Natronlauge unter 30°. Krystalle aus A. F. 234°. — *Anthranoylanthranilsäure.* Aus 1 Tl. o-Nitrobenzoylanthranilsäure in 15 Tln. h. A. und 1 Tl. konz. Salzsäure mit 13 Tln. 25%ig. Titantrichloridlsg. Das Chlorhydrat scheidet sich direkt ab u. wird mit Soda zers. Krystalle aus 80%ig. A. F. 203—204°. — *Äthylester*, F. 106°. — *Methylester*, F. 115°. Beide Ester wurden aus den Nitrobenzoylanthranilsäureestern durch Reduktion mit Zinnchlorür erhalten. — *Anthranoylanthranilsäure-O-anhydrid*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$ (V. oder VI.). Aus gleichen Teilen Anthranoylanthranilsäure u. Thionylchlorid entsteht beim Erwärmen das Chlorhydrat, das mit Soda zers. wird. Kanariengelbe Nädelchen aus A. F. 162°; l. in A., Bzl., Chlf. und Eg. — $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$. Weißes Pulver. Wird von W. hydrolysiert. Dasselbe Anhydrid entsteht aus Dibenzolsulfondianthranilid beim Stehen mit 5 Tln. konz. H_2SO_4. Beim Erhitzen über seinen F. wird das Anhydrid wieder fest und geht anscheinend in ein *Polymeres* über. Hellgelbe M.; swl. in den organischen Lösungsmitteln, l. in Natriumalkoholatlsg., l. in H_2SO_4. — *o-Nitrobenzoylanthranilsäure-O-anhydrid*, $C_{14}H_8O_4N_2$ (VII.). Aus o-Nitrobenzoylanthranilsäure beim Erwärmen mit Thionylchlorid. Farblose Nadeln aus Bzl. oder Eg. F. 197°; wl. in A. Liefert bei der Reduktion Anthranoylanthranilsäure, nicht deren Anhydrid. — *Oxyazofarbstoff* (VIII.). Aus 3 g Anthranoylanthranilsäureanhydrid in 10 g konz. H_2SO_4 mit 0,9 g $NaNO_2$ und Kuppeln mit 1,2 g Phenol in verd. Natronlauge. Rote Krystalle aus A.; wl. in Bzl. und Chlf., ll. in A., l. in Soda und Alkali. Ein analoger *Oxyazofarbstoff* entsteht mit β-Naphthol. Rote Nadeln. — *Verb.* $C_{14}H_{14}O_4N_2$ (IX.). Aus Anthranoylanthranilsäureanhydrid in Eg. mit einer gesättigten Lsg. von 1,2-naphthochinon-4-sulfosaurem Kalium. Dunkelrotes, krystallinisches Pulver.

Benzolsulfonanthranoylanthranilsäure, $C_{20}H_{16}O_5N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2NHC_6H_4 \cdot CO \cdot NHC_6H_4 \cdot COOH$. Aus 10 g Anthranoylanthranilsäure in 40 ccm n. NaOH mit 8 g Benzolsulfochlorid und 40 ccm n. NaOH bei 30°. Krystalle aus A. F. 223°. — *Äthylester.* Aus 5 g Benzolsulfonanthranilsäurechlorid in 50 g Bzl. mit 5,5 g Anthranilsäureester. Weiße Nadeln aus A. F. 132°; l. in NaOH. — *Benzolsulfonanthranoylanthranilsäure-O-anhydrid* (X.). Entsteht entweder aus Benzolsulfonanthranoylanthranilsäure mit Thionylchlorid oder aus Anthranoylanthranilsäureanhydrid mit Benzolsulfochlorid oder aus Anthranil mit Benzolsulfochlorid oder aus Anthranil und Benzolsulfonanthranilsäurechlorid oder aus Benzolsulfonanthranilsäure mit PCl_5. Farblose Nadeln aus Bzl. F. 215,5°; wl. in A., sll. in Chlf., wl. in wss. Natronlauge, l. in alkoh. Lauge.

Dianthranilid und seine einfacheren Abkömmlinge. Wie oben gezeigt worden ist, konnte aus Anthranoylanthranilsäure durch Wasserabspaltung nicht das gesuchte Dianthranilid, sondern nur das gelbe O-Anhydrid erhalten werden. Nach mehreren resultatlosen Verss. konnte aus dem Chlorid der Benzolsulfonanthranoylmethylanthranilsäure mit Pyridin ein *Benzolsulfonmethyldianthranilid* und aus diesem das *Methyldianthranilid* gewonnen werden. Nachdem sich so ergeben hatten, daß auch das einfache Dianthranilid beständig sein müsse, wurde durch Acetylierung eines in konz. H_2SO_4 gelösten *Diarylsulfondianthranilids* zuerst *Acetyldianthranilid* dargestellt, das dann glatt zu *Dianthranilid* verseift werden konnte.

o-Nitrobenzoylbenzolsulfonanthranilsäureester, $C_{22}H_{18}O_7N_2S = NO_2C_6H_4 \cdot CO \cdot N(SO_2C_6H_5)C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$. 14 g Benzolsulfonanthranilsäureäthylester werden erst mit Toluol und 1,057 g Natrium und dann mit 10 g o-Nitrobenzoylchlorid gekocht. Krystalle aus A. F. 137°. Wird bei der Reduktion gespalten. — *Methylanthranilsäuremethylester*. Aus der S. und mit HCl gesättigtem Methylalkohol. Kp.$_{760}$ 256°, Kp.$_{13}$ 128°. Dieser Ester liefert mit o-Nitrobenzoylchlorid in Bzl. *o-Nitrobenzoylmethylanthranilsäureester*. Farblose Prismen aus A. F. 117°. Durch Verseifen entsteht *o-Nitrobenzoylmethylanthranilsäure*, $C_{15}H_{12}O_5N_2 = NO_2C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3)C_6H_4 \cdot COOH$. F. 216°. Läßt sich nicht zur Aminoverb. reduzieren.

Aus *Phenylanthranilsäure* konnte weder ein Ester, noch das Säurechlorid erhalten werden. Sie lieferte mit Natronlauge und o-Nitrobenzoylchlorid *o-Nitrobenzoylphenylanthranilsäure*, $C_{20}H_{16}O_5N_2 = NO_2C_6H_4 \cdot CO \cdot N(C_6H_5)C_6H_4 \cdot COOH$. Gelbliche Nadeln aus Methyl- oder Äthylalkohol mit je 1 Mol. des Lösungsmittels. F. 178—179°. Färbt sich am Licht violettbraun. Läßt sich mit A. u. HCl ebenfalls nicht verestern. Dagegen entsteht der *Methylester*, $C_{21}H_{16}O_5N_2$, glatt aus dem Ag-Salz mit Jodmethyl. Krystalle aus Methylalkohol. F. 174°. — *Anthranoylphenylanthranilsäure*, $C_{20}H_{16}O_3N_2 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(C_6H_5)C_6H_4 \cdot COOH$. Aus 10 g o-Nitrobenzoylphenylanthranilsäure in wenig sd. A. mit 90 ccm 25%ig. Titanchlorürlsg. Gelbliche Nadeln aus 80%ig. A. F. 227° unter Zers.; ll. in A., Eg., unl. in Ä., Bzl., Chlf.

Benzolsulfonanthranoylmethylanthranilsäuremethylester, $C_{22}H_{18}O_5N_2S = C_6H_5SO_2 \cdot NHC_6H_4 \cdot CON(CH_3)C_6H_4 \cdot COOCH_3$. Aus 8,6 g Benzolsulfonanthranilsäurechlorid u. 10 g Methylanthranilsäuremethylester. Krystalle aus A. F. 125°. Der analog dargestellte *Äthylester* schm. bei 133°. Durch Verseifung der Ester mit sd. Natronlauge entsteht die freie *Benzolsulfonanthranoylmethylanthranilsäure*, F. 207°. Liefert beim Stehen in konz. H_2SO_4 (4 Tage) u. Verdünnen u. Neutralisieren *Anthranoylmethylanthranilsäure*, $C_{15}H_{14}O_3N_2$. Derbe, gelbliche Krystalle aus A. F. 170° bei schnellem Erhitzen. Wenn man Benzolsulfonanthranoylmethylanthranilsäure mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad erhitzt, entsteht *Benzolsulfonanthranoylmethylanthranilsäurechloridthionylchlorid*, $C_{21}H_{17}O_4N_2SCl, SOCl_2$. Farbloses Pulver. Liefert beim Eintragen in Pyridin *Benzolsulfonmethylanthranilid*, $C_{21}H_{16}O_4N_2S$ (XI.). Weißes Krystallpulver aus viel A. F. 212°; unl. in Ä., Bzl., zwl. in A., zll. in Chlf. und Eg. Wird von sd. Natronlauge allmählich unter Ringspaltung gelöst. — *Monomethyldianthranilid*, $C_{15}H_{12}O_2N_2$ (XII.). Aus der vorhergehenden Verb. beim Stehen in 5 Tln. konz. H_2SO_4. Weiße Nadeln aus A. F. 259°; l. in A., Chlf., Eg., unl. Ä. und Bzl., l. in k. Natronlauge; wird durch CO_2 wieder gefällt. — *Dimethyldianthranilid*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$ (XIII.). Aus 2,5 g Monomethyldianthranilid in 50 ccm $^1/_5$-n. NaOH mit 2 g Dimethylsulfat beim Schütteln. Prismen aus A.; l. in Eg., Bzl., Chlf. und A., wl. in Ä., unl. in sd. Kalilauge. Wird beim Kochen mit Salzsäure sehr langsam gespalten. — *Monoacetyldianthranilid*, $C_{16}H_{12}O_3N_2$ (XIV.?), entsteht aus den drei vorher beschriebenen Diarylsulfondianthraniliden beim Lösen in konz. H_2SO_4 durch Zusatz von Essigsäureanhydrid unter Kühlung. Farblose Nädel-

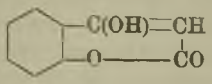
chen aus viel A. Zers. sich oberhalb 280°; swl. in wss., ll. in alkoh.-wss. Natronlauge. Mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid tritt anscheinend eine Umlagerung ein. — *Dianthranilid*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$ (XV.). Aus Monoacetyldianthranilid beim Kochen mit n. Natronlauge. Nadeln aus A. oder Eg. F. gegen 330°; ll. in h. Eg., zwl. in A. und Chlf., swl. in W., unl. in Ä. — $C_{14}H_8O_2N_2Na_2$. Durch Erwärmen mit Natriumalkoholatlsg. Krystalle mit 2 Mol. C_2H_5OH. Das Dianthranilid wird durch konz. H_2SO_4 nicht verändert. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Anthranilsäure. Liefert mit Dimethylsulfat, bezw. Diarylsulfochloriden die schon beschriebenen Dimethyl-, bezw. Diarylsulfondianthranilide.

Schlußbetrachtungen. Die vorher benutzte Methode zur Spaltung von Arylsulfonaniliden durch Schwefelsäure hat sich als allgemein verwendbar erwiesen, wie die Vff. an einigen Beispielen zeigen. So werden *Benzolsulfonanthranilsäure*, deren *Ester* und *Benzolsulfanilid* durch mehrtägiges Stehen in H_2SO_4 glatt gespalten. Für das *Anthranil* befürworten die Vff. die Formel XVI. und erklären dessen Umwandlung in Anthranilsäurederivate durch Annahme eines unbeständigen Zwischenprod., des o-Chiniminoketens (XVII.). Die oben beschriebenen *Diarylsulfondianthranilide* zeigen eine gewisse Ähnlichkeit mit den *Salicyliden*, doch ergab die nähere Unters. wichtige Unterschiede. Während die Diarylsulfondianthranilide kryoskopisch und ebullioskopisch normale Werte für das Molekulargewicht ergeben, lieferte das sogenannte *Tetrasalicylid* (*Chloroformsalicylid*) kryoskopisch den Wert $(C_7H_4O_2)_4$, ebullioskopisch dagegen $(C_7H_4O_2)_2$. Das *Disalicylid* liefert dagegen kryoskopisch und ebullioskopisch das normale Molekulargewicht $(C_7H_4O_2)_2$. Die Vff. halten das Disalicylid für analog den Dianthraniliden konstituiert und nehmen für das Chloroformsalicylid Formeln nach Art der polymeren Aldehyde an, z. B. die Formeln XVIII. und XIX. (Liebigs Ann. **367**. 101—68. 16/6. [2/4.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

Richard Anschütz, *Über die Benzotetronsäuregruppe.* (Erste Abhandlung.) Vf. bezeichnet als *Benzotetronsäure* die Verb. I., das *β-Oxycumarin*, weil dasselbe in seinen Rkk. eine weitgehende Ähnlichkeit mit der Tetronsäure (II.) zeigt. Die Benzotetronsäure selbst, die Grundsubstanz der ganzen Gruppe konnte erhalten werden, indem an Stelle des bis jetzt unbekannten Salicylsäurechlorids, Acetylsalicylsäurechlorid mit Natriummalonester umgesetzt und aus der entstehenden Benzotetroncarbonsäure CO_2 abgespalten wurde. Die vorliegende Arbeit behandelt die Kondensationsreaktionen acetylierter o-Phenolcarbonsäurechloride im Zusammenhang.

I. Kondensationsreaktionen mit Acetylsalicylsäurechlorid. (Mitbearbeitet von **Richard Anspach, Remigius Fresenius** und **Reinhold Claus**.) *Acetylsalicylsäurechlorid*, $C_9H_7O_3Cl = CH_3 \cdot COOC_6H_4 \cdot COCl$. Aus 80 g Acetylsalicylsäure und 100 g PCl_5 in 200 ccm trockenem Petroläther. F. 43°; $Kp._{12}$ 135°. — *α-Carboxäthylbenzotetronsäure* (*β-Oxycumarin-α-carbonsäureester*), $C_{12}H_{10}O_5$ (III.). Aus 10 g Natriumdraht in 400 ccm Ä., 69,5 g Malonester und 29 g Acetylsalicylsäurechlorid durch Erhitzen (16 Stdn.). Prismatische, weiße Nadeln aus A., F. 101°, wl. in W. und A., hat stark saure Eigenschaften. Liefert bei der Verseifung unter CO_2-Abspaltung Benzotetronsäure. — NH_4-Salz, $C_{12}H_{13}O_5N$. Beim Einleiten von NH_3 in eine Bzl.-Lsg. des Esters oder beim Lösen des Esters in wss. Ammoniak. Weiße Nadelbüschel. — $C_{12}H_9O_5Na$. Weißer Nd. aus alkoh. Lsg. — $(C_{12}H_9O_5)_2Cu$. Stahlblaue Nadeln aus A. — $C_{12}H_9O_5Ag$. Weißer Nd. Krystalle aus A. Auch die Co-, Ni-, Zn- und Cd-Salze sind wl. Bei der Einw. von Acetylsalicylsäurechlorid (36 g) auf Natriumcyanessigester (12 g Na, 500 ccm Ä., 59 g Cyanessigester) entsteht zunächst *Acetylsalicoylcyanessigester*, $C_{14}H_{13}O_6N = CH_3 \cdot COOC_6H_4 \cdot C(OH)=C(CN)CO_2C_2H_5$. Weiße Täfelchen aus A., F. 65°. Liefert mit NH_3 das

Ammoniumsalz der ringgeschlossenen *α-Cyanbenzotetronsäure* (*α-Cyan-β-oxycumarin*). Die freie S. $C_{10}H_5O_3N$ (IV.) bildet warzenförmige Krystalle aus Salzsäure; F. 242°; ll. in W., A., Eg., wl. in Bzl. — Ammoniumsalz, $C_{10}H_8O_3N_2$.

I. 

II. $CH_3<\begin{matrix}C(OH)=CH\\|\\O-CO\end{matrix}$

III. $C_6H_4<\begin{matrix}COH=C\cdot CO_2C_2H_5\\|\\O-CO\end{matrix}$

IV. $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)=C\cdot CN\\|\\O-CO\end{matrix}$

V. $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)=C\cdot CONH_2\\|\\O-CO\end{matrix}$

VI. $C_6H_4<\begin{matrix}CCl=C\cdot CO_2C_2H_5\\|\\O-CO\end{matrix}$

VII. $C_6H_4<\begin{matrix}C(OC_2H_5)=C\cdot CO_2C_2H_5\\|\\O-CO\end{matrix}$

VIII. $C_6H_4<\begin{matrix}C(OC_2H_5)=C\cdot COOH\\|\\O-CO\end{matrix}$

IX. $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)=C\cdot CONHC_6H_5\\|\\O-CO\end{matrix}$

X. $C_6H_4<\begin{matrix}C(NHC_6H_5)=C\cdot CO_2C_2H_5\\|\\O-CO\end{matrix}$

XI. $C_6H_4<\begin{matrix}C(NHC_6H_5)=C\cdot CONHC_6H_5\\|\\O-CO\end{matrix}$

XII. $C_6H_4<\begin{matrix}COH=C\cdot CO\cdot CH_3\\|\\O-CO\end{matrix}$

XIII. $C_6H_4<\begin{matrix}COC_2H_5=CH\\|\\O-CO\end{matrix}$

XIV. $C_6H_4<\begin{matrix}C(OCO\cdot CH_3)=CH\\|\\O-CO\end{matrix}$

XV. $C_6H_4<\begin{matrix}CCl=CH\\|\\O-CO\end{matrix}$

XVI. $C_6H_4<\begin{matrix}C(NHC_6H_5)=CH\\|\\O-CO\end{matrix}$

XVII. $C_6H_4<\begin{matrix}C(NH\cdot NHC_6H_5)=CH\\|\\O-CO\end{matrix}$

XVIII. $C_6H_4<\begin{matrix}CH(N=NC_6H_5)\cdot CH_2\\|\\O-CO\end{matrix}$

XIX. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-C:NOH\\|\\O-CO\end{matrix}$

XX. $CH_2\left(\begin{matrix}-C=COH\\|\\CO-O\end{matrix}>C_6H_4\right)_2$

α-Carbonamidbenzotetronsäure (*β-Oxohydrocumarin-α-carbonsäureamid*), $C_{10}H_7O_4N$ (V.). Beim Eintragen des vorstehenden Nitrils in 5 Tle .konz. H_2SO_4. Nadelbüschel aus A., F. 219°, wl. in W. — *α-Carboxäthylbenzotetronsäurechlorid* (*β-Chlorcumarin-α-carbonsäureäthylester*), $C_{12}H_9O_4Cl$ (VI.). Aus α-Carboxäthylbenzotetronsäure in 5 Tln. Chlf. mit 3 Tln. PCl_5 beim Erwärmen. Fast weiße, spießförmige Nadeln aus W., F. 83,5°. Beständig gegen sd. W., ll. in k. A., Ä., Chlf., Eg., zll. in h. W. — *α-Carboxäthylbenzotetronsäureäthyläther* (*β-Äthoxycumarin-α-carbonsäureäthylester*), $C_{14}H_{14}O_5$ (VII.). Aus dem Ag-Salz der α-Carboxäthylbenzotetronsäure mit Jodmethyl oder aus α-Carboxäthylbenzotetronsäurechlorid mit Natriumäthylat. Gelbe Krystalle aus wenig A., F. 123,5—124,5°. — *α-Carboxylbenzotetronsäureäthyläther* (*β-Äthoxycumarin-α-carbonsäure*), $C_{12}H_{10}O_5$ (VIII.). Aus vorstehender Carboxäthylverb. beim Stehen mit der äquimolekularen Menge alkoh. Kalilauge. Weiße Nädelchen aus A., F. 86°, unl. in Bzl. und W., ll. in A. und Ä.

Benzotetron-α-carbonsäureanilid (*β-Oxycumarin-α-carbonsäureanilid*), $C_{16}H_{11}O_4N$ (IX.). Aus gleichen Mengen Benzotetroncarbonester und Anilin beim Erhitzen. Weiße Nadelbüschel aus Chlf. oder Eg., zll. in h. A., swl. in Wasser, F. 213°. — $C_{16}H_{10}O_4NNa$ entsteht in Bzl. mit metallischem Na. Weißer, mikrokrystallinischer Nd. aus A. Bei 320° noch nicht geschm. — $C_{16}H_{10}O_4NAg$. Weißer Nd. Das Ag-Salz liefert mit Jodäthyl das freie Anilid zurück. — *α-Carboxäthylbenzotetronsäureanilid* (*β-Anilinocumarin-α-carbonsäureester*), $C_{18}H_{15}O_4N$ (X.). Aus α-Carboxäthylbenzotetronsäurechlorid mit Anilin in A. beim Kochen. Hellgelbe, prismatische Nadeln aus A., F. 128°, ll. in h. A., sll. in Chlf., wl. in Ä. — *α-Carboxanilidobenzotetronsäureanilid* (*β-Anilinocumarin-α-carbonsäureanilid*), $C_{22}H_{16}O_3N_2$ (XI.). Aus

α-Carboxäthylbenzotetronsäurechlorid beim Kochen mit Anilin ohne Lösungsmittel. Hellgelbe Nadelbüschel aus A., F. 194°, ll. in h. A., wl. in Ä., unl. in Wasser. — *Benzotetron-α-carbonsäurephenylhydrazid* (*β-Oxycumarin-α-carbonsäurephenylhydrazid*), $C_{16}H_{12}O_4N_2$ (analog IX.). Aus α-Carboxäthylbenzotetronsäure und Phenylhydrazin in A. Gelbliche, federförmige Krystalle aus A., F. 210°. — *β-Phenylhydrazinocumarin-α-carbonsäureäthylester* (*α-Carboxäthylbenzotetronsäurephenylhydrazid*), $C_{18}H_{16}O_4N_2$ (analog X.). Aus α-Carboxäthylbenzotetronsäurechlorid und Phenylhydrazin in A. bei gewöhnlicher Temp. Verfilzte Nädelchen aus A., F. ca. 220° unter Zers. — *α-Carboxyphenylhydrazidobenzotetronsäurephenylhydrazid* (*β-Phenylhydrazinocumarin-α-carbonsäurephenylhydrazid*), $C_{22}H_{16}O_3N_4$ (analog XI.). Aus α-Carboxäthylbenzotetronsäurechlorid u. Phenylhydrazin in A. beim Kochen. Krystalle aus A., F. 187—190° unter Zers. Bräunt sich an der Luft; ll. in h. A., swl. in Ä. und W., ll. in Chlf., Eg., Bzl.

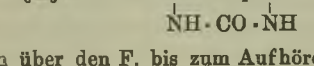
α-Acetylbenzotetronsäure (*α-Acetyl-β-oxycumarin*), $C_{11}H_8O_4$ (XII.). Aus 12,5 g Natriumdraht in 500 ccm Ä. mit 72 g Acetessigester und 36 g Acetylsalicylsäurechlorid. Weiße Nadeln aus A., F. 134°, wl. in h. W., ll. in A., Ä., Bzl. — $C_{11}H_8O_4,NH_3$, wl. in k. W. — $C_{11}H_7O_4Na$. Nd. in alkoh. Lsg. — $C_{11}H_7O_4Ag$. Weißer Nd. — *Benzotetronsäure* (*β-Oxycumarin*), $C_9H_6O_3$ (I.). Aus α-Carboxäthylbenzotetronsäure oder α-Carboxybenzotetronsäureäther oder α-Cyanbenzotetronsäure oder α-Acetylbenzotetronsäure beim Kochen mit der berechneten Menge wss. Kalilauge. Nadeln aus W., F. 206°, ll. in A. u. Ä., l. in Sodalsg. $FeCl_3$ färbt braun. Beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge entsteht Essigsäure u. Salicylsäure. — $C_9H_5O_3Ag$. Weißer Nd. — *Benzotetronsäureäthyläther* (*β-Äthoxycumarin*), $C_{11}H_{10}O_3$ (XIII.). Aus vorstehendem Ag-Salz mit Jodäthyl beim Erhitzen. Gelbliche Blättchen aus Ä., F. 174°, ll. in h. A., Ä., Bzl., unl. in W. — *Benzotetronsäureacetyläther* (*β-Acetoxycumarin*), $C_{11}H_8O_3$ (XIV.). Aus Benzotetronsäure und Essigsäureanhydrid beim Erhitzen. Nadeln aus Bzl., F. 103°. — *Benzotetronsäurechlorid* (*β-Chlorcumarin*), $C_9H_5O_2Cl$ (XV.). Aus Benzotetronsäure in 5 Tln. Chlf. mit $1^1/_2$ Tln. PCl_5; $Kp._{13}$ 163—165°. Weiße Nadeln aus A., F. 91—92°. Beständig gegen sd. W. u. A., sll. in Chlf., ll. in A. — *Benzotetronsäurebromid* (*β-Bromcumarin*), $C_9H_5O_2Br$ (analog XV.). $Kp._{14}$ 174—177°, F. 90—91°. Weiße Nadeln aus A. Die beiden vorstehenden Verbb. liefern mit A. und Zinkstaub beim Stehen und Erwärmen *Cumarin*. Mit Basen reagiert die Benzotetronsäure leicht unter Wasseraustritt. — *Benzotetronsäureanilid* (*β-Anilinocumarin*), $C_{15}H_{11}O_2N$ (XVI.). Aus Benzotetronsäure oder ihrem Bromid beim Erhitzen mit der gleichen Menge Anilin. Schwefelgelbe Blättchen aus A., F. 259—260°, wl. in k. A., Chlf., Bzl., Eg., swl. in Ä. — *Benzotetronsäure-o-toluidid* (*β-o-Toluidinocumarin*), $C_{16}H_{13}O_2N$ (analog XVI.). Hellgelbe, prismatische Tafeln aus verd. A., F. 214—216°. — *Benzotetronsäurepiperidid* (*β-Piperidinocumarin*), $C_{14}H_{15}O_2N$ (analog XVI.). Weiße, prismatische Nadeln aus verd. A. Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Benzotetronsäure entstehen drei verschiedene Prodd. von der Zus. $C_{15}H_{12}O_2N_2$. — *Benzotetronsäurephenylhydrazid* (*β-Phenylhydrazinocumarin?*), $C_{15}H_{12}O_2N_2$ (XVII.). Aus Phenylhydrazin u. Benzotetronsäurebromid in A. Weiße, prismatische Krystalle aus A., F. 201°, zwl. in A., unl. in Chlf. *Rote Verbindung*, $C_{15}H_{12}O_2N_2$ (XVIII.?). Aus Phenylhydrazin u. Benzotetronsäure oder ihrem Bromid mit oder ohne A. Rote Nadeln aus A. F. 186°, l. in Chlf., ll. in Bzl., wl. in k. A. *Gelbrote Verb.*, $C_{15}H_{12}O_2N_2$. Aus Phenylhydrazin und Benzotetronsäure mit oder ohne A. oder aus Benzotetronsäurebromid in Bzl. Gelbrote Kryställchen aus Bzl.-Lg. F. unscharf 120°, ll. in k. A.

α-Isonitrosobenzotetronsäure (*α-Oximido-β-oxohydrocumarin*), $C_9H_5O_4N$ (XIX.). Aus Benzotetronsäure in wss. Suspension mit Natriumnitrit. Goldgelbe Blättchen aus Chlf., F. 149° unter Zers., sll. in A., wl. in Ä. und W., l. in Natronlauge und Soda mit blauer Farbe, die bald in Gelb umschlägt. $FeCl_3$ gibt blaue Färbung.

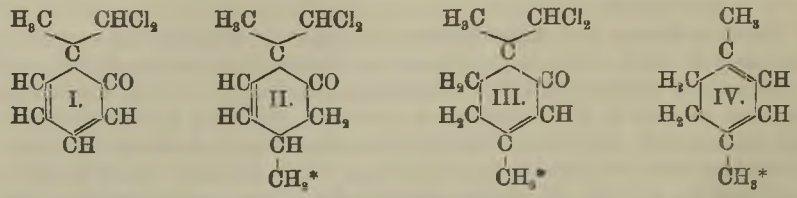
— $C_9H_4O_4NAg$. Smaragdgrüner, pulveriger Nd. — *α-Methylen-bis-benzotetronsäure*, $C_{19}H_{12}O_6$ (XX.). Aus Benzotetronsäure in wss. Suspension mit Formaldehyd beim Stehen. Krystalle aus Bzl., F. ca. 260°, unl. in W., l. in Natronlauge. — *α-Äthyliden-bis-tetronsäure*, $C_{20}H_{14}O_6$ (analog XX.). Aus h., wss. Lsg. von Benzotetronsäure mit Acetaldehyd. Krystalle aus Bzl., F. 165°. Zum Schluß zeigt Vf. durch Gegenüberstellung der Eigenschaften die große Ähnlichkeit zwischen Benzotetronsäure und Tetronsäure. (Fortsetzung folgt.) (LIEBIGs Ann. **367**. 169—218. 16/6. [13/4.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Theodor Posner und **Karl Rohde**, *Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen. VII. Über die Addition von Hydroxylamin an ungesättigte Säuren mit konjugierten Doppelbindungen.* (Vorläufige Mitteilung.) Die Vff. machen gegenüber einer kürzlich (S. 525) erschienenen Arbeit von RIEDEL u. SCHULZ, die eine einfache Analogie zu der früher von POSNER mitgeteilten Arbeit über die Addition von Hydroxylamin an Zimtsäuren und deren Ester darstellt, die Priorität ihrer Verss. über die Addition von Hydroxylamin an SS. u. Ester mit konjugierten Doppelbindungen geltend. Die Resultate der Vff. stimmen im allgemeinen mit denen von RIEDEL u. SCHULZ überein; es sollen daher vorläufig nur die abweichenden Ergebnisse mitgeteilt werden. — *Cinnamenylacrylsäure* reagiert mit Hydroxylamin nicht nur, wie die genannten Autoren angeben, unter B. eines Salzes, sondern bei längerem Kochen entsteht in normaler Weise *β-Amino-β-cinnamenylpropionsäure.* Die aus dem *Ester der Cinnamenylacrylsäure* mit Hydroxylamin in der Kälte entstehende Verb. ist nicht ein Hydroxylaminsalz der *β-Hydroxylamino-β-cinnamenylpropionhydroxamsäure*, sondern *β-Hydroxylamino-β-cinnamenylpropionsäurehydroxamoximhydrat.* Diese Verb. geht entgegen den Angaben von RIEDEL und SCHULZ außerordentlich leicht in β-Amino-β-cinnamenylpropionsäure über.

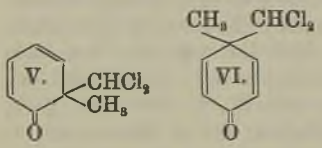
Experimenteller Teil. *Cinnamenylacrylsäure* liefert bei 240-stdg. Kochen mit methylalkoh. Lsg von freiem Hydroxylamin *β-Amino-β-cinnamenylpropionsäure*, $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Entsteht bequemer aus dem Methylester der Cinnamenylacrylsäure bei 30-stdg. Kochen mit alkoh. Lsg. von 4 Mol. freiem Hydroxylamin. Farblose Blättchen aus viel W., F. 238° unter Zers., swl. in sd. A. und k. W., Ä., Bzl. und Eg., ll. in Alkalien, SS. u. Carbonaten. — $C_{11}H_{13}O_2N, HCl$. Weiße Nädelchen, sll. in W., zwl. in Salzsäure, F. 195—196°. — $C_{11}H_{12}O_2NAg$. Weißer Nd. — *Benzoylamino-β-cinnamenylpropionsäure*, $C_{18}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode. Weiße Nadeln aus A., F. 205°, unl. in verd. SS., ll. in Alkalien und Carbonaten, l. in h. A., swl. im W., Ä., Bzl., Lg. — *Methylester der Benzoylaminocinnamenylpropionsäure.* $C_{19}H_{19}O_3N$. Durch Kochen mit Methylalkohol und H_2SO_4. Prismatische Nadeln aus A., F. 142—145°, zll. in h. A. und Bzl., swl. in Ä., W., Lg. — *β-Ureido-β-cinnamenylpropionsäure*, $C_{12}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(NH \cdot CONH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus der Aminosäure und Kaliumcyanat durch Erhitzen in wss. Lsg. und Ansäuern. Mikrokrystallinisches Pulver aus W., F. 187° unter Zers., ll. in Alkalien, unl. in verd. SS., zll. in A. und h. W., swl. in Ä., Bzl., Lg. — *Cinnamenyldihydrouracil*, $C_{12}H_{12}O_2N_2$, von nebenstehender Konstitution. Aus vorstehender Ureidoverb. beim vorsichtigen Erhitzen über den F. bis zum Aufhören des Schäumens. Mikrokrystallinisches Pulver aus A., F. 231,5—232,5°, unl. in Alkalien und SS., zwl. in h. A., unl. in W., Ä., Bzl. und Lg. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ liefert die Benzoylaminocinnamenylpropionsäure Benzoesäure und anscheinend Benzoylasparaginsäure, woraus ihre Konstitution hervorgeht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2785—94. 24/7. [13/7.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.



K. Auwers und F. von der Heyden, *Dichlorcyclohexenone und Cyclohexadiene aus o-Kresol.* Vor einiger Zeit haben AUWERS u. HESSENLAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1790. 1816. 1828; C. **1908**. II. 163. 167. 168) über die sogen. Pulenenonderivate und aus ihnen entstehende hydroaromatische KW-stoffe berichtet, die auf folgendem Wege gewonnen wurden. Aus Chlf., Alkali und o-Kresol wurde das Keton I. (2-Methyldichlormethyl-1-ketodihydrobenzol), daraus mit Magnesiumjodmethyl die Verb. II., durch Umlagerung das isomere Keton III. und aus diesem durch Kochen mit alkoh. Kali der KW-stoff IV. erhalten.



Nach diesem Vorbild wurde jetzt eine Anzahl homologer Verbb. dargestellt, in denen das durch einen * bezeichnete Methyl durch Äthyl oder Isopropyl ersetzt ist. Es sollte an diesen Verbb. der Einfluß studiert werden, den die Lage der Doppelbindungen auf die physikalischen, namentlich die optischen Eigenschaften cyclischer Verbb. ausübt. Ferner sollte versucht werden, auf diesem Wege reines α-Terpinen zu gewinnen. Bezüglich der physikalischen Eigenschaften der Ketone II. und III. wurden die früheren Beobachtungen bestätigt gefunden. Tritt eine ursprünglich entferntere Doppelbindung des Ringes in konjugierte Lage zur doppelten Bindung des Carbonyls, so steigen Kp., D., Brechungs- und Zerstreuungsvermögen. Besonders stark wird durch die konjugierte Lage der Doppelbindungen die Mol.-Dispersion beeinflußt. Ein ähnlicher Unterschied wurde zwischen den Verbb. V. und VI. nachgewiesen. Beide Verbb. zeigen kräftige Exaltation der optischen Konstanten. Bei dem p-Derivat ist das Brechungsvermögen, bei dem o-Derivat das Zerstreuungsvermögen stärker erhöht. Wegen der übrigen Ausführungen über den Zusammenhang zwischen Konstitution u. physikalischen Eigenschaften muß auf das Original verwiesen werden.



Die KW-stoffe (IV.) entstehen in geringer Menge bereits beim Kochen der Ketone III. mit alkoh. KOH. Hauptsächlich entstehen bei dieser Rk. ungesättigte SS., die beim Erhitzen mit verd. SS. in CO_2 und die KW-stoffe zerfallen. Auch die KW-stoffe bestätigen die BRÜHLsche Regel, daß konjugierte Doppelbindungen Brechungs- und Zerstreuungsvermögen über die Norm erhöhen. Das auf dem genannten Wege dargestellte Isopropylmethylcyclohexadien erwies sich als identisch mit dem *α-Terpinen* von WALLACH.

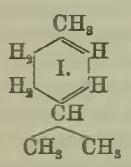
Experimenteller Teil. A. Ketone. *o-Methyldichlormethylketodihydrobenzol* (V.) wurde nach der früher gegebenen Methode (l. c.) dargestellt. Kp.$_{13}$ 115 bis 115,5°, D.$^{44}_{4}$ 1,2573, n_C^{44} = 1,52275, n_D^{44} = 1,52908, n_F^{44} = 1,54159, $n_{G'}^{44}$ = 1,55792 (?), $M_\gamma - M_\alpha$ = 2,58 (?), ber. 1,50. — *p-Methyldichlormethylketodihydrobenzol* (VI.). Wird analog gewonnen. Kp.$_{13}$ 140—142°, D.$^{48,8}_{4}$ 1,2728, n_C^{51} = 1,53141, n_D^{51} = 1,53644, n_F^{51} = 1,54779, $n_{G'}^{51}$ = 1,55832, $M_\gamma - M_\alpha$ = 1,95, ber. 1,50. — *1-Äthyl-4-methyl-4-dichlormethylcyclohexen 5-on-3* (analog II.). 13 g Magnesium werden mit 10 g Jodmethyl in 75 ccm Ä. angeätzt, mit Ä. abgespült und mit 85 g Jodäthyl in 450 ccm Ä. und 50 g 2-Methyldichlormethyl-1-ketodihydrobenzol in 150 ccm Ä. in Rk. gebracht. Kp.$_{13}$ 134—135°, Kp.$_{27}$ 149,4—150°, D.$^{18}_{4}$ 1,1671,

$n_C^{17,4}$ = 1,49967, $n_D^{17,4}$ = 1,50292, $n_F^{17,4}$ = 1,51067, $n_{G'}^{17,4}$ = 1,51723, $M_\gamma - M_\alpha$ = 1,65, ber. 1,56. — *1-Isopropyl-4-methyl-4-dichlormethylcyclohexen-5-on-3*, $C_{11}H_{16}OCl_2$ (analog II.). Wird analog aus 7,2 g Magnesium mit 40 g Isopropylbromid u. 20 g 2-Methyldichlormethyl-1-ketodihydrobenzol dargestellt. Kp.$_{14}$ 145—146°, Kp.$_{20}$ 154 bis 155°, D.$^{16,8}_4$ 1,1421, $n_C^{16,8}$ = 1,49798, $n_D^{16,8}$ = 1,50142, $n_F^{16,8}$ = 1,50877, $n_{G'}^{16,8}$ = 1,51532, $M_\gamma - M_\alpha$ = 1,75, ber. 1,67. — *1,4-Dimethyl-4-dichlormethylcyclohexen-1-on-3* (III.) ist schon früher beschrieben worden. F. 41°, Kp.$_{19}$ 146—146,4°, D.$^{45}_4$ 1,2067, $n_C^{45,8}$ = 1,51125, $n_D^{45,8}$ = 1,51508, $n_F^{45,8}$ = 1,52494, $n_{G'}^{45,8}$ = 1,53365, $M_\gamma - M_\alpha$ = 1,89, ber. 1,45. — *1-Äthyl-4-methyl-4-dichlormethylcyclohexen-1-on-3*, $C_{10}H_{14}OCl_2$ (analog III.). Aus dem entsprechenden Cyclohexen-5-on-3 durch Eintragen in k. konz. H_2SO_4. Kp.$_{11}$ 152°, Kp.$_{14}$ 159—160°, D.$^{18,6}_4$ 1,1953, n_C^{17} = 1,51908, n_D^{17} = 1,52331, n_F^{17} = 1,53285, $n_{G'}^{17}$ = 1,54166, $M_\gamma - M_\alpha$ = 2,03, ber. 1,56. — *1-Isopropyl-4-methyl-4-dichlormethylcyclohexen-1-on-3*, $C_{11}H_{16}OCl_2$ (analog III.). Aus dem entsprechenden Cyclohexen-5-on-3 durch Eintragen in k. konzentrierte H_2SO_4. Kp.$_7$ 149,4—150,4°, Kp.$_{18}$ 163,5—164°, D.$^{15,8}_4$ 1,1654, $n_C^{15,8}$ = 1,51343, $n_D^{15,8}$ = 1,51769, $n_F^{15,8}$ = 1,52677, $n_{G'}^{15,8}$ = 1,53540, $M_\gamma - M_\alpha$ = 2,18, ber. 1,67.

B. Kohlenwasserstoffe. Zur Gewinnung der Cyclohexadiene wurde das betr. Keton in alkoh. Lsg. in 10 Mol. sd. alkoh. Kali eingetropft, A. und KW-stoff mit Dampf abgeblasen. Der Rückstand wird mit Oxalsäure oder H_2SO_4 angesäuert und wieder mit Dampf behandelt, wobei die Hauptmenge der KW-stoffe und hydroaromatischen SS. übergehen, die durch Dest. getrennt werden. *1-Methyl-4-äthylcyclohexadien-1,3* (*$\Delta^{1,3}$-Dihydro-p-methyläthylbenzol*), C_9H_{14} (analog IV.). Entsteht in der geschilderten Weise aus Methyläthyldichlormethylcyclohexenon. Kp.$_{761}$ 160,9—161,2°, D.$^{19,4}_4$ 0,8371, n_C^{20} = 1,47828, n_D^{20} = 1,48250, n_F^{20} = 1,49353, $n_{G'}^{20}$ = 1,50422, $M_\gamma - M_\alpha$ = 1,89, ber. 1,32. — *1-Methyl-4-isopropylcyclohexadien-1,3* (*$\Delta^{1,3}$-Dihydrocymol, α-Terpinen*), $C_{10}H_{16}$ (analog IV.). Entsteht analog aus Methylisopropyldichlormethylcyclohexenon. Kp.$_{742}$ 174—176°, D.$^{16}_4$ 0,8389, n_C^{13} = 1,47807, n_D^{13} = 1,48218, n_F^{13} = 1,49286, $n_{G'}^{13}$ = 1,50254, $M_\gamma - M_\alpha$ = 1,98, ber. 1,43. Liefert ein Nitrosit vom F. 155° u. bei der Oxydation das Dilacton der α,α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyladipinsäure vom F. 72—73° und die zugehörige S. selbst, ist also mit dem *α-Terpinen* von WALLACH (LIEBIGs Ann. **362**. 293) identisch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2404—23. 26/6. [14/6.] Greifswald. Chem. Inst. der Univ.)

POSNER.

K. Auwers, *Zur Terpinenfrage.* Im Anschluß an die Beobachtungen der vorstehenden Arbeit erörtert Vf. die Frage nach der Konstitution des Terpinens. Zunächst wird das in der Literatur vorhandene Material zusammengestellt u. namentlich durch optische Unters. verschiedener Terpinenpräparate ergänzt. Es zeigt sich, daß das optische Verhalten der einzelnen Präparate von der Natur der Ausgangsmaterialien abhängt. Die vom Terpin herrührenden Präparate, bei deren Darst. ohne Umlagerung keine Prodd. mit konjugierten Doppelbindungen auftreten können, zeigen keine optische Exaltation. Dagegen entstehen aus Dihydrocarveol, Carvenen und aus Carvenylamin Präparate mit starker Exaltation. Wenn man daher nach WALLACH als charakteristischen Bestandteil eines *Terpinens* die α-Verb. mit konjugierten Doppelbindungen (I.) bezeichnet, so sind demnach alle über das Terpin dargestellten Präparate hier zu streichen. Die aus Terpinenhydrohaloiden, Sabinen oder Dihydrocarveol gewonnenen Präparate sind wahrscheinlich im wesentlichen Gemische von α-Terpinen mit einem Terpinen ohne konjugierten Doppelbindungen. Verhältnismäßig hochprozentige α-Terpinenpräparate sind die aus Carvon über das Dihydrocarveol dargestellten. Das *Carvenen* von SEMMLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 523; C. **1909**. I. 290) ist wahrscheinlich kein besonders reines



α-Terpinen, da es ziemlich unscharf sd. Die Einführung des Namens *Isocarvenen* für das aus Carven durch Kochen mit H_2SO_4 erhaltene Prod. erscheint nicht zweckmäßig, weil dasselbe sehr wahrscheinlich keinen einheitlichen KW-stoff, sondern ein Gemisch von zwei Terpinenen u. Terpinolen darstellt. Eine recht reine Form des α-Terpinens scheint die im vorstehenden Ref. beschriebene, aus o-Kresol synthetisch gewonnene Substanz darzustellen. Als zweifellos bewiesen kann gelten, daß die Terpinene in optischer Beziehung keine Ausnahme von der BRÜHLschen Regel bilden. Nach neueren Verss. scheint es jedoch, daß Ausnahmen von dieser Regel existieren, die in bestimmter Weise mit der Konstitution der fraglichen Verbb. zusammenhängen. Das experimentelle Material, das zahlreiche optische Konstanten für die erwähnten Gemische bringt, muß im Original nachgelesen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2424—39. 26/6. [14/6.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

K. Charitschkow, *Über Polynaphthensäuren.* II. Mitteilung. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1757; C. **1909**. I. 854.) Bei der Oxydation der Naphthafraktion vom $Kp._{753}$ 164—166°. $D.^{15}_{0}$ 0,7800 mit Luft nach bekannter Methode und Reinigung wurden sirupöse, zweibasische *Polynaphthensäuren* von der Zus. $C_{24}H_{34}O_4$ erhalten, die man sich durch Kondensation von drei Molekeln Naphthensäure entstanden zu denken hat; ll. in Bzl., Toluol, A. und CS_2; wl. in Lg. — Das den niedrigsiedenden Fraktionen entsprechende synthetisch hergestellte Heptanaphthen (Dimethylpentamethylen), aus Toluol durch Reduktion mit HJ hergestellt, lieferte bei der Oxydation SS., die wohl *Naphthen-* oder *Polynaphthensäuren* sein müssen. — Ähnlich verlief die Oxydation einer Fraktion des Naphthas von Grosny, Kp. 144 bis 146°, D. 0,7650, die eventuell Trimethyl- und Äthylmethylhexamethylen enthielt, und einer anderen Fraktion vom Kp. 128—129°, einem Octonaphthen entsprechend. — Zum Vergleich wurden aromatische KW-stoffe unter ähnlichen Bedingungen oxydiert, so gab z. B. Cymol *Cuminsäure*, Menthan ein Gemisch von *Naphthen-* und *Polynaphthensäuren*. Betreffs der theoretischen Auseinandersetzungen über die Struktur cyclischer Verbb. muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 345—53. 2/5. Analyt. Lab. d. Naphthafabrik d. Wladikawkaser Eisenbahn.) FRÖHLICH.

W. Kerp und **P. Wöhler**, *Zur Kenntnis der gebundenen schwefligen Säuren.* IV. Abhandlung: *Über die Verbindungen der schwefligen Säure mit dem Citronellal und dem Zimtaldehyd.* (Vgl. hierzu Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **21**. 180. 372; **26**. 231. 269; C. **1904**. II. 57. 59; **1907**. II. 970. 971.) Die Verss. wurden mit den drei von FERD. TIEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 3306) dargestellten Natriumsalzen, dem *citronellalschwefligsauren Natrium*, $C_9H_{17}\cdot CH(OH)\cdot SO_3Na$, dem *citronellalhydrosulfosauren Natrium*, $C_9H_7(HSO_3Na)\cdot COH$, und dem *citronellaldihydrosulfosauren Natrium*, $C_9H_{17}(HSO_3\cdot Na)\cdot CH(OH)\cdot SO_3Na$, ausgeführt, ferner mit dem *zimtaldehydschwefligsauren Natrium*, $C_6H_5\cdot C_2H_2\cdot CH(OH)SO_3Na$, und *zimtaldehyddihydrosulfosauren Natrium*, $C_6H_5CH(SO_3Na)\cdot CH_2\cdot CH(OH)SO_3Na$, schließlich auch mit dem Additionsprod. der SO_2 an Zimtsäure, der *Phenylsulfopropionsäure*, $C_6H_5\cdot CH\cdot(SO_3H)\cdot CH_2\cdot COOH$. Zweck der Unters. war, das Verhalten solcher komplexen Verbb. der SO_2 in wss. Lsg. kennen zu lernen, die sich von ungesättigten Aldehyden ableiten, und festzustellen, ob die an die doppelte Bindung dieser Aldehyde addierte Sulfogruppe in wss. Lsg. in analoger Weise nach Maßgabe des Massenwirkungsgesetzes abgespalten wird, wie das an die Aldehydgruppe angelagerte Bisulfition. Da mit dem V. von ungesättigten Aldehyden in Nahrungs- u. Genußmitteln zu rechnen ist, so ist diese Frage von praktischer Bedeutung.

Die normalen Additionsprodd., das Citronellal- wie das Zimtaldehydschwefligsäureanion zeigen ein von den früher untersuchten Fällen (l. c.) abweichendes Ver-

halten insofern, als es in der wss. Lsg. zur Einstellung eines konstanten Gleichgewichtes des Komplexzerfalles nicht kommt. Vielmehr wird das von dem Komplex nach Maßgabe des Massenwirkungsgesetzes abgespaltene Bisulfition alsbald verbraucht zur Anlagerung an den noch ungespaltenen Anteil des Komplexes und B. des betreffenden Aldehyddihydrosulfosäureanions. Es vollzieht sich demnach in wss. Lsgg. folgende Folgerk.: Primär Zerfall des ursprünglich in Lsg. befindlichen Komplexes in Bisulfition und Aldehyd bis zu einem durch Konzentration u. Temp. der Lsg. bestimmten Gleichgewicht und sekundär Anlagerung des Bisulfitions an den noch unveränderten Anteil des Komplexes; die erste Rk. verläuft im Verhältnis zur zweiten schnell, so daß tatsächlich in jedem Augenblick praktisch Gleichgewicht des Komplexzerfalles anzunehmen ist. Dies gibt die Möglichkeit, die Kinetik beider Rkk. zu messen, was bei der zimtaldehydschwefligen Säure durchgeführt wurde, in dem hier die Gleichgewichtskonstante des Komplexzerfalles und mit deren Hilfe die Geschwindigkeitskonstante der Anlagerungsrk. bestimmt wurden. Letztere befindet sich in guter Übereinstimmung mit dem Wert, der sich für diese Konstante ergibt, wenn man sie direkt bestimmt, indem man die Geschwindigkeit der Anlagerung von Bisulfition an Zimtschwefligsäureion mißt. — Auch beim Citronellal gelang es, die Geschwindigkeit der Anlagerung von Bisulfition an Citronellalschwefligsäureion zu ermitteln. Die Eigenschaft des Citronellals, die hierbei erkannt wurde, O zu aktivieren und als O-Überträger auf H_2SO_3 und z. B. Indigo zu wirken, störte die Messungen erheblich und gestattete nicht, die Komplexzerfallskonstante zu bestimmen. Die *Geschwindigkeitskonstante der Anlagerungsrk. von Bisulfition an Citronellalschwefligsäureion* wurde im Mittel zu 0,260, die der Anlagerungsrk. von Bisulfition *an Zimtaldehydschwefligsäureion* im Mittel zu 0,144 in molaren Konzentrationseinheiten, Zeit in Minuten, gefunden.

Hinsichtlich des maximalen Betrages des Komplexzerfalles reihen sich das Citronellal- u. Zimtaldehydschwefligsäureion zwischen das Benzaldehyd- u. Acetonschwefligsäureion ein, und zwar ist entsprechend dem höheren Mol.-Gew. des Citronellals der Zerfall des zugehörigen Komplexes größer als der des Zimtaldehydkomplexes, wenn auch nicht in sehr erheblichem Maße. Die *Komplexzerfallskonstante des Zimtaldehydschwefligsäureions* beträgt $1{,}02 \cdot 10^{-3}$.

Die Dihydrosulfosäureverbb. des Citronellals und Zimtaldehyds sind in wss. Lsg. unter Abspaltung titrierbarer SO_2 in normaler Weise zerfallen. Der Betrag des Komplexzerfalles ist jedoch außerordentlich gering, eine Tatsache, die höchst bemerkenswert erscheint. Die *Gleichgewichtskonstante des Citronellaldihydrosulfosäureions* ist $= 0{,}8 \cdot 10^{-6}$, die der entsprechenden *Zimtaldehydverb.* $= 4{,}06 \cdot 10^{-6}$, letztere somit der Größenordnung etwa 1000-mal kleiner als die des Zimtaldehydschwefligsäureions. Beide Dihydrosulfosäureverbb. sind hinsichtlich der Größe ihres Komplexzerfalles mit dem Acetaldehydschwefligsäureion zu vergleichen, dessen Gleichgewichtskonstante $= 2{,}4 \cdot 10^{-6}$ ist. Durch die Anlagerung der H_2SO_3 an die doppelte Bindung des Aldehydschwefligsäurekomplexes wird dieser somit erheblich beständiger. Die Aldehydschwefligsäureverbb. gehen in wss. Lsg. spontan in die Dihydrosulfosäureverbb. über; diese sind die stabilen Verbb. zwischen der H_2SO_3 und den ungesättigten Aldehyden. — Die Citronellalhydrosulfosäure zerfällt nicht in wss. Lsg. unter Abspaltung von H_2SO_3, sondern ist beständig. Da sich die entsprechende Zimtaldehydverb. in der zur Unters. erforderlichen Reinheit nicht gewinnen ließ, wurde an ihrer Stelle das phenylsulfopropionsaure Natrium hergestellt; auch hier ergab sich eine große Beständigkeit der Verb., die sogar beim Erwärmen mit H_2SO_4 keine SO_2 abspaltet.

Bezüglich der *pharmakologischen Wirksamkeit* der in Rede stehenden Verbb. würde die citronellal- und zimtaldehydschweflige S. zwischen der benzaldehyd- und acetonschwefligen S. zu stehen kommen; mit der fortschreitenden Anlagerung der

primär abgespaltenen H_2SO_3 an den noch ungespaltenen Anteil des Komplexes werden die Lsgg. stetig an Wirksamkeit verlieren u. schließlich auf den Wert der acetaldehydschwefligen S. sinken. Die Citronellal- und Zimtaldehyddihydrosulfosäuren sind, obwohl sie auf 1 Mol. Aldehyd 2 Mol. H_2SO_3 enthalten, pharmakologisch wie die acetaldehydschweflige S. zu beurteilen, die Citronellalhydrosulfosäure und die Phenylsulfopropionsäure als indifferente Sulfosäuren anzusehen. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **32**. 99—119. Juli. [17/4.] Berlin) PROSKAUER.

W. Kerp und **P. Wöhler**, *Zur Kenntnis der gebundenen, schwefligen Säuren.* V. Abhandlung: *Über Sulfitcelluloseablauge und furfurolschweflige Säure.* Das im vorstehenden Referat mitgeteilte Beobachtungsmaterial über die gebundenen, schwefligen SS. gestattet zu der Frage Stellung zu nehmen, in welchem Zustande die H_2SO_3 in der Sulfitcelluloseablauge enthalten ist. Letztere enthält die H_2SO_3 in freier, d. h. unmittelbar mit Jodlsg. titrierbarer und in gebundener Form; in bezug auf die vorhandene Menge an Gesamt-H_2SO_3 stellt die Ablauge $^1/_{10}$ molare Lsg. von schwefliger S. dar. Die der gesamtschwefligen S. entsprechende Menge Schwefel beträgt $^1/_5$—$^1/_3$ des Gesamtschwefelgehaltes der Ablauge, bildet also so wohl bei der Unschädlichmachung, als auch bei der technischen Verwertung der Ablauge einen nicht zu übersehenden Faktor. Nach ihrem ganzen Verhalten — einerseits durch die zunehmende Abspaltung von unmittelbar mit Jodlsg. titrierbarer SO_2 bei steigender Verdünnung der Ablauge, andererseits durch ihren stufenweisen Zerfall unter Abspaltung von H_2SO_3 bei der fortgesetzten Titration mit Jodlsg. — erweist sich die gebundene H_2SO_3 der Sulfitcelluloseablauge als eine typische aldehydschweflige S. Der durch die Verdünnung der Ablauge ausgelöste Komplexzerfall der gebundenen H_2SO_3 gebraucht bis zur Erreichung des maximalen Betrages eine meßbare Zeit.

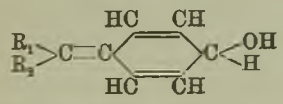
Als organische Komponenten, mit denen die H_2SO_3 in der Sulfitcelluloseablauge verbunden ist, kommen die in der *Ablauge nachgewiesenen Aldehyde — Furfurol, Vanillin* — und *Zuckerarten — Xylose, Mannose, Galaktose, Fructose* — in Betracht. Es ist anzunehmen, daß ein Gemisch der entsprechenden komplexen schwefligen SS. die „gebundene H_2SO_3" der Ablauge darstellt. Die Menge der gesamtschwefligen S. dürfte der Menge der vorhandenen Aldehyde u. Zuckerarten nebst einem Überschuß an freier H_2SO_3 entsprechen. Die Tatsache, daß in jahrelang aufbewahrter Sulfitcelluloseablauge noch H_2SO_3 vorhanden ist, erklärt sich dadurch, daß die S. zum Teil in komplexer Bindung in der Ablauge enthalten ist. In der Ablauge ist auch ein *Stoff* enthalten, der nach Verdünnung derselben als *O-Überträger oxydierend auf H_2SO_3 einwirkt.* Das darin aufgebundene *ligninsulfosaure Calcium* ist nicht als eine einheitliche Substanz, sondern als ein Gemenge anzusehen; die Bindungsform in der der Schwefel in diesem Gemenge vorhanden ist, bedarf noch der Aufklärung.

Der *Komplexzerfall des furfurolschwefligsauren Natriums* vollzieht sich in der wss. Lsg. in typischer Weise. Nach dem Betrage und der Gleichgewichtskonstante des Zerfalls ordnet sich das Salz, gleich den entsprechenden Verbb. des Citronellals und Zimtaldehyds, zwischen das benzaldehyd- u. acetonschwefligsaure Natrium ein. Die Komplexzerfallskonstante beträgt im Mittel aus den für eine $^1/_1$, $^1/_{10}$ und $^1/_{50}$ molare wss. Lsg. des Salzes erhaltenen Werten $0{,}72 \cdot 10^{-3}$. Das Gleichgewicht der Spaltung stellt sich in neutraler Lsg. fast augenblicklich, in saurer Lsg. mit merklicher Verzögerung ein. Die Spaltung selbst ist in der sauren Lsg. beträchtlich größer, als in der neutralen, ein Beweis dafür, daß in der sauren Lsg. neben ihrem Anion die undissoziierte furfurolschweflige S. vorhanden ist, deren Spaltungsbetrag größer als der des Anions ist. Das Furfurol lagert nur an der Aldehydgruppe, nicht aber an den doppelten Bindungen H_2SO_3 an, erweist sich also in dieser Hin-

sicht als ein gesättigter Aldehyd. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **32**. 120—143. Juli. [Mai.] Berlin.) PROSKAUER.

W. M. Bayliss, *Die Eigenschaften von kolloidalen Systemen. I. Der osmotische Druck von Congorot und einiger anderer Farbstoffe.* Obgleich Congorot ein Kolloid in dem Sinne darstellt, daß es nicht durch Pergamentpapier passiert, auch sonstige kolloide Eigenschaften aufweist, läßt sich doch ein osmotischer Druck nachweisen, der einem solchen entsprechen würde, wenn eine echte Lsg. in einzelnen Molekeln vorhanden wäre. Die Lsgg. lassen sich nicht in einzelne Partikeln auflösen. Der theoretische osmotische Druck läßt sich nur erhalten bei völliger Abwesenheit von Elektrolyten. Schon die in destilliertem W. enthaltene CO_2 genügt, um ein merkliches Sinken des osmotischen Druckes herbeizuführen. Die Elektrolyte wirken in der Weise, daß eine Zusammenlagerung von Molekülen zu Partikeln erfolgt. Es ist gleich, ob SS., Alkalien oder Neutralsalze vorliegen. Vf. folgert aus seinen Verss., daß kolloidale Partikeln die kinetische Energie von Molekeln besitzen. Einzelheiten, besonders die benutzte Apparatur, sind im Original einzusehen. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. **81**. 269—86. 8/7. [6/5.] London Univ. College. Physiolog. Lab.) BRAHM.

V. Thomas, *Über einige Derivate des Thiophens.* Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 642; C. **1908**. I. 1784. Nachzutragen ist: *Dimethylthienylcarbinol*, früher als *Verb.* $C_7H_{10}OS$ beschrieben; Krystalle (aus Ä.), gibt mit H_2SO_4 in der Kälte eine bräunlichrote Lsg.; in der Wärme wird diese violett, hierauf schwarz unter Entw. von SO_2-Gas. — *Methylthienylmethylenmethan*, früher als *Verb.* C_7H_8S beschrieben; entsteht zu etwa $^2/_3$ neben $^1/_3$ Dimethylthienylcarbinol; D.^{20} 1,0075. — *Methyläthylthienylcarbinol*, entsteht aus Methyläthylketon u. Thienylmagnesiumjodid im Überschuß gegenüber dem KW-stoff. — *Amylthienylmethylenmethan*, früher als *Verb.* $C_{11}H_{16}S$ beschrieben. D.^{13} 0,9697. — *Dipropylthienylcarbinol*, früher als *Verb.* $C_{11}H_{18}OS$ beschrieben. — *Methylphenylthienylcarbinol*, früher als *Verb.* $C_{12}H_{12}OS$ beschrieben. — *Diphenylthienylcarbinol*, $(C_6H_5)_2C_4H_3SC(OH)$; die Krystalle werden an der Luft und am Licht langsam dunkelrotviolett; die Lsgg. in konz. SS. sind sehr stark gelb gefärbt. Triphenylcarbinol löst sich nach FREY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 2516; C. **95**. II. 966) in H_2SO_4 gelb, Diphenylthienylcarbinol l. sich auch mit gelber Farbe in HCl, HNO_3, H_3PO_4, Ameisensäure und Milchsäure; die Färbung verschwindet bei einer bestimmten Verdünnung und erscheint wieder beim Erhitzen der Fl. Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Caprinsäure geben keine gelbe Färbung damit. Die Lsg. in Essigsäure färbt sich aber gelb durch Zusatz einer geringen Menge H_2SO_4, welche selbst nicht imstande ist, die Färbung hervorzubringen. Der Vf. nimmt an, daß dem gefärbten Prod. ein Isomeres des Carbinols mit Chinolbindung (vgl. vorstehend) zugrunde liegt, und daß die Chinolbindung die Ursache der Färbung ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 730—36. 5/7.) BLOCH.



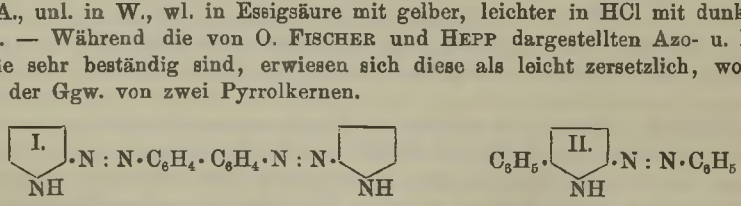
V. Thomas, *Über die Reduktion des Thiophenkerns.* Berichtigung zu Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 182; C. **1909**. I. 1005. Das chemisch reine *Thiophen* wird nach der Methode von SABATIER u. SENDERENS nicht reduziert. Das seinerzeit aufgefundene *Benzol* muß als schon im Thiophen vorhandene Verunreinigung angesehen werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 736. 5/7.) BLOCH.

Eugen Khotinsky, *Darstellung des Pyrrols.* Vf. hat das früher von GOLDSCHMIDT (Ztschr. f. Chem., Neue Folge, III. 280 [1867]) kurz angegebene Verf. zur

Darst. von Pyrrol, nach dem man schleimsaures Ammonium in Ggw. von Glycerin auf 180—200° erhitzt, wodurch die B. des Pyrrols regelmäßiger und die Ausbeute größer wird als bei der trocknen Dest., geprüft und festgestellt, daß beim Erhitzen mit wenig Glycerin die Ausbeute nur unbedeutend vergrößert wird, in stärkerem Maße jedoch, wenn man das schleimsaure Salz gut mit Glycerin durchtränkt u. mit einer Schicht desselben bedeckt. Da abgesehen von der B. des Pyrrols aus der Schleimsäure der Ringschließung eine Abspaltung von Ammoniak vorangeht, das bei der trocknen Dest. größtenteils verloren geht, wird es in Ggw. von Glycerin teilweise gelöst und in bessere Berührung mit der Schleimsäure gebracht. Andererseits fängt bei diesem Verf. die B. des Pyrrols bei etwas niedriger Temp. (schon bei 170°) an, wodurch scheinbar die Amidierung, die B. von Carbopyrrolamid, verhindert wird. — Die besten Resultate erhielt Vf., indem er 50 g schleimsaures Salz mit 200 g Glycerin im NH_3-Strome erhitzte, bis die Temp. auf 270° gestiegen war u. aus dem Rk.-Prod. das Pyrrol durch Dest. isolierte; Ausbeute 6,7 g = ca. 41,6% der Theorie; während bei der trocknen Dest. nur ca. 2—3 g Pyrrol und daneben noch Carbopyrrolamid erhalten wurden. — In allen diesen Rkk. bilden sich größere Mengen harziger Zersetzungsprodd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2506—7. 10/7. [16/6.] Genf. Univ.-Lab.) BUSCH.

Eugen Khotinsky und **Max Soloweitschik**, *Über einige Azopyrrole und deren Reduktion.* In der Hoffnung, zu C-Aminoderivaten der Pyrrolreihe zu gelangen, haben Vff. die Reduktion der Azopyrrole unternommen und eine Reihe solcher Azoderivate dargestellt, die bei der Spaltung ein Gemisch leicht trennbarer Aminokörper bilden sollten. Zu diesem Zwecke unternahmen Vff. die Kuppelung des N-Phenyl- und α-Phenylpyrrols einerseits und der Sulfanilsäure, des Benzidins und Tolidins andererseits; zugleich untersuchten sie die Kuppelungsprodd. des Pyrrols mit diazotiertem Benzidin und Tolidin und erhielten so eine Reihe neuer Disazoderivate der Pyrrolreihe mit zwei Pyrrolkernen. Bei der in verschiedener Weise ausgeführten Reduktion wurden die gesuchten Amine zwar nicht isoliert, ihre B. aber mit Sicherheit konstatiert.

Biphenyl-4,4'-disazo-α-pyrrol, $C_{20}H_{16}N_6$ (I.), B. durch Zugeben einer mit konz. Natriumnitritlsg. diazotierten Lsg. von salzsaurem Benzidin in W. + HCl, allmählich unter stetiger Abkühlung auf 0°, zu einer Lsg. von Pyrrol und Natriumacetat in A. + W.; eine Erhöhung der Temp. um einige Grad hat eine teilweise Zers. zur Folge; brauner Nd., l. in Ä., wl. in A., unl. in W.; ist unbeständig und bildet z. B. beim Erwärmen mit A. sehr leicht eine braune, klebrige M.; aus A. + viel k. W. gereinigt, hat die Substanz eine hellere Farbe; zers. sich beim Erwärmen, ohne zu schmelzen. — *3,3'-Dimethylbiphenyl-4,4'-disazo-α-pyrrol*, $C_{22}H_{20}N_6$, B. ebenso, aber unter —6°, da der Körper noch leichter zersetzlich ist und sich schon bei 0° mit einer harzigen Haut bedeckt; hellbraun, aus A. + W., F. 160—165° (Zers.); l. in A., unl. in W., wl. in Essigsäure mit gelber, leichter in HCl mit dunkelroter Farbe. — Während die von O. FISCHER und HEPP dargestellten Azo- u. Disazopyrrole sehr beständig sind, erwiesen sich diese als leicht zersetzlich, wohl eine Folge der Ggw. von zwei Pyrrolkernen.



α-Phenylpyrrol-α'-azobenzol, $C_{16}H_{13}N_3$ (II.); da es sehr beständig ist, kann die Kuppelung bei 4° ausgeführt werden; braungelbliche Substanz, F. 112°, ll. in A., Ä., unl. in W. Zeigt seinen N-substituierten Isomeren sehr analoge Eigenschaften, ist aber, da weniger basisch, in seinem Verhalten gegen SS. von diesen sehr ver-

schieden. — *α-Phenylpyrrol-α'-azobenzol-p-sulfosaures Natrium*, $C_{16}H_{12}N_3SO_3Na$ + H_2O, B. aus Diazobenzol-p-sulfosäure in der berechneten Menge k. NaOH, Zusatz von Eg. u. Zugabe von α-Phenylpyrrol in A.; durch Aussalzen mit NaCl entsteht ein brauner Nd., an der Oberfläche wohl infolge teilweiser Zers. grau; aus konz. Natriumcarbonatlsg. gereinigt, verkohlt, ohne zu schm., oberhalb 260°; l. in W. u. A. mit gelber, in Essigsäure mit roter Farbe. — *Biphenyl-4,4'-disazo-α,α'-phenylpyrrol*, $C_{32}H_{24}N_6$, dunkelrot, unl. in W., wl. in A., Ä., unl. in Essigsäure u. verd. HCl; weniger beständig als die übrigen Azoderivate des α-Phenylpyrrols; überdeckt sich an der Luft mit einem glänzenden schwarzen Anflug; verkohlt, ohne zu schm. — *Biphenyl-4,4'-disazo-α,N-phenylpyrrol*, $C_{32}H_{24}N_6$, ziegelrot, F. 178°; unl. in W., wl. in A., Ä., l. in Bzl., Chlf., ll. in Essigsäure. — *3,3'-Dimethylbiphenyl-4,4'-disazo-α,N-phenylpyrrol*, $C_{34}H_{28}N_6$, dunkelrot, unl. in W., wl. in A., Ä., l. in Essigsäure, Chlf.; verharzt in letzteren beiden beim Erwärmen; verkohlt, ohne zu schm., oberhalb 115°. — *N-Phenylpyrrol-α-azobenzol-p-sulfosaures Natrium*, $C_{16}H_{12}N_3 \cdot SO_3Na$, B. aus N-Phenylpyrrol in Eg. + Diazobenzol-p-sulfosäure in der berechn. Menge NaOH und Abscheidung des Azoderivats aus der sauren Lsg. mit Soda; braungoldne Krystalle, aus konz. Sodalsg., verkohlen bei 275—285°, ohne zu schm.; l. in W., A. mit gelber, in Essigsäure mit roter Farbe; ist rein sehr beständig, zers. sich bald in Ggw. von Spuren einer S. — In allen beschriebenen Azokörpern nahmen Vff. für die Azogruppe die Stellung α an, da diese durch FISCHER u. HEPP und PLANCHER u. SONCINI (Gaz. chim. ital. **32**. II. 447; C. **1903**. I. 839) für eine Reihe Azopyrrole bewiesen wurde.

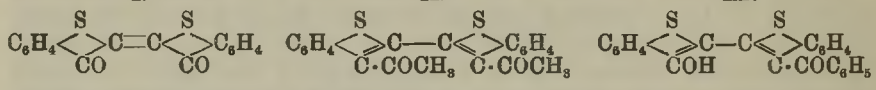
Für die Reduktionsverss. erwiesen sich die Diazopyrrole mit zwei Pyrrolkernen infolge ihrer Unbeständigkeit als wenig geeignet; die meisten Reduktionsverss. unternahmen Vff. mit dem N-phenylpyrrol-α-azobenzol-p-sulfosaurem Natrium. — Bei der Reduktion desselben in W. mit Zinnchlorür in A. und HCl konnte aus dem Filtrat der konz., entfärbten Lsg. mit NaOH ein grauer, amorpher Nd. gefällt werden, der einen basischen Geruch besaß, sll. in HCl, unl. in Ä. war, an der Luft augenblicklich verharzte und das Aminophenylpyrrol sein sollte; doch ergab die Analyse des daraus erhaltenen krystallinischen, aber unbeständigen Chloroplatinats einen zu hohen Prozentsatz für Pt. — Bei der Reduktion durch Versetzen mit einem Überschuß von konz. Natriumhydrosulfitlsg. bei 80°, wobei auch Entfärbung eintrat, konnte bei der Dest. der Reaktionsflüssigkeit nach Zugabe von etwas Soda, um die schweflige S. zu neutralisieren, mit Wasserdampf im Destillat Anilin und Ammoniak (oder aliphatische Amine) nachgewiesen werden, die als Zersetzungsprodd. des gebildeten Aminopyrrols betrachtet werden müssen. Dadurch erklärt sich auch der bei der Analyse obigen Chloroplatinats gefundene zu hohe Prozentsatz des Pt, da, falls die Zers. des Amins auch dort ebenso verlief, das Aminopyrrol durch kohlenstoffärmere Amine verunreinigt war. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2508—15. 10/7. [16/6.] Genf. Organ.-chem. Lab. d. Univ.) BUSCH.

E. Voisenet, *Kondensation des α-Methylindols mit Formaldehyd.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1198; C. **1906**. I. 90.) α-Methylindol reagiert mit wss. Formaldehydlsg. mit oder ohne Zusatz eines Lösungsmittels, bezw. mit gasförmigem Formaldehyd in Ggw. von A. oder Bzl. sofort unter B. von *Methanaldimethylketol*: $HCHO + 2C_9H_9N = C_{19}H_{18}N_2 + H_2O$. Weiße, sich am Licht und an der Luft allmählich rot färbende Prismen aus Aceton, lange, rautenförmige Nadeln aus A oder Ä., bräunen sich bei 200°, erweichen bei 230° und sind bei 240° völlig geschmolzen, unl. in W. und PAe., wl. in A., Ä., Chlf., Bzl., ll. in Aceton. Die Acetonlsg. scheidet auf Zusatz von viel W. die Verb. unverändert in krystallinischer Form wieder ab. Das Methanaldimethylketol löst sich in konz. HCl u. Eg. langsam in der Kälte, leichter in der Hitze; die mehr oder weniger rot gefärbten Lsgg.

scheiden auf Zusatz von W. amorphe Flocken ab. Salze des Methanaldimethylketols ließen sich nicht gewinnen. Durch konz. HCl wird das Methanaldimethylketol in Methylindol und *Methanalmethylketol*, eine Verb., welche auch direkt aus den Komponenten in Ggw. von überschüssiger HCl entsteht, gespalten. Die salzsaure Lsg. des Methanaldimethylketols färbt einen Fichtenspan intensiv rot und erzeugt mit $PtCl_4$ und $AuCl_3$ krystallinische, anfangs dunkelgraue, später rotviolett werdende, unbeständige Ndd. Durch Oxydationsmittel wird das Methanaldimethylketol leicht unter Rotfärbung angegriffen. Versetzt man eine Lsg. von 2 g Methanaldimethylketol in Aceton mit einer alkoh. Lsg. von 1 g Chloranil u. einigen Tropfen HCl, dampft die Fl. zur Trockne und wäscht den Rückstand mehrfach mit h. Ä., so erhält man das *Methanaldimethylrosindol*, rötlichbraunes Pulver, unl. in W., SS., Alkalien, Ä., Chlf., PAe., Bzl., l. in A. und Aceton mit fuchsinroter Farbe, die durch fixe Alkalien, NH_3 und Reduktionsmittel zerstört wird. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 736—42. 5/7.) DÜSTERBEHN.

Béchamp, *Über einige Derivate des Thioindigos.* Der Vf. untersuchte die *Einw. von Organomagnesiumverbb. auf Thioindigo* (I.) (vgl. SACHS, KANTOROWICZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1565; C. **1909**. I. 1934). Er reagiert lebhaft damit, und bei der Zers. des Prod. mit W. bildet sich ein weißer Körper, der rasch rot wird, wobei er in Thioindigo zurückverwandelt wird. Zers. man das Reaktionsprod. nicht durch W., sondern durch Acetyl- oder Benzoylchlorid, so erhält man stabile Prodd., die aber, gleichviel ob man von Methyl-, Äthyl- oder Phenylmagnesiumbromid ausgeht, identisch sind. Die gleichen Prodd. entstehen, wenn man Thioindigo reduziert und das Reduktionsprodukt acetyliert oder benzoyliert. Zur Darst. der *Acetyl-* (II.) u. *Benzoylverb.* (III.) aus dem Thioindigo bringt man $^1/_{10}$ Mol.

I. II. III.



trockenen, fein gepulverten Thioindigo in eine konz. äth. Lsg. von $^6/_{10}$ Mol. Methyl-, Äthyl- oder Phenylmagnesiumbromid, gibt dann eine sehr verd. äth. Lsg. von $^6/_{10}$ Mol. Acetyl- oder Benzoylchlorid zu und krystallisiert aus Xylol um; Ausbeute 50% bei der Benzoylverb., 1% bei der Acetylverb. Oder man bringt in einen Kolben 10 g Thioindigo, 150 g Essigsäure, 5 g Zinn, erhitzt zum Sieden, fügt nach und nach 10 g konz. HCl zu, gießt in W., trocknet das weiße Prod. im Vakuum, fügt überschüssiges Essigsäureanhydrid zu oder Benzoylchlorid u. Pyridin. Die Acetylverb. krystallisiert aus Essigsäureanhydrid, die Benzoylverb. aus Xylol. Oder man läßt 10 g Thioindigo mit 150 g Essigsäureanhydrid sieden, gibt 2 g Zinkstaub u. 5 ccm Eg. zu, kühlt später ab und erhält die Acetylverb. aus Xylol rein. — Die *Acetylverb.* bildet feine, weiße Nadeln; F. 248° (unter Zers.); sie verändert sich im reinen Zustand an der Luft nicht. Die *Benzoylverb.* bildet weiße, feine Nadeln; F. 225° unter Zers., oxydiert sich leicht an der Luft, auch in reinem Zustand. Bei der Verseifung geben beide Verbb. nicht den entsprechenden Glykol, sondern unter gleichzeitiger Oxydation Thioindigo. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1677—79. [21/6.*].) BLOCH.

A. Wahl, *Die sich vom Phenylisoxazolon ableitenden indigoiden Farbstoffe.* (Ann. Chim. et Phys. [8] **17**. 364—71. Juli. — C. **1909**. I. 1097.) DÜSTERBEHN.

W. Gößling, *Alkaloidchemie.* Bericht über Fortschritte im Jahre 1908. (Chem.-Ztg. **33**. 817—18. 31/7. 825—26. 3/8. 834—36. 5/8. 842—44. 7/8. 852—53. 10/8.) BUSCH.

Hermann Leuchs und **Wilhelm Schneider**, *Reaktionen der Strychninonsäure und eine Spaltung des Strychninmoleküls (IV. Mitteilung über Strychnosalkaloide).* (III. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42.** 770; C. **1909.** I. 1099.) Die Verss. der Vff. haben ergeben, daß die Strychninonsäure die gleichen Rkk. zeigt wie die Brucinonsäure (vgl. l. c. und den experimentellen Teil); da sie sich durch Reduktion in eine S. mit einem alkoh. Hydroxyl, die Strychninolsäure, überführen läßt, kann ihre Formel aufgelöst werden in $C_{17}H_{18}(:N\cdot CO)(:N)(CO_2H)_2(CO)$. Die Strychninolsäure wird analog der Brucinolsäure durch sehr verd. Alkali nach der Gleichung:

$$C_{21}H_{22}O_6N_2 + H_2O = C_2H_4O_3 + C_{19}H_{18}O_3N_2 + H_2O$$

in Glykolsäure u. ein neutrales Prod., Strychninolon, gespalten. — Da die Strychninonsäure schon asymm. C enthält, und nicht anzunehmen ist, daß die mit der Ketongruppe verbundenen Reste gleiche Struktur besitzen, so ist die Möglichkeit gegeben, daß bei ihrer Umwandlung in die sekundäre Alkoholgruppe zwei isomere, aber nicht enantiomorphe Verbb. entstehen, da sich dabei ein neues asymm. C-Atom bilden muß. Doch konnten keine Andeutungen dafür gefunden werden, daß die Strychninolsäure und das Strychninolon Isomere beigemischt enthielten. Es scheint also, daß hier, wo noch die Einflüsse ringförmiger Systeme wirksam sind, die B. des zweiten Isomeren völlig zurückgedrängt wird.

Strychninonsäuremonoäthylester, $C_{23}H_{24}O_6N_2$, B. mittels $3^1/_2$%ig. alkoh. HCl; farblose Prismen, aus h. A. (darin zll.), F. 205—206° (korr. 209—210°) ohne Zers.; ll. in Aceton, Chlf., Eg., zwl. in h. W., unl. in k. Alkali. — *Semicarbazon der Strychninonsäure*, $C_{22}H_{25}N_3O_6$, B. durch 4-stdg. Kochen der S. in A. am Rückfluß mit Semicarbazid; feine Nadeln, aus h. W., F. 250—251° (korr. 256—257°); l. in ca. 140 Tln. h. W., wl. in k., zll. in A. und Methylalkohol, ll. in Eg.; kaum l. in sonstigen Mitteln; ll. in Soda und Lauge, wird durch SS. daraus gefällt. — *Oxim der Strychninonsäure*, $C_{21}H_{21}O_6N_3 + H_2O$; gibt das Krystallwasser erst bei 135° im Vakuum über P_2O_5 ab; rechtwinklige Prismen oder Säulen, aus W., sintert, färbt sich allmählich dunkel und schm. unter Zers. bei 268—271°; unl. oder wl. in den meisten organischen Mitteln; ll. in Eg., w. Aceton, k. A., scheidet sich aber bald in einer schwerer l. Form, schmale Prismen, wieder ab; $\alpha_D^{20} = +119°$ (0,1994 g des wasserhaltigen Oxims in der berechneten Menge $^1/_{10}$-n. Lauge).

Strychninolsäure, $C_{21}H_{22}O_6N_2$, B. wie die Brucinolsäure (l. c.); lange, prismatische, vorn zugespitzte Säulen, aus h. W., $+ 3H_2O$, daß sie bei 105° verliert; F. 238°; kaum l. in Ä., Bzl., zll. in A., Aceton, Essigester, ll. in Eg.; in Chlf. u. Essigester in der Kälte zuerst ll., geht sie bald in eine schwerer l. Form über. Durch die Reduktion der Strychninonsäure ist das Molekül nicht schwächer sauer geworden, was dafür spricht, daß nicht das N-Atom H angelagert hat u. daß die Acetylverb. ein O-Derivat ist. — *Acetylstrychninolsäure*, $C_{23}H_{24}O_6N_2$, B. durch Erhitzen der S. in Eg. mit Acetylchlorid am Rückfluß und Eindampfen im Vakuum, lange Nadeln oder vier- oder sechsseitige, anscheinend rhombische Blättchen, aus h. 50%ig. Essigsäure, F. gegen 274° (korr. 281°) unter Zers.; zl. in h. Chlf., wl. in A., swl. in W., zll. in h. Eg.; sofort l. in Soda. — Bei der Einw. von verd. NaOH auf die Strychninolsäure, die ebenso wie bei der Brucinolsäure verlief, wurde *Glykolsäure* zu 64% der berechneten Menge und das neutrale Spaltungsprod. *Strychninolon*, $C_{19}H_{18}O_3N_2$, in fast quantitativer Ausbeute isoliert neben geringen Mengen eines zweiten neutralen Prod. und etwas Dihydrostrychninonsäure, die wohl aus dem nicht völlig gereinigten Ausgangsprod. stammten; das Strychninolon bildet farblose, sechsseitige Blättchen, aus W., glänzende, prismatische Säulen mit dachförmigen Enden, aus 30 Tln. absol. A., F. 228—231° (korr. 236°), nachdem sie einige Grade vorher gesintert ist; swl. in Lg., Ä., zl. in Bzl., Aceton, Essigester, sll. in Chlf., ll. in Eg.; l. in 400 Tln. h. W.; $\alpha_D^{20} = -112,4°$ (in Eg. $p = 2,66°$). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2494—99. 10/7. [17/6.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

T. Brailsford Robertson, *Die Brechungsindices von Caseinatlösungen und die Säure- und Alkaliäquivalente des Caseins.* Vf. folgert aus seinen Unterss., daß der Unterschied der *Brechungsindices* zweier *Caseinatlsgg.*, die sich nur durch ihren Caseingehalt unterscheiden, dem Unterschied im Prozentgehalt an gel. Casein proportional ist und durch die Gleichung: $n - n_1 = a \times c$ ausgedrückt werden kann. n ist der beobachtete Brechungsindex der Lsg., c der Caseingehalt derselben in Prozenten, n_1 und a sind Konstanten. Mit Hilfe dieser Gleichung läßt sich die Caseinkonzentration einer Lsg. ziemlich genau bestimmen. Die Abweichungen betragen 2%. Die Änderung des Brechungsindex einer Lsg. einer Base, die mit einer bestimmten Menge Casein zusammengebracht wird, ist unabhängig von der Konzentration der Base. Beträgt das Volumen 100 ccm und die Menge des Caseins 1,0, so ändert sich der Brechungsindex um 0,00152. Diese Änderung ist für ein bestimmtes Volumen und eine bestimmte Menge Casein sowohl bei Ggw. von HCl- oder Basenlsgg. gleich. Die Änderung des Brechungsindex, die durch Zusatz von Casein zu einem bestimmten Volumen einer Alkalilsg. hervorgebracht wird, ist zwischen 20 und 40° konstant. Bei der Best. des *Salzsäureäquivalents von Casein*, d. h. derjenigen Säuremenge, die nötig ist, um 1,0 g Casein aufzulösen, konnte Vf. für Lsgg., die 1,25% Casein enthielten, feststellen, daß 1 g Casein ungefähr 32×10^{-5} Grammäquivalentmolekeln HCl benötigt. Casein löst sich in alkal. Lsgg. erst rasch, dann langsamer, und von dem Moment an, wenn die Lsg. gegen Lackmus neutral reagiert, lösen sich weitere Mengen äußerst schwer. Bei der Best. des NaOH-Äquivalents in 2%ig. Caseinlsgg. fand Vf., daß 1,0 g Casein zur Sättigung der Base $11{,}4 \times 10^{-5}$ Grammäquivalentmolekeln NaOH benötigt. Das Lithiumäquivalent entspricht dem NaOH-Äquivalent. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Journ. of Physical Chem. **13**. 469—89. Juni. California Univ. RUDOLPH SPRECKELs Physiolog. Lab.) BRAHM.

D. Lawrow, *Zur Kenntnis der Koagulosen. 4. Mitteilung.* Vf. prüfte, ob bei der künstlichen peptischen Verdauung des Caseins der Kuhmilch auch koagulosogene Substanzen von den früher beschriebenen zwei Typen (vgl. 3. Mitteilung Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 343; C. **1908**. II. 805) sich nachweisen lassen, ferner ob es möglich ist, die durch Phosphorwolframsäure mehr oder minder leicht fällbaren koagulosogenen Verdauungsprodd. von solchen Verdauungsprodd. vom Typus der Albumosen zu trennen, die Koaalbumosen mit verhältnismäßig niedrigem N-Gehalt liefern. Die Unters. führte zu folgenden Ergebnissen. Bei der peptischen Verdauung des Caseins wurde eine Reihe koagulosogener Substanzen erhalten, die man in zwei Hauptgruppen teilen kann: 1. Koagulosogene Substanzen vom Typus der Albumosen, resp. albumoseähnlicher Substanzen, und 2. koagulosogene Substanzen vom Typus der Polypeptide, die fast gar keine Basen enthalten. Aus den angegebenen Substanzen gingen Koaalbumosen und Koapeptide hervor. Die koagulosogenen Substanzen der einen wie der anderen Gruppe weisen in den Grenzen einer und derselben Gruppe eine bedeutende Mannigfaltigkeit auf, wie z. B. hinsichtlich des N-Gehaltes. Die Frage nach der chemischen Individualität dieser Koagulosen steht noch vollkommen offen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 520—32. 9/7. [11/6.] Jurjew. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

L. Michaelis, *Die elektrische Ladung des Serumalbumins und der Fermente.* Entgegen der Behauptung, daß das Eiweiß in elektrolytfreier Lsg. im elektrischen Strom nicht wandert, zeigen die Verss. des Vfs., daß bei peinlichster Vermeidung der Entstehung saurer u. alkal. Rk. an den Polen (über die Versuchsanordnung vgl. auch Biochem. Ztschr. **16**. 81; C. **1909**. I. 1173) das Eiweiß (lange dialysiertes Pferdeserumalbumin) stets eindeutig anodisch wandert. Wird die Fl. nur mit $^1/_{10000}$ Vol. Essig-

säure versetzt, so wandert es einsinnig kathodisch; demnach ist das Eiweiß bei einem Aciditätsgrad um ca. 10^{-6} $H^{\cdot}$ isoelektrisch. Bei der isoelektrischen Rk. besteht aber nicht ein Stillstand des Eiweißes, sondern eine beiderseitige Wanderung; es fehlt also nicht die Ladung des Eiweißes, sondern es sind gleich viele positive wie negative Teilchen vorhanden. Ist K_a [undissoziiertes Albumin] = [H·] [Alb.'] und K_b [undissoziiertes Albumin] = [OH'] [Alb.·], so ist bei isoelektrischer Rk. $\frac{K_a}{K_b} = \frac{[H^{\cdot}]}{[OH']}$. Die rechte Seite der Gleichung, die „Acidität", ist aus dem Vers. bekannt, daher auch $\frac{K_a}{K_b}$, die „relative Acidität". Werte für die relative Acidität für einige Elektrolyte sind in erster Annäherung: Malzamylase 10^0, Serumalbumin 10^2—10^3, Trypsin 10^5—10^8(?), Pepsin 10^{10}, Hefeinvertase ∞. (Biochem. Ztschr. **19.** 181—85. 12/7. [19/6.] Berlin. Biochem. Lab. des städt. Krankenh. am Urban.)

RONA.

P. A. Levene und **W. A. Jacobs**, *Über die Pentose in den Nucleinsäuren.* Die Nucleinsäuren, in denen eine Pentose vorkommt, sind die *Guanylsäuren* (aus *Leber* und *Pankreas*), die *Hefenucleinsäure* und die *Inosinsäure.* Von der Inosinsäurepentose ist festgestellt, daß sie keine Xylose, Lyxose oder Arabinose ist, doch scheint der Zucker zur Arabinosegruppe zu gehören. Die Vff. schlagen für ihn den provisorischen Namen „*Carnose*" vor. — Die Pentosen der anderen Nucleinsäuren verhalten sich in mancher Beziehung wie Carnose. Das Osazon der Pentose aus Leberguanylsäure hat ein anderes Drehungsvermögen als das der Xylose; die Pentose selbst zeigt die Drehung der Carnose. Auch aus der Pankreasguanylsäure gelang es, einen linksdrehenden Zucker zu erhalten, welcher ein Phenylosazon mit den Eigenschaften des Carnosazons lieferte. Ebenso lieferte die Hefenucleinsäure ein dem Carnosazon in der Drehung entsprechendes Phenylosazon.

Experimenteller Teil. Zur Darst. des *Phenylhydrazons der Inosinsäurepentose* läßt man eine Lsg. von 0,4 g des Zuckers in wenig A. mit 0,27 g Phenylhydrazin bei 35° 24 Stdn. stehen. Lange, seidenartige Nadeln (aus A.), F. bei raschem Erhitzen 124—127°; in W. beim Erwärmen gut l., ll. in h., wl. in k. A., Aceton, Essigester, unl. in Ä. und PAe. $[\alpha]_D^{20} = +4{,}53°$ (0,1507 g Substanz in 3,7897 g alkoh. Lsg. dreht im 0,5 dm-Rohr 0,09° rechts). — Das *p-Bromphenylhydrazon* wird wie das Phenylhydrazon dargestellt. Farblose, seidenartige Nadeln (aus A.-Ä. oder wenig absol. A.), sintert bei raschem Erhitzen gegen 168°, F. 172—173° (korr.) unter langsamer Zers. Kaum l. in k., ll. in h. W. und A. Gegen andere Lösungsmittel verhält es sich wie das Phenylhydrazon. $[\alpha]_D^{20} = -5{,}69°$ (0,2025 g Substanz in 4,428 g alkoh. Lsg. drehen im 0,5 dm-Rohr 0,13° l.). — Hydrolyse der *Leberguanylsäure*: Man läßt 2 g der S. mit 100 ccm 4%ig. H_2SO_4 über Nacht stehen und erhitzt dann am Rückfluß 4 Stdn., wobei die Drehung nach links umschlägt; dann entfernt man die Purinbasen mittels Ag_2SO_4, dampft das von Ag und H_2SO_4 befreite Filtrat unter vermindertem Druck ein, extrahiert den Rückstand mit h., 98%ig. A., dampft den A. ab und löst den Rückstand in 25 ccm W. Die Reduktionskraft gegen FEHLINGsche Lsg. entspricht dann einem Pentosegehalt von ca. 0,075 g, die Drehung im 2 dm-Rohr ist —0,12°, entsprechend der einer Carnoselsg. von gleicher Konzentration. Das *Phenylosazon* hat F. 163° (aus Pyridin-W.); 0,05 g in 5 ccm Pyridin-A. drehen im 0,5 dm-Rohr —1,23°.

Pankreasguanylsäure wird durch 8-stdg. Kochen von 1 g mit 100 ccm 2%ig. H_2SO_4 am Rückfluß hydrolysiert. Die linksdrehend gewordene Lsg. liefert nach dem Entfernen der Purinbasen 13 ccm einer Lsg., die —0,25° dreht und aus der sich ein *Phenylosazon* vom F. 163° darstellen läßt. 0,05 g in 5 ccm Pyridin-A. drehen im 0,5 dm-Rohr —0,23°. — 80 g der käuflichen *Hefenucleinsäure* kocht man mit 1 l 2%ig. H_2SO_4 4 Stdn. am Rückfluß, entfernt Purine, dann Ag u. H_2SO_4 u.

dampft das Filtrat auf 220 ccm ein. Ausbeute an Zucker ca. 7,5 g. 80 g der Lsg. erhitzt man mit einer Lsg. von 10 g Phenylhydrazin in Eg. auf dem Wasserbad. Das *Osazon*, $C_{17}H_{20}O_3N_4$, hat F. 162° (aus wenig pyridinhaltigem W.). 0,2 g Substanz in 6 ccm A. + 4 g Pyridin drehen im 0,5 dm-Rohr —0,42°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2102—6. 12/6. [14/4.] New York. ROCKEFELLER-Inst. f. Medical Research.) HÖHN.

Physiologische Chemie.

M. Siegfried, *Physiologische Chemie.* Bericht über Fortschritte im Jahre 1908. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 1635—38. 13/8. [27/5.].) BUSCH.

Jaroslav Peklo, *Vorkommen von Stärke in der Zuckerrübenwurzel.* (Vgl. Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **33**. 438; C. **1909**. I. 1587.) Beobachtungen über B. von Stärke an von Verletzungen herrührenden Wundflächen der Zuckerrübe und Unterss. stärkehaltiger Rüben von hohem Zuckergehalt scheinen darauf hinzudeuten, daß mit steigendem Zuckergehalt die Tendenz zur Stärkebildung wächst. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zuckerind. u. Landw. **38**. 151—58.) MEISENHEIMER.

J. Bougault und **L. Bourdier**, *Über die Juniperin- und Sabininsäure, erhalten durch Verseifung der Estolide der Coniferenwachse.* (Forts. von S. 458.) Zur Darst. der beiden SS. geht man von den bei etwa 80° schm. Anteilen des Wachses von Juniperus Sabina aus, kocht diese 4—5 Stdn. mit überschüssiger alkoh. Natronlauge am Rückflußkühler, entfernt den A. durch Dest., löst den Rückstand in h. W. und fällt die SS. durch verd. HCl aus. 5 g dieses Säuregemisches löst man in 300 g sd. W. unter Zusatz von 2—3 g Na_2CO_3 und 12 g NaCl, gel. in 50—60 ccm W., filtriert den beim Erkalten sich abscheidenden, krümeligen Nd. ab und wäscht ihn mit 4%ig. NaCl-Lsg. aus. Der Nd. besteht in der Hauptsache aus dem Na-Salz der Juniperinsäure, während das Na-Salz der Sabininsäure sich in der Mutterlauge befindet. Die auf übliche Weise aus dem Na-Salz in Freiheit gesetzte *Juniperinsäure*, $C_{16}H_{32}O_3 = C_{15}H_{30}(OH)\cdot COOH$, krystallisiert aus Bzl. + Ä.; F. 95°, verliert beim längeren Erhitzen auf sd. Wasserbade ca. 1 Mol. W. infolge innerer Esterifizierung, unl. in k. W., swl. (weniger als 0,2%) in sd. W., l. in Aceton zu 2—2,5%, ll. in A., zl. in h., wl. in k. Ä. und Bzl. Sämtliche Salze, selbst die Alkalisalze der Juniperinsäure sind unl. in W.; in 90%ig. A. sind die Alkalisalze leichter l., das K- u. NH_4-Salz z. B. in ca. 80 Tln. — *Acetylderivat*, $C_{15}H_{30}(OCOCH_3)\cdot COOH$, durch Acetylierung der Juniperinsäure mittels Essigsäureanhydrid in Ggw. von Pyridin, besser noch mittels Eg. unter Zusatz von etwas HCl, Blättchen aus 60%ig. A., F. 63°, löslicher in Ä. und Bzl. als die freie S.

Die *Sabininsäure*, $C_{12}H_{24}O_3 = C_{11}H_{23}(OH)\cdot COOH$, erhalten durch Ansäuern der Juniperinmutterlauge, krystallisiert gut aus Bzl.; F. 84°, ist ebenso wie ihre Salze im allgemeinen weit leichter l., als die korrespondierenden Verbb. der Juniperinsäure. In A. ist die Sabininsäure ll., in Aceton von 20° zu etwa 10%, in k. Bzl. dagegen swl., in h. Bzl. zl. Das Na-Salz ist zl. in reinem W., l. in 4%ig. NaCl-Lsg., unl. dagegen in starker NaCl-Lsg. Die wss. Lsg. des K-Salzes 1 : 30 gibt mit $CaCl_2$ einen nicht filtrierbaren Nd., mit $MgSO_4$ langsam eine krystallinische Fällung, mit $CaSO_4$ einen gelatinösen Nd., mit $AgNO_3$, $BaCl_2$ und Bleiacetat weiße, amorphe Ndd. — *Acetylderivat*, $C_{11}H_{22}(OCOCH_3)\cdot COOH$, durch Acetylierung der S. mittels Eg. unter Zusatz von etwas HCl, F. 43°, ll. in Ä., Bzl. und A. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **30**. 10—16. 1/7.) DÜSTERBEHN.

L. Rosenthaler, *Über katalysierende Emulsinbestandteile.* Frühere Befunde zeigen (vgl. Biochem. Ztschr. **14.** 238; **17.** 257; C. **1909.** I. 375. 1994), daß die katalysierende Substanz in *Emulsin* mindestens nicht ausschließlich enzymatisch sein konnte. Um die chemische Beschaffenheit des nicht enzymatischen Katalysators zu ermitteln, wurde eine wss. Emulsinlsg. zur Abscheidung der Eiweißsubstanzen erhitzt, das Filtrat mit Bleiacetat gefällt, die noch vorhandenen Abbauprodd. der Eiweißkörper mit Mercuriacetat gefällt. Die katalytisch wirksame Substanz geht ins Filtrat über, das von anorganischen Bestandteilen Mg, Ca, K enthält. Die nähere Unters. ergibt folgendes. Da Säurezusatz die Benzaldehyd-Blausäurerk. verzögert, so erfolgt die Addition von HCN als Ion. Alle Körper, die eine Vermehrung der CN-Ionenkonzentration herbeiführen, ohne die H'-Konzentration allzu sehr herabzudrücken, werden also die Addition der CNH beschleunigen; dazu sind Verbb. der Alkalien und Erdalkalien mit schwachen SS. u. kaustische Alkalien in geringer Konzentration geeignet. Es darf für die durch Emulsin erfolgende Beschleunigung der Blausäureaddition geschlossen werden, daß sie zum überwiegenden Teil durch Verbb. des Mg, Ca, K erfolgt, die als Cyanionenbildner zu wirken imstande sind. Für diese Annahme sprechen auch die mitgeteilten Verss. — Ein direkter Zusammenhang der anorganischen „Cyanionenbildner" mit der durch Emulsin hervorgerufenen asymm. Synthese besteht jedoch nicht. Der Zusatz von Magnesiumacetat bewirkt keine optische Aktivität des Nitrils. (Biochem. Ztschr. **19.** 186—90. 12/7. [8/6.] Straßburg i. E. Pharmazeut. Inst. d. Univ.) RONA.

J. Grüß, *Capillaranalyse einiger Enzyme.* II. Im Anschluß an frühere Unterss. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **26a.** 627—30; C. **1909.** I. 558) konnte Vf. mit Hilfe der *Capillaranalyse* im Zellsaft von *Pteris aquilina* eine *Cytokoagulase* nachweisen. Die günstigste Temp. für die Cytokoagulasewrkg. wurde bei 28—30° gefunden. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **27.** 313—19. 29/7. [18/6.].) BRAHM.

L. Guignard, *Einfluß der Anästhesie und des Frostes auf die Spaltung gewisser Glucoside bei den Pflanzen.* Nach MIRANDE läßt sich die HCN in frischen Pflanzen leicht und rasch dadurch nachweisen, daß man die Pflanze den Dämpfen solcher Substanzen aussetzt, welche in der Regel die Tätigkeit des Chlorophylls aufheben. Pflanzen, welche HCN-liefernde Glucoside enthalten, entw. unter diesen Umständen einen Geruch nach HCN. Wie Vf. im folgenden zeigt, hat das Chlorophyll mit diesen Erscheinungen nichts zu tun. Unterwirft man nämlich junge Pflänzchen von schwarzem Senf oder Rettigblätter der Einw. von Chloroformdämpfen, so tritt sowohl am Licht, wie im Dunkeln, sowohl bei den grünen, wie bei etiolierten Pflanzen nach dem Verdunsten des Chlf. ein deutlicher Geruch nach Senföl auf. Unter dem Einfluß des Chlf. werden die Pflanzen welk, ändern ihre Farbe und scheiden an der Oberfläche Tröpfchen von Senföl aus. Diese Erscheinungen beruhen auf einer Plasmolyse; der Protoplasmaschlauch löst sich von der Zellwand ab u. zieht sich mehr oder weniger stark zusammen. Es handelt sich hier also um einen Austritt von W. aus dem Inneren der Zelle nach außen; das in dem W. gel. Glucosid gelangt hierbei in Berührung mit den in besonderen Zellen abgelagerten Fermenten u. wird von diesen gespalten. Die gleiche Wrkg. ruft auch der Frost hervor. Setzt man z. B. Rettig- oder Kirschlorbeerblätter der Einw. von Chlormethyl aus, so beobachtet man nach dem Verdunsten des letzteren den Geruch des Senföles, bezw. HCN. Das Gleiche gilt auch von den Blättern von Gaultheria procumbens, welche unter dem Einfluß von Frost oder Chloroformdämpfen den Geruch nach Salicylsäuremethylester entw. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149.** 91—93. [12/7.*].) DÜSTERBEHN.

Felix Ehrlich, *Über die chemischen Vorgänge des pflanzlichen Eiweißstoffwechsels und ihre Bedeutung für die alkoholische Gärung und andere pflanzenphysiologische Prozesse.* Allgemeine Übersicht über die bisher bekannten *chemischen Vorgänge des pflanzlichen Eiweißstoffwechsels* mit besonderer Berücksichtigung der Arbeiten des Vfs. über Aminosäurezers., Fuselöl- und Bernsteinsäurebildung durch Hefe. (Landw. Jahrbb. **38**. Erg. V. 289—327. THIEL-Festschrift. Berlin. Inst. für Zuckerindustrie.) MEISENHEIMER.

Th. Bokorny, *Weitere Mitteilung über CO_2-Assimilation und Ernährung von Pflanzen mit Formaldehyd.* Weitere Verss. über *Formaldehydernährung* (vergl. PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **125**. 467; C. **1909**. I. 89) in Blütenpflanzen (Gartenkresse) zeigen, daß mit der Methode, den Formaldehyd als Dampf zuzuführen, auch hier etwas erreicht werden kann. Die Verss. mit Keimlingen haben auf Vf. den Eindruck gemacht, daß der Formaldehyd eine Nährsubstanz auch für Blütenpflanzen sei, wenn er in geeigneter Weise und Verdünnung beständig zugeführt wird. Es hat sich in einigen Fällen ein deutlicher Unterschied zwischen Formaldehydpflanzen u. anderen (nicht mit CH_2O ernährten) zugunsten der ersteren gezeigt; sie blieben bedeutend länger am Leben als die anderen und waren kräftiger entwickelt. Der CH_2O wurde als Dampf von der Oberfläche der Pflanzen aufgenommen, nicht von der Wurzel. Über die theoretischen Betrachtungen der CO_2-Assimilation vergl. Original. (PFLÜGERs Arch. der Physiol. **128**. 565—86. 10/7.) RONA.

Filippo Bottazzi, *Untersuchungen über die Kolloide der Leibeshöhlenflüssigkeit und des Blutes der Seetiere.* Mittels der für die Unters. des Serums höherer Tiere gebräuchlichen Methoden, nämlich durch Dialyse gegen Chloroformwasser, durch Behandlung der Fll. mit A., verd. SS., verd. Kupfersulfatlsg., kolloidem Eisenhydroxyd, kolloidem Arsensulfid etc., und durch Kataphorese wurden untersucht die Leibeshöhlenflüssigkeiten von Holothuria Poli, Sipunculus nudus, Aplysia depilans, Cereanthis aurantiaca, Astropecten aurantiacus, Asterias glacialis, Sphaerechimus granularis, Pleurobranchia Meckelii u. das Blut von Maja squinado, Homarus vulgaris, Scyllium stellare, Conger vulgaris. Die Verss. lehren, daß die Leibeshöhlenflüssigkeit der niedrigsten wirbellosen Seetiere entweder gar keine Eiweißkolloide (Echinodermen) oder nur eine sehr geringe Menge (Aplysiae etc.) gelöst enthält. Das Blut der Crustaceen ist dagegen sehr reich an Eiweißstoffen, und zwar scheint es zwei verschiedene Kolloide zu enthalten, die sich durch ihren Widerstand gegen die Dialyse voneinander unterscheiden. Das in der ersten Periode der Dialyse gefällte Kolloid ist wahrscheinlich ein Eiweißkörper, der den Globulinen des Blutserums der höheren Tiere entspricht; das allmählich während der langdauernden Dialyse sich abscheidende Kolloid scheint *Hämocyanin* zu sein. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **5**. 36—43. Juli. Neapel. Zool. Stat. u. Univ.-Lab. f. exper. Physiologie.) HENLE.

L. J. Rettger, *Die Koagulation des Blutes.* Auf Grund eingehender Unterss. kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß die *Blutkoagulation* wahrscheinlich kein fermentativer Prozeß ist. Durch quantitative Feststellungen über die Menge des entstehenden Fibrins ließ sich eine direkte Proportionalität zwischen dem *Fibrinogen* und dem *Thrombin* nachweisen, die einer chemischen Bindung zwischen zwei Körpern gleichkommt. Auch spricht die Beständigkeit einer wss. proteinfreien Thrombinlsg. gegen Siedetemp. nicht für die Anwesenheit eines katalytischen Ferments. Der Umstand, daß Thrombin aus Proteinlösungen, wie z. B. Serum, das durch Stehen inaktiv geworden ist oder auf 60° erhitzt ist, wiedergewonnen wird, läßt sich in gleichem Sinne verwerten. Diese Auffindung des Thrombins

beruht sicher auf der Dissoziation desselben aus einer Verb. mit einem anderen Eiweißkörper als dem Fibrinogen. Vf. widerlegt im einzelnen die von SCHMIDT für die Fermentnatur des Fibrinferments angeführten Tatsachen. Die Anwesenheit eines Proferments oder eines *Thrombogens* im Blut konnte nicht bestätigt werden. Das V. von *Kinase* oder *Koagulin* in den verschiedenen Geweben ist unwahrscheinlich. Absolut blutfreie Gewebsauszüge bewirken keine Koagulation. Die Substanz, welche die Blutgerinnung bedingt, ist das Thrombin. Dasselbe leitet sich von geformten Elementen des Blutes ab und ist in diesem Stadium inaktiv. Die Eigenschaft, als blutgerinnendes Agens zu wirken, scheint durch den Eintritt von minimalen Mengen von Ca-Salzen in den Molekularkomplex bewirkt zu werden. Ein Antithrombin kann künstlich durch Injektion von aktivem Thrombin nicht gebildet werden, doch enthält das Serum Substanzen, wahrscheinlich Eiweißkörper, die das Thrombin absättigen. Vielleicht erklärt sich so das Flüssigbleiben des zirkulierenden Blutes. Vf. hielt es auf Grund seiner Arbeiten nicht für notwendig, die Existenz einer Kinase bei der Blutgerinnung anzunehmen. Er glaubt, daß das Prothrombin durch Ca-Salze aktiviert wird, das gebildete Thrombin verbindet sich quantitativ mit dem Fibrinogen und bildet Fibrin. Den Einfluß von Oxalaten oder Fluoriden erklärt Vf. derart, daß durch dieselben die Ca-Salze entfernt werden. Durch Oxalate wird das Ca gefällt, während bei Anwendung von Fluoriden das Ca in Lsg. bleibt. Durch Dialyse oder starke Verdünnung läßt sich Thrombin wiedergewinnen. Ein Überschuß von Ca-Salzen koaguliert auch Blut mit Oxalatzusatz. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. **24.** 406—35. 1/7. JOHNS HOPKINS Univ. Physiolog. Lab.) BRAHM.

Heinrich Schade, *Zur Entstehung der Harnsteine und ähnlicher, konzentrisch geschichteter Steine organischen und anorganischen Ursprungs.* Da der Harn als eine Fl. zu betrachten ist, die schon normaler Weise kleine Mengen kolloider Substanzen wie Urochrom und Schleimstoffe enthält, so muß sich die Entstehung von Harnsteinen durch Übertragung der neueren kolloidchemischen Erfahrungen auf die Lösungsverhältnisse des Harns erklären lassen. Zwecks Gewinnung von Aufschlüssen über die Steinbildung wurden nun den Harnsteinen ähnliche Gebilde experimentell in der Weise erzeugt, daß eine Mischung von 1 l Rinderblut mit 10 ccm einer 10%ig. Lsg. von K-Oxalat zentrifugiert, das so gewonnene Plasma bei 37° mit frisch gefällten Ndd. von Ca-Phosphat, $CaCO_3$ oder Tripelphosphat versetzt, zu einer milchartigen Fl. verrührt und dieser Mischung ein leichter Überschuß einer Lsg. von $CaCl_2$ zugesetzt wurde, worauf alsbald Gerinnung eintrat, und das Ganze schließlich zu einer festen, steinartigen M. erstarrte. Die auf diesem Wege künstlich erhaltenen Gebilde ähneln den im Harn vorkommenden Steinen sowohl in der äußeren Form wie auch in der Art des Aufbaues, und man kann wohl annehmen, daß auch die Art der Genese die gleiche ist, zumal alle für die künstliche Entstehung der Steine erforderlichen Vorbedingungen sich auch in den Harnwegen, speziell im Nierenbecken und in der Blase, realisiert finden. Der menschliche Körper zeigt offenbar, da er in allen seinen Fll. Kolloide beherbergt, nicht die Ausfällungserscheinungen der reinen Krystalloidlsgg., sondern die durch das Kolloid bedingten Modifikationen derselben, und zwar als eine der häufigsten Formen diejenige der konzentrischen Schichtung. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **4.** 175—80. März. 261—66. April.) HENLE.

Willi Friedheim, *Die Stickstoffverteilung in der Kuh-, Büffel-, Ziegen-, Frauen- und Eselsmilch bei Säure- und Labfällung.* In allen untersuchten Milcharten wurde in der *Labmolke* ein höherer N-Gehalt gefunden als in der Säuremolke. Die Differenz zwischen Säure- und Labmolke ist bei der Frauenmilch etwas größer, wie bei der

Kuh- und Ziegenmilch und etwa doppelt so groß wie bei der Eselsmilch. Im allgemeinen wird bei der Labfällung mit oder ohne Säurezusatz etwa 10% vom Gesamt-N mehr in l. Form abgespalten wie bei der Säurefällung allein. — Die *Büffelmilch* zeichnet sich durch einen hohen Fett- (5,5%) und durch einen hohen N-Gehalt (0,68%) aus. Die *Ziegenmilch* ist etwas fetter u. N-reicher als die Kuhmilch, zeigt aber sonst in ihrem Verhalten große Ähnlichkeiten mit ihr. Sie läßt sich, wie Kuhmilch, durch Lab ohne weiteres zur Gerinnung bringen und spaltet sich bei der Anwendung von Säure, bezw. Lab, in einer mit der der Kuhmilch fast identischen Weise. Bei der *Frauenmilch* betrug der N-Gehalt der Säuremolke im Durchschnitt 46,7, der der Labmolke 57,2% des Gesamt-N. — Die *Eselsmilch* steht bezüglich des Gesamteiweißgehalts u. des Caseingehalts in der Mitte zwischen Frauen- und Kuhmilch, bei der Labung geht hier nur etwa 5,5% vom Gesamt-N mehr in die Molke über, wie bei der Säuerung. (Biochem. Ztschr. **19.** 132—55. 12/7. [19/2.] Düsseldorf. Akad. Klinik f. Kinderheilkunde.) RONA.

Arthur Scheunert und **Arthur Gottschalk**, *Beitrag zur Lehre von der Speichelsekretion.* Die Vff. studieren die *Speichelsekretion des Pferdes* nach Anlegen einer Parotidengangfistel. Der Parotidenspeichel ist stets alkal., während der ersten Minuten trübe, dann klar. Bei längerem Stehen trübt er sich unter Freiwerden von CO_2 und Abscheidung von $CaCO_3$. Der erste Speichelerguß erfolgt immer erst einige Sekunden nach Beginn des Kauens. Eine psychische Sekretion ist vorhanden, aber spärlich. Die Zus. des Parotidenspeichels des Pferdes ist sehr variabel, bei jedem einzelnen Vers. verschieden von dem des bei anderen Verss. gewonnenen Speichels, auch wenn dasselbe Futtermaterial verabreicht wurde. Der bei der Heufütterung sezernierte Speichel hat im allgemeinen einen geringeren Gehalt an Trockensubstanz als der bei Haferfütterung sezernierte. Die Menge des Parotidenspeichels ist sehr verschieden und von der Beschaffenheit der Nahrung abhängig. Wasserreiche, leicht kau- und schlingbare Nahrung ruft gar keine oder nur eine minimale Sekretion hervor. Auf 1000 g des Futtermittels wurden sezerniert, bei Heu 1302 ccm, bei Hafer 330 ccm, bei trockenem Brot 218 ccm, bei frischem Brot 121 ccm, bei gekochten Kartoffeln 43 ccm, bei Rüben 23 ccm und bei rohen Kartoffeln ca. 2 ccm.

Die Sekretionsgeschwindigkeit nimmt mit der Dauer der Mahlzeit ab. Während der Sekretion ändert sich die chemische Zus. des Speichels. Anfangs ist der Gehalt an Trockensubstanz relativ hoch, dann erfolgt ein Abfall bis zu einem Minimum, dann wieder ein stetiges Ansteigen, so daß bei genügend lange dauernder Sekretion der Trockensubstanzgehalt der zuletzt abgesonderten Portionen höher als derjenige der zuerst sezernierten sein kann. Das Verhalten der Asche und des N-Gehaltes ist ähnlich. Der Cl-Gehalt geht anfangs mit der Sekretionsgeschwindigkeit parallel. Wirksame *Speicheldiastase* konnte im Fistelsekret nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. (Zentralblatt f. Physiol. **23.** 249 bis 254. 10/7. [25/6.] Dresden. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochsch.) GUGGENHEIM.

C. Gessard, *Über die Katalase des Blutes.* Die H_2O_2-zersetzende Wrkg. des Blutfibrins und des krystallisierten Hämoglobins ist bedingt durch das Vorkommen der Katalase oder Hämase (SENTER, Ztschr. f. physik. Ch. **44.** 257; C. **1903.** II. 453). Diese Tatsache wird bewiesen durch Darst. des Ferments aus krystallisiertem Pferdehämoglobin und aus geschlagenem Blutfibrin. Es wird ferner gezeigt, daß mehrfach umkrystallisiertes Hämoglobin und durch Zentrifugation erhaltenes Fibrin keine Katalaserk. zeigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148.** 1467—68. [1/6.*].) GUGGENHEIM.

Signe und **Sigval Schmidt-Nielsen**, *Zur Kenntnis der „Schüttelinaktivierung" des Labs.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **58**. 233; C. **1909**. I. 668.) Bei aus Kalbsmagen mittels Glycerinextraktion dargestellten Lablösungen, die 5—6 Minuten heftig geschüttelt werden, wird die milchkoagulierende Fähigkeit derselben fast ganz aufgehoben; in den ersten Minuten wird bereits mehr als die Hälfte des Labs „inaktiviert". Wahrscheinlich handelt es sich dabei um eine monomolekulare Rk. Die Wrkg. nimmt mit der vermehrten Geschwindigkeit des Schüttelns rasch zu, um bald einen asymptotischen Wert anzunehmen. Je geringer die Enzymkonzentration, umso größer die Wrkg.; sie nimmt mit steigender Temp. zu, und zwar in der Weise, daß sie für etwa 20° Temperatursteigerung verdoppelt wird. Die Temperaturkonstante zwischen 0 und 30° ist im Mittel etwa 7000. — Ganz geringe Mengen von SS., z. B. 0,5—1,0 ccm $^1/_{10}$-n. HCl auf 100 ccm Lablsg. sind hinreichend, um beim Schütteln in 5 Min. jede „Schüttelinaktivierung" zu verhindern. Oxalsäure, Milchsäure wirken ebenso kräftig in dieser Richtung wie Schwefelsäure, und diese und andere organische SS. wirken kräftiger hindernd als die Phosphorsäure. Die Säurewrkg. ist nicht der Zahl der H-Ionen proportional. (Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 426—42. 9/7. [28/5.] Christiania. Physiolog. Inst. der Univ.) RONA.

Alexander Kiesel, *Über fermentative Ammoniakabspaltung in höheren Pflanzen.* Autolysenverss. an Preßsäften von ca. 23—24-tägigen bei sehr schwachem Lichte aufgezogenen Keimpflanzen von Vicia Faba zeigen, daß während der *Autolyse* starke Ammoniakbildung stattgefunden hat, die lange nicht durch den primären Zerfall der Eiweißstoffe und die Abspaltung des Amidstickstoffs gedeckt wurde. Durch die Verss. wäre eine autolytische sekundäre Desamidierung der Aminosäuren in höheren Pflanzen nachgewiesen oder doch sehr wahrscheinlich gemacht. (Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 453—59. 9/7. [7/6.] Moskau. Pflanzenphysiolog. Lab. d. Univ.) RONA.

Alexander Kiesel, *Autolytische Argininzersetzung in Pflanzen.* In einem Autolysevers., der mit ausgepreßtem Safte grüner, zweiwöchentlicher Keimpflanzen von *Lupinus luteus* ausgeführt wurde, konnte Vf. eine *Argininspaltung* nachweisen. Die Menge der Nucleinbasen, die in Form von salzsauren Salzen erhalten wurden, war bei der Autolyse merklich größer geworden, was auf eine fermentative Nucleinstoffspaltung hinweist. (Ztschr. f. phyiol. Ch. **60**. 460—61. 9/7. [7/6.] Moskau. Pflanzenphysiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

Alexander Kiesel, *Über das Verhalten des Asparagins bei Autolyse von Pflanzen.* Die Verss. des Vfs. zeigen, daß bei der Autolyse 3—4 Wochen alter Keimpflanzen *Asparagin* abgebaut wird. Der Asparaginzerfall war bei der Autolyse der Preßsäfte stärker als bei der des unzerrieben gebliebenen. In dem durch A. erhaltenen Nd. konnte keine asparaginspaltende Wrkg. nachgewiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 476—81. 9/7. [9/6.] Moskau. Pflanzenphysiolog. Lab. d. Univ.) RONA.

Otto Warburg, *Über die Oxydationen im Ei.* II. Mitteilung. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **57**. 1; C. **1908**. II. 1523.) Vf. fand in früheren Verss., daß bei dem Seeigelei sowohl in hypertonischen Lsgg. als auch nach der Befruchtung der Sauerstoffverbrauch bedeutend steigt. Er stellte nun Unterss. über die Beziehungen an, die zwischen den Oxydationen nach der Befruchtung und denen in der hypertonischen Lsg. bestehen. Es zeigt sich nun, daß auch in einem befruchteten Ei hypertonische Lsgg. die Verbrennungen steigern. Wird der O_2-Verbrauch der unbefruchteten Eier im Seewasser gleich eins gesetzt, so ist er für die befruchteten in See-

wasser 6—7, für die unbefruchteten in der hypertonischen Lsg. ca. 4—5, für die befruchteten in der hypertonischen Lsg. ca. 20. — Es wird in der hypertonischen Lsg. in gleichen Zeiten gleich viel Sauerstoff verbraucht. — Ferner untersuchte Vf. die Atmung zweier Eier sehr kurze Zeit nach der Befruchtung in der hypertonischen Lsg. In stärker hypertonischer Lsg. (auf 100 ccm Seewasser 4,3 g NaCl und 3 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH) verbrauchten befruchtete Eier 40-mal soviel O_2 als unbefruchtete Eier im Seewasser. In solchen Lsgg., in denen so enorm viel O_2 verbraucht wird, sind die morphologischen Prozesse der Zell- und Kernteilung vollständig sistiert. (Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 443—52. 9/7. [3/5.] Neapel. Zoolog. Stat.) RONA.

Ivar Thulin, *Morphologische Studien über die Frage nach der Ernährung der Muskelfasern.* Nach den an Ergates und Hydrophilus ausgeführten mikrophysiologischen Verss. scheint die *Ernährung der Muskelfasern* kein osmotischer, sondern ein vital-chemischer Prozeß zu sein. Dieser Ernährungsvorgang wird teils durch besondere, vom Vf. Sarkosomyceten genannten Bindegewebszellen, teils durch die Trophospongien und teils durch die Blutcapillarität des Sarkolemmas vermittelt. (Skand. Arch. f. Physiol. **22**. 191—220. 29/6. [4/3.] Stockholm. Histologisches Inst.) GUGGENHEIM.

E. Salkowski, *Über Fleischersatzmittel.* Die Unterss. des Vfs. bezwecken, ein billiges, für die Aufbesserung der Nahrung der unteren Volksschichten geeignetes Eiweißmaterial zu finden. Zu diesem Behufe wurden Ausnutzungsverss. an Hunden teils mit Eiweiß animalischen Ursprungs (Fleischalbuminat, Eiweiß aus Blut) teils mit Eiweiß vegetabilischen Ursprungs (Eiweiß aus Pferdebohnen, Aleuronat, Pferdebohnenmehl) angestellt. Die erhobenen Befunde sind im Original einzusehen. (Biochem. Ztschr. **19**. 83—131. 12/7. [27/5.] Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

W. Völtz, *Über die Bedeutung der Amidsubstanzen für die tierische Ernährung.* Vf. bringt eine eingehende Besprechung der auf diesem Gebiet vorliegenden Arbeiten und gelangt in Zusammenfassung der bisherigen Forschungsresultate zu dem von C. LEHMANN u. dem Vf. stets vertretenen Schluß, daß die Amide als N-haltige Stoffe sowohl im Hinblick auf ihre chemische Konstitution als auch in bezug auf ihr Verhalten im Tierkörper, den Proteinen zuzurechnen sind. (Landw. Jahrbb. **38**. Erg.-Bd. V. 433—48. Arbb. d. Ldw. Hochschule Berlin; Festschr. zum 70. Geburtstag von HUGO THIEL.) MACH.

Christian Bohr, *Über die spezifische Tätigkeit der Lungen bei der respiratorischen Gasaufnahme und ihr Verhalten zu der durch die Alveolarwand stattfindenden Gasdiffusion.* Die spezifische Tätigkeit der Lunge während der respiratorischen Vorgänge beeinflußt einerseits die Wanderung der Gase durch die Alveolarwand, andererseits bewirkt sie in wechselndem Umfang einen besonderen respiratorischen Prozeß, mittels dessen intermediäre Stoffwechselprodd. aus den Geweben während eines in der Lunge selbst stattfindenden Verbrauches von O, bezw. einer B. von CO_2 umgesetzt werden. Dieser intrapulmonare O-Verbrauch wird bewiesen durch direkte Messungen und durch vergleichende Beststs. des respiratorischen Quotienten ($CO_2 : O_2$) in der Lunge selbst und in Blutproben des rechten und des linken Herzens. Der intrapulmonare O-Verbrauch ermöglicht die Fortdauer des Stoffwechsels von Geweben, bei welchen die O-Zufuhr bedeutend herabgesetzt ist (Aortaabsperrung).

Der Gasaustausch in der Alveolarwand ist kein einfacher Diffusionsprozeß, der bloß durch die Zus. der Blutgase und durch die Zus. der Alveolarluft beeinflußt wird. Die niedrigsten Spannungswerte liegen nicht immer in der Richtung

der Wanderung der Gase. Es besteht deshalb eine spezifische Tätigkeit der Lungenzellen, welche die Gasspannung so reguliert, daß der Gasaustausch in der gewünschten Richtung stattfindet. Diese Regulierung der Gasspannung erfolgt wahrscheinlich durch gasbindende Blutstoffe, besonders durch *Hämochrom*. Neben der Spannungsregulierung erfolgt namentlich für die O-Aufnahme eine direkte, die Gase befördernde Zellentätigkeit, analog dem Prozesse, mittels dessen der O in der Schwimmblase secerniert wird. Um den quantitativen Umfang dieser Verhältnisse zu erkennen, wurden die Bedingungen der physikalischen Gasdiffusion ermittelt, welche unter bestimmten gegebenen Bedingungen im Organismus zwischen der Alveolarluft und dem die Lunge durchströmenden Blute stattfindet. Dies geschieht durch Übertragung der für das CO-Gas gefundenen Konstanten (HALDANE Phys. **25**. 225) (vgl. folgendes Ref.) auf O und CO_2 und durch Berechnung einer mittleren O-Spannung des die Lunge durchströmenden Blutes. (Skand. Arch. f. Physiol. **22**. 221—80. 29/6. [30/4.].) GUGGENHEIM.

Christian Bohr, *Experimentelle Bestimmungen der Gasdiffusion durch die Lunge*. Die in der vorstehenden Arbeit zur Berechnung der Gasdiffusion durch die Lunge benutzten Werte sind von GRÉHANT und von HALDANE durch Einatmung einer CO-haltigen Gasmischung ermittelt worden. Vf. bestimmt diese Werte aufs neue, indem er dabei ausdrücklich die Best. der Gasdiffusion ins Auge faßt und sämtliche für die Berechnung einer solchen Diffusion nötigen Daten (Atemgröße, schädlicher Raum etc.) feststellt. Im Mittel ist dann beim Kaninchen für die *Diffusion des Kohlenoxyds durch die Lunge*, pro Minute und mm und auf 1000 qcm Körperoberfläche bezogen, ein Wert von 0,61 ccm gefunden. (Zentralblatt f. Physiol. **23**. 243—48. 10/7. [14/6.] Kopenhagen. Physiol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

S. J. Meltzer und **John Auer**, *Kontinuierliche Respiration ohne respiratorische Bewegungen*. Bei der beschriebenen Methode ist es möglich, die Zufuhr von O und Abfuhr von CO_2 ohne jede antagonistische rhythmische Bewegung durch eine kontinuierliche Lungenblähung stundenlang zu unterhalten. (Zentralblatt f. Physiol. **23**. 210—13. 26/6. [16/6.] ROCKEFELLER Inst. for Medical Research. Abt. f. Physiol. u. Pharmakol.) GUGGENHEIM.

Oscar Loew, *Zur Theorie der Katalasefunktion*. Es muß angenommen werden, daß bei den physiologischen Oxydationen als erstes Angriffsprod. H_2O_2 entsteht; dieses Prod. wird sofort durch die Katalase zersetzt, und der frei gewordene molekulare O erzeugt wiederum H_2O_2 u. CO_2. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **128**. 560 bis 564. 10/7.) RONA.

Hans Euler und **Ivan Bolin**, *Zur Kenntnis biologisch wichtiger Oxydationen. 2. Mitteilung. Über die Reindarstellung und die chemische Konstitution der Medicago-Laccase*. Zur Darst. des Enzyms aus *Medicago sativa* wurden die frischen, von den Stengeln befreiten Pflanzen zerkleinert, abgepreßt, filtriert, dann wiederholt mit A. gefällt oder der Preßsaft durch kurzes Kochen von Eiweißstoffen befreit, dann eingeengt, mit Tierkohle gekocht, mit A. gefällt und der schneeweiße Nd. abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Das so gewonnene Medicagopräparat enthielt 21,95% Ca u. 0,62% Fe, 22,7—24,3% C, 2,9—3,1% H. Die Fraktionierung der Substanz und Isolierung der in derselben enthaltenen Säuren zeigte, daß diese Medicago-Laccase zum größten Teil aus *Calciumglykolat* bestand. Zur Trennung der anderen SS. wurden die Ca-Salze in die Ba-Salze übergeführt und der fraktionierten Krystallisation unterworfen. Gewonnen wurde auf diesem Wege: *Mesoxalsäure* (zum erstenmal im Pflanzenreich nachgewiesen), *Äpfelsäure*, *Citronensäure*. —

Wie vorläufige Verss. mit anderen *Oxydasen*, besonders mit der aus *Sedum telephium* ergeben haben, bestehen auch diese Oxydasen aus Salzen (nicht nur Ca-Salzen) von Oxysäuren. — Schon frühere Verss. der Vff. zeigten (Ztschr. f. physiol. Ch. **57**. 80; C. **1908**. II. 1524), daß neutrale Salze der aliphatischen Oxysäuren die gleichen Wrkgg. ausüben, wie die Medicago-Laccase. Diese Befunde wurden neuerlich bestätigt und auf Calciummalat und Calciumglykolat ausgedehnt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **61**. 1—11. 29/7. [14/6.] Stockholm. Biochem. Lab. d. Hochschule.) RONA.

Hans Euler und **Jvan Bolin**, *Zur Kenntnis biologisch wichtiger Oxydationen. 3. Mitteilung* (s. vorst. Ref.). Die Ergebnisse der Unters. fassen Vff. in folgenden Sätzen zusammen: 1. Bei Wahl geeigneter Konzentrationen von *Guajaconsäure* u. H_2O_2 läßt sich mit Hilfe der Guajacblaurk. der *Peroxydase*gehalt, bezw. die Peroxydasewrkg. auf etwa 10% genau bestimmen. Mittels dieser Methode wurde die Peroxydase aus *Cochlearia armoracia* untersucht. — 2. Die genannte Rk. wird von der Acidität der Lsg. innerhalb der Grenzen $H^{\cdot} = 10^{-2}$ bis $OH^{+} = 10^{-2}$ sehr wenig beeinflußt; die Gifte Chlf., Formaldehyd, Chininsulfat schädigen in verd. Lsg. nicht. — 3. Als Reinigungsmethode für die Präparate von Cochleariaperoxydase eignet sich Dialyse weit besser als fraktionierte Fällung durch A. Im besten, d. h. pro Gewichtseinheit wirksamsten Präparat, das Vff. bis jetzt erhalten haben, wurden 10,4% N und 2,5% Asche gefunden. — 4. Die Wärmeempfindlichkeit der untersuchten Peroxydase wurde gemessen. Bei 100° sinkt die Wirksamkeit schon in Bruchteilen einer Minute auf die Hälfte. — 5. Quantitative Vergleiche zeigen, daß man die Peroxydasewrkg. nicht einfach auf die Ggw. dreiwertigen Eisens und nicht auf diejenige von Chinonen zurückführen kann; (bekanntlich rufen diese Stoffe ebenfalls die Guajacblaurk. hervor). Es wären zur quantitativen Erreichung der Peroxydasewrkg. viel größere Eisen-, bezw. Chinonmengen erforderlich, als sich tatsächlich vorfinden. Man ist vollständig berechtigt, die Peroxydase zu den Enzymen zu zählen, u. wird sie mit CHODAT u. BACH als wesentlichen Bestandteil der Oxydasen betrachten. — 6. Die Rhuslaccase ist von der Medicagolaccase durchaus verschieden. — 7. Wss. 1%ige Lsgg. von Rhuslaccasepräparaten, nach BERTRAND dargestellt, reagieren neutral; die H-Ionenkonzentration liegt zwischen 10^{-6} und 10^{-8}. Die Oxydationskatalyse durch Rhuslaccase kann keineswegs auf die gleichzeitige Ggw. von Mangan und HO-Ionen zurückgeführt werden. Die in dieser Richtung geäußerten Vermutungen können als endgültig erledigt betrachtet werden, und BERTRANDs Angaben über diese Oxydase bestätigen sich durchaus. (Ztschr. f. physiol. Ch. **61**. 72—92. 29/7. [23/6.] Stockholm. Biochem. Lab. d. Hochschule.) RONA.

Otto Riesser und **Peter Rona**, *Zur Kenntnis des Hippomelanins. 2. Mitteilung.* Vff. konnten bei Weiterführung ihrer Unterss. über die oxydative Spaltung des *Hippomelanins* (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **57**. 143; C. **1908**. II. 1519) unter den Spaltungsprodd. *Guanidin* nachweisen. Das Melanin wurde 20—24 Stdn. lang mit 3%ig. schwach salzsaurer H_2O_2-Lsg. gespalten, von NH_3 befreit, die hellgelbe Lsg. zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit absol. A. extrahiert, dies wiederholt, schließlich der völlig alkoholl. Rückstand in W. gel. Aus dieser Lsg. wurde das Guanidin als Pikrat (aus 100 g Melanin 11,0 g) u. als Platinchloridverb. dargestellt. — Bereits bei Zimmertemp. erfolgt die Spaltung des Melanins mit barytalkal. H_2O_2-Lsg.; auch in schwach salzsaurer, 3%ig. H_2O_2-Lsg. erfolgt die Spaltung des Melanins schon bei Brutofentemp., wenn man der Lsg. ein wenig $FeSO_4$ zusetzt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **61**. 12—15. 29/7. [20/6.] Königsberg. Inst. f. med. Chemie u. exp Pharmakol. u. Berlin. Biochem. Lab. d. städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

D. Ackermann, *Über die Entstehung von Fäulnisbasen.* Vf. konnte zeigen, daß bei Fäulnis von *Lysin* allein kein Pentamethylendiamin entsteht; auch bei Fäulnis von Ornithin, von Asparaginsäure, von Glutaminsäure, von Glykokoll, von Alanin, von Guanidin allein wurde kein Diamin gebildet. Bei der Fäulnis der Glutaminsäure wurde die B. von Essigsäure, vielleicht von Ameisensäure beobachtet. Guanidin wurde bei der Fäulnis in Harnstoff verwandelt. Wurde die Gesamtheit der durch Säurehydrolyse gewonnenen Spaltungsprodd. des Caseins der Fäulnis unterworfen, so wurden alle drei der fraglichen Fäulnisbasen erhalten, während bei der Fäulnis von Arginin befreiten, lysinreichen Spaltungsgemischen nur Pentamethylendiamin sich bildete, Tetramethylendiamin u. δ-Aminovaleriansäure jedoch vermißt wurden. Daraus ergibt sich, daß die Muttersubstanz der beiden letzten Körper das Arginin ist, während die quantitativen Verhältnisse zeigen, daß das Pentamethylendiamin aus dem Lysin stammen muß. (Ztschr. f. physiol. Ch. **60.** 482—501. 9/7. [10/6.] Marburg, Würzburg. Physiolog. Inst.) RONA.

Kornél v. Körösy, *Eine Bemerkung über Verdauung und Resorption der Eiweißkörper.* Die Resorptionsgeschwindigkeit von höheren und niedrigeren Eiweißspaltungsprodd. wird an Hand von Ergebnissen der Arbeiten von ABDERHALDEN, BAUMANN und LONDON (Ztschr. f. physiol. Ch. **51.** 384; C. **1907.** I. 1549), ABDERHALDEN, KÖRÖSY und LONDON (Ztschr. f. physiol. Ch. **53.** 148; C. **1907.** II. 1541), ABDERHALDEN, LONDON und PRYM (Ztschr. f. physiol. Ch. **53.** 326; C. **1907.** II. 1861) miteinander verglichen. Es ergibt sich, daß auf dem Wege durch den Dünndarm bis zu 100 ccm vor dem Cöcum aus dem Gemisch der verschiedenen Eiweißspaltungsprodukte 50—70%, von einzelnen Aminosäuren aber 90—100% resorbiert wurden. Für den Endteil des Duodenums (20—25 cm vom Pylorus) ergibt sich eine noch größere Differenz. Aminosäuren werden also schneller aufgesogen als das Gemisch der Prodd. verschieden weit vorgeschrittener Eiweißhydrolyse. Dieser Umstand kann als Stütze dienen für die Auffassung, daß das Eiweiß im Darm fast bis zu Aminosäuren hydrolysiert wird. (Zentralblatt f. Physiol. **23.** 205—8. 26/6. [6/6.] Budapest. Physiol. Inst. der K. Univ.) GUGGENHEIM.

E. S. London, *Zum Chemismus der Verdauung und Resorption im tierischen Körper.* 33. Mitteilung. *Zum Studium der Bedeutung der Darmmucosa für den Verdauungs- und Resorptionsprozeß der Eiweißstoffe* (vgl. S. 299). Bei der vergleichenden Analyse des Darmepithels einer Reihe von Tieren (Hund) im nüchternen Zustand und während der Verdauung bei der Fütterung mit einer typischen Eiweißart (Gliadin) ergab sich, daß aus dem Versuchsmaterial nach der HCl-Hydrolyse ungefähr zweimal soviel Glutaminsäurechlorhydrat gewonnen wurde wie aus dem Kontrollmaterial; der absolute Unterschied beträgt 0,654 g. (Ztschr. f. physiol. Ch. **61.** 69—71. 29/7. [23/6.] Pathol. Lab. des K. Inst. f. exper. Medizin.) RONA.

J. E. Abelous und **E. Bardier**, *Über die blutdruckerniedrigende und myotische Wirkung des normalen menschlichen Harns.* Im normalen menschlichen Harn existiert eine durch A. und durch $(NH_4)_2SO_4$ fällbare, nicht dialysierbare Substanz, welche einige Eiweißrkk. [MILLONsche Rk., Xanthoproteinrk., Fällung mit $K_4Fe(CN)_6$] gibt, und welche nach intravenöser Eingabe eine starke Myosis und eine starke Blutdrucksenkung verursacht. Vff. nennen die Substanz *Urohypotensin.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **148.** 1471—72. [1/6.*].) GUGGENHEIM.

J. Pal, *Zur Kenntnis der Wirkung des Hypophysenextrakts auf isolierte Blutgefäße.* Die von BONIS und SUSANNA (S. 465) beschriebene kontrahierende *Wrkg. des Hypophysenextrakts* war vom Vf. schon früher (Wiener Med. Wchschr. Nr. 3.

1909) festgestellt worden. Der Hypophysenextrakt wirkte kontrahierend auf die A. coronaria cordis, carotis, cruralis und mesenterica, sowie das proximale Stück der A. renalis. Am peripheren Stück der A. renalis tritt Dilatation auf. Es besteht demgemäß ein Antagonismus mit der Adrenalin-, bezw. Brenzcatechinwrkg. (Zentralblatt f. Physiol. **23**. 253—54. 10/7. [1/7.].) GUGGENHEIM.

Alfred Fröhlich, *Eine neue physiologische Eigenschaft des d-Suprarenins.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei Hunden und Katzen konnte durch intravenöse Injektion von d-Suprarenin ein Zustand herbeigeführt werden, in dem der Blutdruck der Tiere auf nachfolgende Injektion von Milligrammdosen von l-Suprarenin, von käuflichem Suprarenin oder von Adrenalin PARKE, DAVIS & Co. sich nicht mehr ändert. Diese Befunde stehen im Einklang mit der Beobachtung von ABDERHALDEN und SLAVU (Ztschr. f. physiol. Ch. **59**. 129—37; C. **1909**. I. 1663) wonach d-Suprarenin die Mäuse vor der toxischen Wrkg. des l-Suprarenins zu schützen vermag. (Zentralblatt f. Physiol. **23**. 254—56. 10/7. [9/7.] Wien. Pharmakol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

Carlo Foà und **Alberto Aggazzotti**, *Über die physiologische Wirkung kolloidaler Metalle.* Vff. studierten die *physiologische Wirkung* vom Collargol, vom kolloidalen elektrischen Silber, kolloidalen Arsensulfid, kolloidalen Quecksilber, kolloidalen Kalomel, kolloidalen Eisenoxydhydrat, kolloidalen elektrischen Gold und Platin. Über die diesbezüglichen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. — Was die *oxydierende Wrkg.* der untersuchten *Kolloide* anlangt, ergibt sich, daß nicht alle eine direkt oxydierende Wrkg. haben, u. die sie besitzen, machen sie nicht bei allen oxydierbaren Substanzen geltend. Das Eisenoxydhydrat, das Wismut, das Kalomelol ermangeln der direkt oxydierenden Wrkg. auf alle Substanzen und erhöhen die Wrkg. der Oxydasen nicht. Das kolloidale Arsensulfid verhindert die direkte Oxydation und jene durch die Oxydasen hervorgerufene. Das kolloidale Platin oxydiert direkt das Pyrogallol, das Paraphenylendiamin, das Guajacharz und das Hydrochinon; auf das Tyrosin wirkt es nicht direkt. Das Silber und das Gold oxydieren direkt das Guajacharz und das Paraphenylendiamin; sie beeinflussen nicht das Pyrogallol, das Hydrochinon und das Tyrosin. Das Collargol und das Mangan oxydieren nur das Guajacharz und das Paraphenylendiamin, das Hygrol nur das Guajacharz und in geringem Maße das Hydrochinon. Auf das Tyrosin wirkt kein Kolloid direkt; Pt, Ag, Mn, Au und das Collargol erhöhen die Wrkg. der Tyrosinase. In einigen Fällen steigert das Kolloid mit Eigenwrkg. auch die Wrkg. der Oxydasen (Pt auf Pyrogallol, Pt, Au, Ag, Mn auf das Paraphenylendiamin); in anderen Fällen erhöht das Kolloid nur die Wrkg. der Oxydasen (Pt, Ag, Mn, Au und Collargol auf Tyrosin); endlich gibt es Kolloide mit Eigenwrkg., die die Wrkg. der Oxydasen nicht erhöhen (Pt, Au, Ag auf Hydrochinon, Collargol auf Paraphenylendiamin). Einige Mangansalze, besonders die Salze der schwachen SS. (Milchsäure, Citronensäure) haben direkt oxydierende Wrkg. auf viele Phenole, das kolloidale elektrische Mn wirkt hingegen nur schwach und nur auf das Guajacharz und das Paraphenylendiamin. — Was den Einfluß der kolloidalen Metalle auf die respiratorische Kraft der Gewebe anlangt, so haben kleine Mengen kolloidalen Silbers weder große Wrkg. auf die respiratorische Kraft der Muskeln, noch auf die der Leber, wenn auch im allgemeinen Neigung besteht, den Gasaustausch um ein geringes zu steigern; in größerer Konzentration des Kolloids wird die respiratorische Kraft der Gewebe herabgesetzt. Über die mikrobentötende und antitoxische Wrkg. des kolloidalen Silbers vgl. Original. (Biochem. Ztschr. **19**. 1—74. 12/7. [24/1.].) RONA.

Johann Feigl und **Adolf Rollett**, *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß von Arzneimitteln auf die Magensaftsekretion.* 4. Mitteilung. *Über das Verhalten anorganischer und organischer Arsenverbindungen.* Als das wesentlichste Ergebnis der Arbeit ist hervorzuheben, daß die anorganischen Komplexionen des Arsens einen steigernden Einfluß auf die Sekretionstätigkeit der Fundusdrüsen ausüben. Für die Salze liegen die Verhältnisse ähnlich, gleichwohl greifen sekundäre Umsetzungen (Hydrolyse) in antagonistischem Sinne ein. Energisch sekretionstreibend erwiesen sich auch die organischen Komplexderivate sowohl der Kakodylreihe, wie der substituierten Arylarsinsäuren. (Biochem. Ztschr. 19. 156—80. 12/7. [11/5.] Berlin. Exper.-biol. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

C. Fleig, *Nachweis der Chromogene des Methylenblaus, des Thionins und Lauthschen Violetts im Harn mittels oxydierender Agenzien im sauren Medium.* Der Vf. glaubt, die Verschiedenheit in der Stabilität der beiden Chromogene des Methylenblaus, des Ausscheidungschromogens und des Gärungschromogens, durch die Annahme erklären zu können, daß das Ausscheidungschromogen sich im Harn in sulfo- oder glucurogebundenem Zustand befindet, während das Gärungschromogen sich augenscheinlich im freien Zustand darin findet und der oxydierenden Wrkg. des Harns direkt unterliegen kann. Aus der Überführbarkeit des Gärungschromogens in das Blau schließt er, daß den Chromogenen der reduzierte Kern des Methylenblaus selbst zukommt, und daß sie vielleicht analog oder identisch mit Leukomethylenblau sind. Daher änderte er den Nachweis des Ausscheidungschromogens in der Weise ab, daß er im sauren Medium oxydierte. Die S. spielt hierbei gegenüber dem Chromogen das hydrolysierende Agens, und das oxydierende Mittel kann dann die freie Leukoverb. zum Blau oxydieren. Als geeignetste Mittel erwiesen sich H_2O_2 und die Persulfate. Man kocht einige ccm Urin, die einige Tropfen Essigsäure enthalten, fügt 0,5—1 ccm H_2O_2 oder einige Tropfen einer 5%ig. Ammoniumpersulfatlsg. oder einen Krystall dieses Salzes zu u. erhitzt noch einige Augenblicke, worauf sich die grüne oder blaugrüne Fl. in ein reines Blau verwandelt und sofort ihr Farbmaximum erreicht. Enthält der Harn wenig Farbstoff, so tritt nur eine grünblaue oder grüne Färbung auf, die sofort ihr Maximum erreicht, die Färbung ohne Zusatz von oxydierenden Mitteln erreicht das Maximum erst in 12—24 Stdn. Man kann auch den Harn zuvor mit Essigsäure und dem oxydierenden Mittel versetzen und erst nachher kochen. Stört die natürliche Färbung des Harns, so kann man diesen mit Bleiacetat erst klären, wobei es vorteilhaft ist, das Chromogen zuvor mit Chlf. zu extrahieren. Die mit H_2O_2 erhaltene blaue Färbung ist sehr beständig, die mit überschüssigem Persulfat erhaltene kann in Grünblau übergehen. Das Blau läßt sich mit Zn und HCl in die Leukoverb. überführen, aus welcher es durch Reoxydation (vorteilhaft nach Abstumpfung der S. durch Alkali) wieder entsteht.

Enthält der Urin ein Gemisch von Blau, dem Ausscheidungschromogen u. dem Gärungschromogen, so extrahiert man zuerst mit Chlf., welches das vorhandene Blau herausnimmt. Dann schüttelt man stark an der Luft $^1/_2$ Stde. lang, extrahiert von neuem mit Chlf. und erhält so das aus dem Gärungschromogen entstandene Blau. Nun behandelt man unter Sieden mit Essigsäure u. oxydierenden Agenzien und erhält mit Chlf. das dem Ausscheidungschromogen entsprechende Blau. — Statt Essigsäure kann man 1 oder 2 Tropfen HCl oder einige Tropfen verd. H_2SO_4 oder HNO_3 verwenden, was aber wegen auftretender Verfärbungserscheinungen nicht empfehlenswert ist. Manche Rkk. vollziehen sich in der Kälte, z. B. die mit Essigsäure und festem Persulfat nach 5′, 10′ oder 30′, ebenso die mit HCl u. H_2O_2, wo das reine Blau noch mehrere Tage anhält. — Bei Eingabe von 0,1 g Methylenblau an den Menschen zeigen die wss. und alkoh. Auszüge der Faeces eine be-

merkenswert grüne Farbe, welche sich an der Luft noch steigert, besonders bei Anwendung des sauren Oxydationsgemisches; Chlf. zieht die grüne Färbung heraus. Methylenblau wird aber nicht gebildet. Das in den Faeces gefundene Chromogen ist also verschieden von dem im Harn auftretenden, was wahrscheinlich auf die Wrkg. der Darmflora zurückzuführen ist.

Thionin und *Lauthsches Violett* können für das Studium der Permeabilität der Nieren die gleichen Dienste leisten wie Methylenblau. Nach Eingabe von 0,1 g *Thionin* hat der Urin eine grüne bis blaugrüne Farbe, welche beim Erhitzen mit Essigsäure ziemlich intensiv blau wird, aber noch weit mehr bei Zufügung des Oxydationsgemisches; hierbei — HCl ist hier der Essigsäure vorzuziehen — entsteht sofort eine herrliche violettblaue oder violette Färbung. Auch hier kann man das Oxydationsgemisch vor dem Kochen zusetzen und vorher klären; hier ist $FeCl_3$ (1 Tropfen für 10 ccm Harn) ebenso empfehlenswert wie H_2O_2 oder Persulfat. In alkal. Mitteln vollzieht sich keine Umwandlung des Chromogens, aber die Alkalisation der mittels des Oxydationsgemisches erhaltenen violetten Fl. gibt eine schön rote Färbung (wie die Lsgg. des Thionins). Die violette Färbung verschwindet auf Zusatz von Zn + HCl und erscheint wieder durch neue Oxydation.

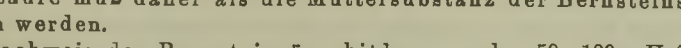
Von anderen Farbstoffen zeigten die Chromogene der Triphenylmethanfarbstoffe nicht diese ausgeprägte Fähigkeit, mit dem Oxydationsgemisch in charakteristisch gefärbte Prodd. überzugehen. Fluorescein scheidet sich als solches wieder aus, ein Chromogen konnte im Harn nicht nachgewiesen werden.

Obige Methoden eignen sich besonders für Harn, der nur wenig Chromogen enthält, wie zu Beginn oder am Ende der Ausscheidung oder bei abundanter Polyurie. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **29**. 513—20. 1/6. Lab. de physiol. Fac. de med. Montpellier.) BLOCH.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Eduard Buchner und **Jakob Meisenheimer**, *Über die Rolle der Milchsäure bei der alkoholischen Gärung des Zuckers.* Verss. über B. und Verschwinden von *Milchsäure* bei der zellfreien Gärung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 419; **38**. 620; C. **1904**. I. 684; **1905**. I. 829) hatten es wahrscheinlich erscheinen lassen, daß die Milchsäure als Zwischenprod. der Spaltung des Zuckers in Alkohol und CO_2 bei der alkoh. Gärung zu betrachten sei. Es war dann zu erwarten, daß die Milchsäure auch durch lebende Hefe vergärbar war. Die vorliegenden Verss. zeigen indessen, daß dies nicht der Fall ist. — Die Versuchsanordnung war folgende: In PASTEURschen Kolben wurden zunächst 15 g absolut reiner Unterhefe herangezüchtet, durch längeres Lagern unter sterilem W. glykogenarm gemacht und dann in eine Lsg. von 0,5—1,0 g Milchsäure in etwa 500 ccm Leitungswasser mit oder ohne Zusatz von 20,0 g Rohrzucker eingeführt. Der App., in dem sich die Gärung vollzog, ist im Original abgebildet und genau beschrieben; da alle Verbb. durch Quecksilberschliffe hergestellt sind, gewährleistet er sicheren gasdichten Verschluß auch bei wochenlanger Dauer der Verss. Es konnte weder Neubildung, noch Verschwinden von Milchsäure festgestellt werden. Auch die Mengen von CO_2 und A. blieben ohne und mit Milchsäurezusatz innerhalb enger Fehlergrenzen dieselben, sowohl bei Anwesenheit von Zucker als ohne letzteren. — 100 Tle. Rohrzucker lieferten 49,73 Tle. A. und 49,12 Tle. CO_2. — Die Milchsäurebestst. wurden stets durch Ausäthern der filtrierten, stark eingeengten Gärflüssigkeit u. Überführung in das Zinksalz durchgeführt. (Landw. Jahrbb. **38**. Erg. V. 265—88. [22/12. 1908.] THIEL-Festschrift. Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) MEISENHEIMER.

Felix Ehrlich, *Über die Entstehung der Bernsteinsäure bei der alkoholischen Gärung.* Da sich bei der zellfreien Gärung keine *Bernsteinsäure* bildet, kann sie nicht als Spaltungsprod. des Zuckers aufgefaßt werden. Der Gedanke lag nahe, daß sie analog den Fuselölen, die aus den Aminomonocarbonsäuren durch die assimilierende eiweißaufbauende Tätigkeit der Hefe entstehen, aus Aminodicarbonsäuren gebildet werde, etwa aus Asparaginsäure nach der Gleichung:



$$COOH \cdot CH_2CH(NH_2) \cdot COOH + H_2 = COOH \cdot CH_2CH_2 \cdot COOH + NH_3.$$

Der Vers. ergab indessen, daß auf Zusatz von Asparaginsäure zu gärenden Zuckerlsgg. die *Bernsteinsäurebildung* zurückging. Ebenso entstand auf Zusatz von *Glutaminsäure* keine Spur von Glutarsäure (ebensowenig war eine gleichfalls event. zu erwartende Erhöhung der *n-Propylalkohol*produktion zu beobachten), dagegen trat hier eine das Normale meist übersteigende Menge von Bernsteinsäure auf. Die Glutaminsäure muß daher als die Muttersubstanz der Bernsteinsäure angesehen werden.

Zum Nachweis der Bernsteinsäurebildung werden 50—100 g Hefe mit 1—10 g der zu untersuchenden Stickstoffverb. und 1—2 l einer 10%ig. Rohrzuckerlsg. bei Zimmertemp. angesetzt, nach beendeter Gärung über Tonfilter abgesaugt und das klare Filtrat zum Sirup eingedampft. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wird erschöpfend mit Ä. extrahiert, der Ä.-Auszug nach dem Abdestillieren des Ä. mit W. aufgenommen, mit Tierkohle gekocht, zum Sirup eingeengt und der Krystallisation überlassen. Nach 24 Stdn. streicht man auf Ton und trocknet die hinterbleibenden Krystalle bei 110°. — Bei den Gärverss. unter Zusatz verschiedener Aminosäuren ergab sich, daß nur die Glutaminsäure die Bernsteinsäurebildung abnorm befördert, während alle anderen eine Verminderung der Bernsteinsäure bis fast auf die Hälfte der bei der Gärung ohne jeden Zusatz entstehenden Menge bewirken; die letztere wurde in zahlreichen Verss. zu 0,24—0,60% vom Zuckergewicht ermittelt. — Die B. der Bernsteinsäure wird analog der der Fuselöle erklärt: Die in stickstofffreier Zuckerlsg. befindliche Hefe vermag zwar Zucker zu spalten, ist aber zunächst nicht imstande, neue Zellen zu bilden, da es ihr an dem zur Eiweißsynthese erforderlichen Stickstoff gebricht. Infolgedessen wird ein Teil der Zellen absterben, der Zellinhalt tritt in die Lsg. über und unterliegt der Autolyse. Dabei werden aus dem Eiweiß Aminosäuren, darunter auch Glutaminsäure, abgespalten, welche nun von den noch lebenskräftigen Zellen zur Assimilation verwendet werden. Die Assimilation geht wahrscheinlich so vor sich, daß zunächst nur NH_3 abgespalten wird, welches mit Bruchstücken des Zuckers zum Eiweißaufbau verwendet wird, während der stickstofffreie Rest, event. nach weiterer Umwandlung von der Zelle ausgeschieden wird. Da die verschiedenen Hefen, je nach der Rasse und Behandlung, einen sehr verschiedenen N-Gehalt aufweisen, ist damit auch die sehr wechselnde Menge der gebildeten Bernsteinsäure erklärt. Die Resultate weisen ferner eine Proportionalität zwischen vergorener Zuckermenge und gebildeter Bernsteinsäure auf, was nach dem Vf. mit seiner Ansicht nicht im Widerspruch steht, da der Eiweißstoffwechsel der Hefe normalerweise nur bei Ggw. von Zucker vor sich geht. Eine weitere Stütze für die vertretene Anschauung ist darin zu erblicken, daß in einer stickstoffreichen (d. h. in mit Asparagin oder Ammoniumsalzen versetzten Zuckerlsg.) nur geringe Mengen von Bernsteinsäure entstehen, da die Hefe den zum Eiweißaufbau nötigen Stickstoff aus der Lsg. entnehmen kann, ohne daß eine teilweise Selbstverdauung einzutreten braucht.

Bei allen Verss., in denen eine relativ geringe Menge Glutaminsäure zugesetzt wurde, zeigte sich, daß sie während der Gärung quantitativ verbraucht wurde, während die gebildete Bernsteinsäure 100—200% der Theorie betrug, was sich dadurch erklärt, daß nach Verbrauch der zugesetzten Glutaminsäure die Hefe in

normaler Weise die in der eigenen Zellsubstanz enthaltene Glutaminsäure in Bernsteinsäure umwandelt. — Setzt man außer Glutaminsäure andere Substanzen mit leicht abspaltbarem Stickstoff zu, so kann die Bernsteinsäurebildung auf einen minimalen Betrag, ähnlich wie in den Verss. ohne Glutaminsäure, herabsinken. Ohne Ggw. von Zucker werden stets nur sehr geringe Mengen Bernsteinsäure produziert. Acetondauerhefe oder mit Chlf.-W. abgetötete Hefe vermag nicht, Bernsteinsäure zu bilden. — Der chemische Mechanismus der Entstehung der Bernsteinsäure dürfte in erster Phase der B. der Fuselöle aus Aminosäuren analog sein: Die Glutaminsäure wird zunächst unter Ammoniakabspaltung in Oxyglutarsäure verwandelt. Diese wird in Ameisensäure u. Bernsteinsäurehalbaldehyd zerlegt und der letztere zu Bernsteinsäure oxydiert. (Biochem. Ztschr. **18**. 391 bis 423. 17/6. [15/4.]; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1909**. 645—72. Juli. Berlin. Inst. für Zuckerind.) MEISENHEIMER.

Franz Duchâček, *Einwirkung verschiedener Antiseptica auf die Enzyme des Hefepreßsaftes.* Kleine Mengen *Phenol* (0,1%) schädigen die *Gärwirkung des Hefepreßsaftes* fast gar nicht, Zusätze von 0,5% setzen sie um etwa 40% herab, 1,2% zerstören sie völlig. Zugabe von *Chloroform* bis zur Sättigung (0,8%) schwächt nur unbedeutend, eine Erniedrigung der $CHCl_3$-Konzentration auf 0,5% verursacht eine ausgiebige Erhöhung der Gärkraft, wogegen größere Mengen eine starke Abnahme der Enzymtätigkeit zur Folge haben (bei 17% Chlf. um 64%), wohl infolge B. von schädlichen Zersetzungsprodd. des Chlf. während der Gärung. *Chloralhydrat* erhöht in kleinen Dosen (0,7%), welche aber die Asepsis vollständig gewährleisten, die Gärkraft insbesondere gärschwacher Säfte stark (bis um 27%); erst bei einer Konzentration von etwa 4% wird die Zymase zerstört. 0,1% *Benzoesäure* und *Salicylsäure* schädigen etwas; bei 0,2—0,25% gehen 25—35% der Gärkraft zugrunde. Salicylsäure wirkt infolge Anwesenheit des Phenolhydroxyls energischer als Benzoesäure. Bei der Mehrzahl der Verss. war zu beobachten, daß die Antiseptica, und zwar auch die, welche den Gesamterfolg der Gärung erheblich aufbessern, insbesondere Chlf. und Chloralhydrat, anfangs ungünstig einwirken, d. h. also *Zymase* zerstören. Späterhin wird aber auch die *Endotryptase* geschädigt, wodurch die zunächst verminderte Gärkraft wieder eine Steigerung erfährt. (Biochem. Ztschr. **18**. 211—27. 17/6. [25/4.] Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftlichen Hochschule.) MEISENHEIMER.

Julian L. Baker und **H. F. E. Hulton**, *Das Verhalten von Weizenmehl gegen Bäckerei- und Brauereihefe.* Durch eingehende Verss. konnten Vff. das Vorhandensein einer für Brauereihefe giftigen Substanz im Mehl bestätigen. Die schädigende Wrkg. ist bei Ggw. von destilliertem W. am stärksten, weniger bei Leitungswasser, u. wird bei Anwesenheit von K_2SO_4 aus anderen Salzen beinahe aufgehoben. Bäckereihefe wird durch das Toxin nicht beeinflußt. Dieselbe vergärt mit destilliertem W., mit Leitungswasser oder mit hartem W. angemachte Teige in derselben Zeit. Die durch K_2SO_4 bedingte Erhöhung der Gärkraft kommt nicht durch Aktivierung der Mehldiastase zustande, sondern durch eine Hemmung des Mehltoxins. Brauereihefe ist nur imstande, kleine Mengen der im Mehle vorhandenen Kohlenhydrate zu vergären, wenn zur Teigbereitung destilliertes W. benutzt wird. Wenn Brauereihefe 3-mal in Whiskywürze gezüchtet wird, nimmt dieselbe die Eigenschaften der Bäckereihefe an, nicht jedoch in gehopfter Würze. Bäckereihefe scheint gegen das Getreidetoxin immun zu sein, da dieselbe in einer aus solchen Cerealien bereiteten Würze gewachsen ist, die Toxine enthalten. Eine so bereitete Hefe besitzt bei Ggw. von Mehltoxin eine viel höhere Gärkraft als Brauereihefe, die in einer gekochten und daher entgifteten Würze gewachsen ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 778—81. 31/7.) BRAHM.

Julian L. Baker und **H. F. E. Hulton**, *Die Giftigkeit von Mehlen gegenüber Saccharomyces cerevisiae.* (*Obergärige Brauereihefe.*) Vff. konnten feststellen, daß bei der Vergärung von Zucker durch Brauerei- u. Bäckereihefe durch vorhandenes K_2SO_4 das gebildete Gasvolumen nicht vergrößert wird. Wenn Mehl mit destilliertem W. ausgezogen wird, entsteht ein für Brauereihefe giftiger Extrakt. Durch Zusatz von K_2SO_4 sinkt die Giftigkeit. Ein Zusatz von Mehl zu einer gärenden Brauereihefezuckerlsg. hebt die Gärung auf, während K_2SO_4-Zusatz die Gärung bestehen läßt. Die Gärung eines wss. Mehlextraktes durch Brauereihefe wird durch Zusatz von Mehl verlangsamt, während Mehl oder Mehlextrakt auf die Gärwrkg. von Bäckereihefe ohne Einw. ist. Eine aus Malz, Roggen u. Mais bereitete Würze verhält sich toxisch gegen Brauereihefe. Durch Aufkochen wird die Giftigkeit aufgehoben. Hohe Tempp. auf der Darre zerstören die toxischen Eigenschaften des Malzes von Gerste, während die Keimung dies nicht bewirkt. Durch Erhitzen von Mehl auf 100° während mehrerer Stunden wird die Giftwrkg. gegen Brauereihefe bedeutend herabgesetzt. Brauereihefe vergärt Mehle bei Ggw. von KCN, wodurch die entstehende Gasmenge reduziert wird. K_2SO_4-Zusatz bewirkt keine Verbesserung der Gärwrkg. Die Mehltoxine waren in W. nicht l. (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 781—84. 31/7.) BRAHM.

Charles Russ, *Die elektrischen Reaktionen einiger Bakterien und eine Anwendungsform des elektrischen Stromes zur Auffindung von Tuberkelbacillen im Harn.* Vf. stellte Verss. an, ob Bakterien, die in einem Elektrolyten suspendiert sind, nach einer Elektrode hin wandern, und ob auf diese Weise eine Trennung verschiedener Bakterien möglich ist. Die Verss. ergaben, daß manche Bakterien sich an der einen oder anderen Elektrode ansammeln, abhängig von der Natur des Elektrolyten. Der. Vers. gelang mit lebenden und abgetöteten Bakterien. Vf. glaubt, die Methode zur Differenzierung benutzen zu können. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. **81**. 314—22. 8/7. [24/6.].) BRAHM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Kalähne, *Untersuchungen über den Desinfektionswert der von der Firma Schülke und Mayr hergestellten Carbolsäuretabletten im Vergleich mit anderen Desinfektionsmitteln.* (Vgl. auch Hyg. Zentralbl. **4**. 201; Desinfektion **2**. 110; C. **1908**. II. 969. 1949; **1909**. I. 1598.) Die Desinfektionskraft der Phenostaltabletten erwies sich etwas $1^1/_2$-mal stärker als die der Carbolsäure, sie entsprach etwa der Stärke gleich-%ig. Lsgg. von Lysol u. Kresolseifenlsg. Die dem Ministerialerlaß von 19/10. 1907 entsprechende Kresolseifenlsg. war völlig gleichwertig dem Lysol. Beim Zusammenbringen von Carbolsäuretablettenlsg. mit eiweißhaltigen Fll. entsteht ein geringer Nd., durch den Bakterien eingehüllt werden und so der Desinfektion entgehen können. Durch geringes Schütteln ließ sich dieser Übelstand beseitigen. — Der schädigende Einfluß der Witterung auf die Haltbarkeit der Tabletten ist durch geeignete Verpackung vermeidbar; die Fähigkeit, höhere Tempp. ohne Nachteil zu ertragen, läßt das Präparat auch für die Verwendung in den Tropen geeignet erscheinen, wenn die Verpackung sorgfältig genug ausgeführt wird, um das Eindringen der in jenen Gegenden höheren Feuchtigkeit der Luft zu verhindern. — Ein Hindernis für die Einführung der Tabletten in die Praxis wird voraussichtlich ihr Preis sein. (Desinfektion **2**. 233—41. Mai. Berlin. Hyg.-chem. Lab. d. Kaiser Wilhelms-Akad.) PROSKAUER.

H. Bechhold, *Desinfektion und Kolloidchemie.* Vf. nimmt an, daß bei der äußeren Desinfektion die Adsorption eine Hauptrolle spielt. Hieraus erklärt sich

sowohl die Tatsache, daß ein Desinfiziens in wss. Lsg. besser wirkt als in alkoh. oder Acetonlsg., wie auch die Erscheinung der Entwicklungshemmung; ginge das Desinfiziens eine feste chemische Verb. mit dem Mikroorganismus ein, so könnte man sich schwer vorstellen, wie dieser Keim, aus der Desinfektionslsg. entfernt, von neuem sich zu vermehren beginnt. Neben den Adsorptionserscheinungen dürften indes auch rein chemische Einflüsse geltend sein. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **5**. 22—25. Juli.) HENLE.

Herbert Grünbaum, *Zur Geschichte der Vergiftung durch Kohlenoxydgas und zur Geschichte der physiologischen Wirkung von schwefliger Säure.* (Vgl. LEWIN, S. 552, v. LIPPMANN, S. 553.) Der Vf. macht auf „CHRISTOPH BERGNERS chymische Versuche u. Erfahrungen" (Prag 1792) aufmerksam. Darin warnt dieser vor der Gefährlichkeit verschiedener chemischer Arbeiten, u. das erste Kapitel handelt „Von dem schädlichen Kohlendampf". Er war sich der giftigen Wrkg. der Kohlenoxydgase wohl bewußt. — WASSERBERG will in seiner „Abhandlung vom Schwefel", die eine vorzügliche *Monographie des Schwefels* und eine Zusammenstellung von Literaturauszügen zeitgenössischer Kollegen ist (Wien 1788), mit den Wrkgg. der schwefligen S. bekannt machen. Er führt die diesbezüglichen physiologisch-experimentellen Verss. von BROWN-LANGRISH an, der bei seinen Verss. äußerst gründlich zu Werke ging u. eine treffende Schilderung der Vergiftung durch schweflige S. auf experimenteller Grundlage gegeben hat. Diese Verss. von LANGRISH dürften besonders für den Physiologen von Interesse sein, da sie ein typisches Beispiel der im 18. Jahrhundert seltenen Unterss. am Tierkörper sind. WASSERBERG gibt Anweisungen, wie man mit schwefliger S. Ungeziefer vertilgen kann. (Chem.-Ztg. **33**. 709. 1/7. Schönebeck a/E.) BLOCH.

Ed. Bonjean, *Verwendung von Wasserstoffperoxyd im Molkereiwesen zum Waschen der Geräte und Gefäße.* Es liegt kein Grund vor, sich der Verwendung des H_2O_2 zum Waschen der mit Milch in Berührung gekommenen Geräte und Gefäße zu widersetzen, da es im Interesse der öffentlichen Wohlfahrt liegt, daß diese möglichst keimfrei gehalten werden. Allerdings darf nicht als Endzweck die Einführung von H_2O_2 in die Milch verfolgt werden; die geringen Mengen H_2O_2, die bei sorgfältiger Handhabung in die Milch gelangen, dürfen selbst durch die empfindlichsten Rkk. nicht nachzuweisen sein; eine konservierende Wrkg. können sie auf die Milch nicht ausüben. (Ann. des Falsifications **1**. 59—65. Dezember 1908.) RÜHLE.

A. Zoffmann, *Holz und Metall in den Molkereien.* Buttermilch von Rahm, der in einer Holztonne gesäuert war, besaß einen reineren Geschmack als Buttermilch von Rahm, der in einem Metallgefäße aufbewahrt worden war; letztere hatte einen metallischen Geschmack. Die zugehörigen Butterproben schmeckten in frischem Zustande gleich; nach drei Tagen hatte jedoch die Butter von Rahm aus Metallgefäßen den gleichen metallischen Geschmack wie die Buttermilch, während sich die Butter von Rahm aus Holzgefäßen reinschmeckend erhielt. Gefäße aus Teakholz haben sich besser bewährt als solche aus Eichenholz. (Milch-Ztg. **38**. 340—41. 17/7. Kopenhagen.) RÜHLE.

L. A. Rogers und **C. E. Gray**, *Der Einfluß des Säuregrades von Rahm auf Geruch und Geschmack der Butter.* (Vgl. ROGERS, S. 140.) Butter unterliegt beim Lagern, selbst wenn dies bei sehr niedriger Temp. geschieht, häufig ausgesprochenen Veränderungen, die um so deutlicher auftreten, je höher der Säuregrad des Rahms, von dem die Butter stammt, war. Als Ursache für das rasche Verderben von Butter aus Rahm mit hohem Säuregrad konnten gewisse, in Rahm und Butter vor-

kommende Bakterien nicht erkannt werden, ebensowenig wie von Bakterien erzeugte Enzyme, da das Verderben durch Erhitzen des gereiften Rahms nicht verhindert werden konnte. Eine allmählich zunehmende Verschlechterung des Geruchs und Geschmacks von Butter konnte erzeugt werden, wenn zu dem Rahm vor dem Buttern verschiedene SS. (Milchsäure, Essigsäure, HCl) hinzugefügt wurden, in dem Maße, daß der Säuregehalt bis auf 0,45% (berechnet auf Milchsäure) des Rahms stieg. Diese Ergebnisse zeigen, daß die S., die normalerweise durch die Tätigkeit der Milchsäurebakterien im Rahm entsteht, oder die dem Rahm unmittelbar als reine S. zugefügt wird, eine langsame Zers. einer oder mehrerer der leicht zersetzlichen Verbb. der Butter veranlaßt oder befördert. Es empfiehlt sich demnach für den Handel, Butter aus süßem, pasteurisiertem Rahm ohne Zusatz eines Säureweckers herzustellen. Wenn so hergestellte frische Butter auch für manchen einen zu milden Geruch und Geschmack haben mag, so unterliegt sie doch weniger Veränderungen beim Lagern als nach dem üblichen Verf. hergestellte Butter, ist also nach dem Lagern höherwertig als diese. (U. S. Dep. of Agric. Bureau of Anim. Ind. Bulletin **114**. 10/6. Sep. v. Vf. Juli. 22 Seiten.) RÜHLE.

Sully Thomas, *Bemerkung zu der anormalen Zusammensetzung gewisser Jungweine der Ernte 1908.* Es handelt sich um Rotweine, die geringen Gehalt an A., dagegen hohen Gehalt an S., Extrakt und Mineralbestandteilen, bedingt durch hohen Gehalt an Weinstein, besaßen. Es wird dies darauf zurückgeführt, daß die Ernte vor völliger Reife der Trauben stattgefunden hat. Im Durchschnitte von 50 Proben betrug der Gehalt an A.: 7,3°, sowie der Gehalt in 1 l an Gesamtsäure (als H_2SO_4) 6,28 g, nichtflüchtiger S. (als H_2SO_4) 6,08 g, Extrakt bei 100° 23,81 g, Mineralbestandteilen 3,24 g, Weinstein 6,20 g, Weinsäure 1,06 g, reduzierendem Zucker 1,40 g, K_2SO_4 0,60 g. (Ann. des Falsifications **1**. 11. November 1908. Nîmes. Lab. municipal.) RÜHLE.

Lucien Sémichon und **Isidore Boso**, *Beiträge zur Zusammensetzung der Weine des Weinbaugebietes der Aude.* Es wird zunächst der Wert einer umfassenden Weinstatistik für alle am Weinbau und Weinhandel Beteiligten und für die Weinbeurteilung besprochen, sowie die bei Entnahme und Unters. der Proben zu beobachtenden Maßnahmen. Untersucht wurden 8 Weißweine u. 54 Rotweine. Die Erhebungen bei der Probeentnahme erstreckten sich unter anderem auf Feststellung der Art der Rebstöcke, Zeit der Ernte, etwaige Zusätze (SO_2, Gips, Salz, Bisulfit, Tannin, Weinsäure u. a.), die bei der Lese gegeben werden, Umstände, die wichtig für die Beurteilung eines Weines sind. An Stelle der Verwendung von Gips und Salz ist heute vielfach die von schwefligsauren Salzen getreten, deren Gebrauch, bei vernünftiger Ausführung, feine, sich rasch klärende Weine von lebhafter Farbe und unvermindertem natürlichen Säuregehalte liefern wird. Die Verwendung von Weinsäure ist gerechtfertigt, wenn die Beeren infolge zu hoher Reife Mangel an S. leiden, doch würde es möglich sein, durch Verwendung schwefligsaurer Salze diejenige von Weinsäure einzuschränken und die natürliche S. zu konservieren, was in jedem Falle vorteilhaft ist. Die öfters geäußerte Meinung, daß die Weine nur Spuren oder gar keine freie Weinsäure enthielten und somit ein Zusatz solcher nachzuweisen wäre, ist falsch. — Der Besprechung der Ergebnisse der Unterss. schließt sich eine kritische Bewertung der Analysenverff., insbesondere der in Frankreich und Deutschland zur Best. der gesamten und der freien Weinsäure, sowie des K (Weinstein), dienenden Verff. an. Zur Best. der freien Weinsäure haben Vff. das Verf. von PASTEUR-REBOUL verwendet, nach dem alle untersuchten Weine wahrnehmbare und oft ansehnliche Mengen freier Weinsäure enthielten. Diese Beobachtung ist von großer praktischer Bedeutung, da in manchen

Ländern, besonders in Deutschland, fälschlich angenommen wird, daß in heißen Gegenden, zu denen das Weinbaugebiet der Aude gezählt wird, die Lese stets bei einer solchen Reife der Beeren vorgenommen würde, daß sie keine freie Weinsäure mehr enthalten könnten. Das deutsche Verf. der Best. der freien Weinsäure schließt eine Reihe möglicher Fehler ein (wie Veränderung der Alkalität der Asche gegipster Weine u. a.). Unter den untersuchten Weinen von garantierter Naturreinheit sind einige, die nach den deutschen Beurteilungsnormen im Hinblick auf ihren Gehalt an freier Weinsäure, an Asche u. an Extrakt als verfälscht angesehen werden müßten. Vff. hoffen, daß die von ihnen gegebenen Unterss. beitragen werden, eine Abänderung dieser Normen herbeizuführen. Die in den Tabellen angeführten, nach den deutschen Verff. ausgeführten Beststs. von flüchtiger S., freier und gesamter Weinsäure, Asche und deren Alkalität sind von FIEHE (vgl. Chem.-Ztg. **32**. 1105; C. **1908**. II. 2026) angestellt worden. Wegen aller Einzelheiten, insbesondere der Analysenergebnisse muß auf das Original und auf FIEHE (l. c.) verwiesen werden. (Ann. des Falsifications **1**. 67—84. Dezember 1908. Stat. önolog. de l'Aude.) RÜHLE.

R. Engeland, *Zur Kenntnis der Bestandteile des Fleischextraktes.* (Literatur vgl. Original.) Vf. hat Unterss. begonnen, um die Konstitution der aus mehr oder weniger verändertem Fleischextrakt gewonnenen Basen zu ermitteln. Ausgangsmaterial vorliegender Unterss. bildete über die Goldverb. gereinigtes Carnitin, das aus einer Aufarbeitung von $^1/_2$ kg LIEBIGs Fleischextrakt (vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 658; C. **1909**. I. 566) stammte. — Da durch Kochen des *Carnitins* auf dem Wasserbade mit HCl-haltigem A. ein *Äthylester* dargestellt u. als Platinat, wl. in W., isoliert werden konnte, enthält das Carnitin eine Carboxylgruppe. Denselben Äthylester hat schon KRIMBERG (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 417; C. **1908**. II. 81) in den Händen gehabt, ihn aber falsch gedeutet; er ist nicht identisch mit dem *Oblitin*, da dieses mit $AuCl_3$ ein wohl charakterisiertes Doppelsalz liefert (vgl. KUTSCHER, Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 330; C. **1906**. II. 613), während der Carnitinäthylester mit $AuCl_3$-Lsg. sofort zers. wird unter B. von Carnitinchloraurat. — Auch aus *Novain* erhielt Vf. einen Äthylester, dessen Chloroplatinat dieselbe Zus. u. Eigenschaften zeigte wie das des Carnitinäthylesters. Dadurch ist die Identität von Carnitin und Novain im höchsten Grade wahrscheinlich gemacht. Aus dem aus Novain gewonnenen Äthylesterchloroplatinat ließ sich mittels H_2S ein Chlorid gewinnen, das mit $AuCl_3$ ein Doppelsalz von der Zus. des Carnitinaurats lieferte, das jedoch den niedrigen F. 135° zeigte. Demnach ist dem Novain jedenfalls in geringer Menge eine Substanz beigemengt, die hartnäckig anhaftet und nur durch Überführung in den Äthylester abgetrennt werden kann. In der Tat konnte aus der Mutterlauge des Carnitinäthylesterplatinats ein Aurat erhalten werden, das wahrscheinlich mit dem des *Homobetains* identisch ist.

Das dritte O-Atom des Carnitins ist in einer OH-Gruppe enthalten. Das aus reinem Platinat des Carnitinäthylesters gewonnene Chlorid lieferte nämlich mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade nach der Gleichung:

$$ClNC_6H_{14}(OH)\cdot COOC_2H_5 + CH_3COCl = ClNC_6H_{14}(O\cdot COCH_3)COOH + C_2H_5Cl$$

Acetylcarnitin; Platinat, $(C_9H_{18}O_4N)_2PtCl_6$, hellorange, sehr kleine Krystalle, F. 199°, zers. sich bei 201° unter lebhaftem Aufschäumen; nicht wl. in W. — Um die wechselseitige Stellung der Hydroxyl- und der Carboxylgruppe zu ermitteln, unterwarf Vf. die Verb. dem oxydativen Abbau. — Aus dem Carnitinchlorid oder dem Chlorid des Carnitinäthylesters wurde in Na_2CO_3-Lsg. + Calciumpermanganat bei 70° ein wahrscheinlich mit dem *β-Homobetainchlorid* identischer Körper erhalten, unl. in A.; $C_6H_{14}NO_3AuCl_4$, zll. in W., ohne scharfen F.; Platinat, ll. in W. — Der

aus dem Homobetainchlorid mittels HCl-haltigem A. gewonnene *Äthylester des Homobetains* lieferte das Platinat $(C_6H_{13}NO_3 \cdot C_2H_5)_2PtCl_6$; orangerot, wl. in W., zers. sich bei 210—211° unter Schwärzung und lebhaftem Aufschäumen, sintert einige Grade vorher etwas zusammen und erwies sich mit einem synthetischen Prod. als identisch. — Aus diesen Rkk. des Carnitins ergibt sich, daß es eine *α-Oxy-γ-trimethylaminobuttersäure* von normaler Struktur ist, u. dem Chlorid also die Struktur $Cl(CH_3)_3N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH$ zukommt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2457 bis 2462. 10/7. [8/6.] Marburg. Physiolog. Inst. der Univ.) BUSCH.

Hugo Kühl, *Die Borsäure als Konservierungsmittel.* Aus den Mitteilungen geht hervor, daß der Borsäure und dem *Borax* nicht die konservierenden Eigenschaften zukommen, welche die Konservenfabrikanten in ihnen vermuten. (Pharm. Zentralhalle **50**. 559—61. 8/7.) HEIDUSCHKA.

A. J. J. Vandevelde, L. Bosmans und A. Revijn, *Untersuchungen über Brotgärung.* Teil I. *Die Rolle des Glutens.* Um zu erfahren, welche Rolle das *Gluten* bei der Gärung des Brots spielt, ließ man Mehle von verschiedenem Glutengehalt und Mehle, die der Einw. der Hitze ausgesetzt gewesen waren, in der Weise gären, daß man je 40 g des hefehaltigen Teigs in ein Glasrohr einführte, den Teig komprimierte, die Glasrohre in vertikaler Lage bei 20° sich selbst überließ und die Höhe des Teigs in den Rohren zu Beginn des Vers., nach 4 Stdn. und nach 24 Stdn. ablas. Die Differenz zwischen den Ablesungen in mm diente als Maßstab für die Intensität der Gärung. Die Verss. mit Mehlen von verschiedenem Glutengehalt lehren, daß die Gärenergie umgekehrt proportional ist dem Gehalte des Mehls an Gluten, wogegen aus den mit zuvor erhitztem Mehl angestellten Verss. hervorgeht, daß die Volumzunahme des Teigs am beträchtlichsten ist, wenn das Gluten intakt oder nur wenig verändert ist, daß sie zurückgeht, wenn das Gluten durch Erhitzen seine elastischen Eigenschaften verloren hat. Was die Einw. der Hitze auf das Mehl angeht, so bleibt der Gesamtgehalt des Mehls an Proteinen derselbe; die Eigenschaften des Glutens ändern sich jedoch in der Weise, daß seine elastischen Bestandteile beträchtlich abnehmen, so daß die Proteine durch W. ausgelaugt werden, u. dem Teig durch Kneten nur noch sehr wenig oder gar kein Gluten mehr entzogen werden kann.

Im Anschluß an diese Verss. wurden ferner sowohl mit den Mehlen von verschiedenem Glutengehalt wie auch mit den zuvor erhitzten Mehlen Brotbereitungsverss. angestellt, und es wurde die D. der erhaltenen Brote bestimmt. Es ergab sich eine Abhängigkeit der D. vom Glutengehalte des Mehls in der Weise, daß mit zunehmendem Glutengehalt des Mehls die D. des mit diesem Mehl gebackenen Brots abnimmt, so daß die mit Hilfe von zuvor erhitztem Mehl gebackenen Brote eine ganz besonders hohe D. aufweisen. — Aus den Verss. muß man schließen, daß die Rolle des Glutens bei der Brotgärung im wesentlichen eine mechanische ist, indem es vermöge seiner Elastizität die durch die Gärung erzeugten Gase zurückhält. (Bull. Soc. Chim. Belgique **23**. 267—83. Juni. Gent. Nahrungsmittelschule.) HENLE.

Aufrecht, *Über einige neuere diätetische Präparate.* Ferronia. Es ist ein eisenhaltiges Brot, das Bleichsüchtigen, Blutarmen etc. als Kräftigungsmittel empfohlen wird; außer seinem höheren Gehalte an Fe (Asche 1,72%, darin Fe_2O_3: 0,048 g) unterscheidet es sich in nichts von gewöhnlichem Brote. — GEBRÜDER JOSTYS Energa-Nährzwieback mit elektrolytischem Eisen-Malzextrakt. Der Zwieback gleicht im Geschmack gewöhnlichem Handelszwieback, unterscheidet sich von solchem unwesentlich nur in der Farbe und im Eisengehalt (Asche 0,86%,

darin Fe: 0,062 g, P_2O_5: 0,217 g, CaO: 0,086 g). (Ztschr. f. öffentl. Ch. **15**. 247—48. 15/7. Berlin.) RÜHLE.

J. Kochs, *Beiträge zur Kenntnis der Erdbeerrohsäfte bestimmter Sorten.* Vf. untersuchte die Rohsäfte von 30 verschiedenen Erdbeersorten. Die Früchte wurden mittels Maschine zerquetscht und der Fruchtbrei im Gärkeller der eigenen Vergärung unterzogen. Nach Beendigung des Gärprozesses und Ersatz der im Gefäß befindlichen CO_2 durch Luft wurde zunächst der Verlust festgestellt und sodann die Säfte möglichst gleichmäßig abgepreßt. Die Untersuchungsergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt. Aus dieser Tabelle ergeben sich neben einigen Ausnahmen folgende Schwankungen: Durchschnittsgewicht der Erdbeeren 0,9 bis 16,2 g; D. des vergorenen Saftes 1,0032—1,0117; A. 1,48—3,97 g in 100 g Saft; Extrakt direkt 1,86—3,16 g; Zucker 0,14—0,52 g; zuckerfreies Extrakt 1,66—2,83 g; Gesamtsäure 0,73—1,60 g; Mineralstoffe 0,257—0,528 g; Alkalität 3,9—6,4 ccm; Alkalitätszahl (ccm n. S. auf 1 g Asche) 10,09—13,85. Die Monatserdbeere Sanssouci weicht als Kulturerdbeere am meisten ab, sie ähnelt mehr der Walderdbeere. Ein besonders eigentümliches Verhalten zeigt auch Belle Bordelaise, die ebenfalls eine Kreuzung der Walderdbeere zu sein scheint. (Pharm. Zentralhalle **50**. 585—87. 15/7. Dahlem b. Steglitz. Versuchsstation f. Obst- u. Gemüseverw. a. d. Gärtnerlehranstalt.) HEIDUSCHKA.

Jerome Alexander, *Die Wirkungen von Kolloiden auf die Krystallisation. Die Funktion der Gelatine im Sahneneis.* Sahneneis, welches ohne Verwendung irgend eines Kolloids hergestellt wird, fällt griesig, körnig oder sandig aus, wogegen ein geringer Zusatz von Gelatine dem Sahneneis Wohlgeschmack u. Weichheit verleiht. Man muß annehmen, daß die Funktion der Gelatine die eines die Krystallisation verhindernden Kolloids ist; über mkr. Unterss. von Sahneneis, das mit und ohne Kolloid hergestellt wird, soll später berichtet werden, da erst noch ein App. konstruiert werden soll, in welchem das Schmelzen des Eises während der mkr. Beobachtungen verhindert werden kann. — Verss. über den Einfluß der Ggw. von Gelatine auf die Krystallisation von Gipslsgg. ergaben, daß schon ein geringer Gelatinezusatz die Krystallisation von Gips völlig verhindern kann. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **4**. 86—87. Februar.) HENLE.

Wilhelm Lange, *Über den Gehalt der Handelsgelatine an schwefeliger Säure.* Obwohl die Gelatine in der Nahrungsmitteltechnik vielfache Verwendung findet, sind nur spärliche Angaben in der Literatur über ihren Gehalt an SO_2 vorhanden. Zur qualitativen Prüfung auf SO_2 hat sich das in der Anlage *d* der Ausführungsbestst. *D* zum Fleischschaugesetze für Fleich vorgeschriebene Verf. als recht brauchbar erwiesen. Quantitativ läßt sich SO_2 in reiner Gelatine jodometrisch bestimmen, da Jod in einer bei der Titration üblichen Verdünnung und in der Zeit, die zur Titration erforderlich ist, auf reine Gelatine nicht merkbar einwirkt. Jedoch gibt das Verf. bei den weitaus meisten SO_2 enthaltenden Gelatinen des Handels zu hohe Werte. Will man den Gehalt an SO_2 in der Gelatine genau bestimmen, so läßt man, analog der in den erwähnten Ausführungsbestimmungen für Fleisch gegebenen Vorschrift 10—20 g zerschnittene Gelatine in einem Rundkolben von $^3/_4$ l Inhalt mit 500 ccm W. 15 Min. lang aufquellen, bringt sie dann durch gelindes Erwärmen in Lsg., setzt zur Verhütung des Schäumens 2—3 g Tannin hinzu, vertreibt die Luft aus dem Kolben und Kühler durch CO_2 u. destilliert nach Zusatz von 20 ccm H_3PO_4 (D. 1,15) unter langsamem Einleiten von CO_2 200—250 ccm der Lsg. in eine Jodlsg. enthaltende Vorlage. Nach dem Abfiltrieren der etwa mit übergegangenen unl. Fettsäuren wird die gebildete SO_3 als $BaSO_4$ bestimmt. Bei dem Destillations-

verf. werden kleine Mengen SO_3 gebildet, die nicht auf einen Gehalt der Gelatine an SO_2 zurückgeführt werden können, worauf bei der Prüfung der Gelatine Rücksicht zu nehmen sein wird.

Nach den Unterss. des Vf. ist die Verwendung der SO_2 in der Gelatinefabrikation anscheinend allgemein gebräuchlich; 22 Proben = 69% der untersuchten Muster enthielten bis 0,125% und 10 Proben = 31% mehr als 0,125% schweflige S. Die fünf höchsten Werte waren 0,216, 0,219, 0,247, 0,371 und 0,467%.

Verss. über das Verhalten der Gelatine gegen gasförmige SO_2 zeigten, daß trockene Gelatine eine große Menge des Gases aufzunehmen vermag (10,1 Vol.-Tle. auf 1 Vol. Gelatine); gequollene Gelatine enthielt nach dem Behandeln mit SO_2 weit weniger daran, als die trockene. Bei der Berührung geschwefelter Handelsgelatine sowohl mit trockener, als auch mit durch Wasserdampf gesättigter Luft von Zimmertemp. wird weder SO_2 abgegeben, noch findet eine Abnahme derselben infolge Oxydation zu H_2SO_4 statt. Die SO_2 entweicht nicht beim kurzen Kochen der wss. Gelatinelsg.; beim Wässern der Gelatine nimmt der SO_2-Gehalt jedoch ganz erheblich ab, wobei ein vor dem Wässern eingeschaltetes ½-stdg. Vorbad mit 1%ig. HCl einen günstigen Einfluß ausübt.

Während Jodlsg., wie durch die Unterss. von W. Kerp nachgewiesen worden ist, auf die im Wein u. im geschwefelten Dörrobst enthaltenden komplexen Verbb., wie acetaldehyd- u. glucoseschweflige S., in der Weise einwirkt, daß eine Oxydation durch die Jodlsg. nur in dem Maße erfolgt, wie ein Zerfall der komplexen Verb. in freie H_2SO_3 und Aldehyd, bezw. Traubenzucker eintritt, wirkt sie auf die in der Gelatine enthaltene H_2SO_3 ununterbrochen ein. Diese ist daher in der Gelatine nicht in einer ähnlichen Form, wie im Wein oder Dörrobst enthalten, sondern im freien Zustande. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **32**. 144—57. Juli.) Proskauer.

Medizinische Chemie.

Léon Meunier, *Fermentierte Mehlsuppen.* Vf. berichtet über Verss. mit einer besonders in der Bretagne üblichen Mehlsuppe, die daselbst bei Magen- u. Darmstörungen zur Anwendung kommt. Dieselbe wird derart zubereitet, daß ein durchgemahlenes Hafermehl, d. h. ein Mehl mit sämtlichen Kleieteilen, mit lauwarmem W. angerührt und während 12 Stdn. mit Hefe vergoren wird. Nach dem Durchgießen durch ein Tuch wird das Filtrat aufgekocht. Durch die Fermentation wird die Stärke in löslichen Zustand übergeführt und zum Teil verzuckert, auch wird das Protein in einen l. Zustand übergeführt. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **16**. 263 bis 266. Mai.) Brahm.

E. Mameli und **G. Ciuffo**, *Ein neues Präparat „Quecksilberatoxyl", das mit unserem „Asiphyl" identisch ist, betreffend.* Vff. heben hervor, daß ihre Veröffentlichung über Asiphyl viele Monate früher erfolgt ist als die von Uhlenhuth und Manteufel (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **1**. 108; C. **1909**. I. 782) über das damit identische *atoxylsaure Quecksilber.* (Bollett. d. Societa Med.-Chirurg. d. Pavia [4/6.*] Sep. v. d. Vff. 2 Seiten.) Heiduschka.

Heinrich Schade, *Kolloidchemie und Balneologie.* Vf. legt dar, in welcher Weise die Kolloidchemie zur Lösung von Problemen balneologischer Natur beitragen kann. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **5**. 2—8. Juli.) Henle.

L. Borchardt, *Über die diabetische Lävulosurie und den quantitativen Nachweis der Lävulose im Harn.* II. Mitteilung. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **55**. 241; C. **1908**.

I. 2052.) In Übereinstimmung mit C. FUNK (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 507; C. **1908**. II. 1130; vgl. auch ANDERSEN, Biochem Ztschr. **15**. 76; C. **1909**. I. 319) findet Vf., daß bei Benutzung der BERTRANDschen Titrationsmethode irgendwelche in Betracht kommenden Differenzen zwischen Polarisations- u. Titrationswerten für den Zucker nicht bestehen. Es liegt also kein Grund vor für die Annahme eines linksdrehenden Zuckers im Diabetikerharn. Auch der nach Vf. konstant negative Ausfall der Lävuloseprobe entgegen VOIT (Ztschr. f. physiol. Ch. **58**. 122; C. **1909**. I. 224) und MALFATTI (Ztschr. f. physiol. Ch. **58**. 544; C. **1909**. I. 1047) spricht für diese Annahme. (Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 411—14. [22/5.] Königsberg. Chem. Lab. d. mediz. Klinik.) RONA.

Wilhelm Voit, *Erwiderung auf L. Borchardts II. Mitteilung: Über die diabetische Lävulosurie und den qualitativen Nachweis der Lävulose im Harn* (vergl. vorst. Ref.). Polemisches gegen BORCHARDT. Die BORCHARDTsche Lävuloseprobe ist unbrauchbar. (Ztschr. f. physiol. Ch. **61**. 92—94. 29/7. [3/7.] Nürnberg.) RONA.

Emil Abderhalden und **Peter Rona**, *Zur Kenntnis der peptolytischen Fermente verschiedenartiger Krebse.* Bei Unters. von Preßsäften verschiedener *Krebse* auf *peptolytische Fermente* zeigte es sich, daß diejenigen Carcinome, die zu der Gruppe der Adenocarcinome gehören, *Glycyl-l-tyrosin* genau ebenso spalten, wie normale Gewebszellen. Nur wenn der Krebs ganz aus bindegewebigem Stroma bestand (Scirrhus), fand keine Spaltung des Dipeptids statt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 415—17. 9/7. [27/5.] Berlin. Physiolog. Inst. d. tierärztl. Hochschule u. chem. Abt. d. URBAN-Krankenhauses.) RONA.

Manfredi Albanese, *Beitrag zur Kenntnis des Verhaltens und des Schicksals des Morphins bei der Morphinsucht.* (Vorläufige Mitteilung.) Die normale Hundeleber zeigt in vitro keine besondere Wrkg. auf das *Morphin.* Die Leber von morphingewöhnten Hunden verhält sich verschieden, wenn die Leber bald nach der letzten Gabe des Morphins auf ihr Verhalten untersucht wurde, oder wenn diese Prüfung erst einige Zeit nach dem Aussetzen der Morphineinspritzungen erfolgte. In ersterem Falle ist die morphinzersetzende Wrkg. ungefähr dieselbe wie bei einer normalen Leber. Während der Morphinhungerzeit jedoch zeigt die Leber von stark morphinisierten Hunden eine außerordentliche Fähigkeit, Morphin zu zersetzen. Diese erworbene antimorphinische Wirkung der Leber morphinhungernder Tiere scheint der Giftmenge proportional zu sein, welche das Tier vertragen kann. (Zentralblatt f. Physiol. **23**. 241—43. 10/7. [11/6.] Pavia. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM

R. H. Kahn, *Zur Frage nach der inneren Sekretion des chromaffinen Gewebes.* Vf. konnte, im Gegensatz von SCHUR und WIESEL, weder bei der *Narkose*, noch bei der Muskelarbeit einen Übergang von *Adrenalin* in das Blut oder eine Abnahme, geschweige denn ein Verschwinden des Adrenalins, bezw. der Chromierbarkeit des chromaffinen Gewebes feststellen. Auch die Verss. von WATERMANN und SMIT, die behaupten, daß während der Zuckerstichwrkg. das Blut des Versuchstieres mydriatische Wrkg. aufweise, lassen sich nicht bestätigen. Die Unterss. von A. MAYER, nach denen nach der Exstirpation beider Nebennieren der Zuckerstich keine Glykosurie hervorruft, wurden bestätigt. Über eine zweckmäßige Art der Anstellung der MELTZER-EHRMANNschen Rk. zum Zwecke des *Adrenalinnachweises* vgl. Original. (PFLÜGERS Arch. **128**. 519—54. 10/7. Prag. Physiolog. Inst. der deutschen Univ.) RONA.

Agrikulturchemie.

H. Briem, *Die Hartschaligkeit beim Rübensamen.* Es wird festgestellt, daß die sogenannte Hartschaligkeit beim Rübensamen nicht von einer Verholzung gewisser Zellen herrührt, sondern durch noch unbekannte Ursachen — vielleicht Mangel an Wachstum fördernden Enzymen — bedingt wird. Die Keimungsenergie wird durch längeres Erwärmen auf 50° gesteigert. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **38**. 144—50. Rübenzuchtstation von WOHANKA & Co.) MEISENHEIMER.

Albert Orth, *Beiträge zur Kenntnis des Bodens der Umgegend von Berlin.* Nach eingehender Behandlung der die Fruchtbarkeit u. die Ertragsmöglichkeit eines Bodens beeinflussenden Faktoren, berichtet Vf. über die physikalischen u. chemischen Analysen von 23 Bodenprofilen, die von Äckern 1.—8. Klasse stammten, erörtert die hieraus sich ergebenden Schlußfolgerungen und stellt eine Reihe von Leitsätzen auf, welche das Verständnis für die Bedeutung der naturgesetzlichen Produktionsgrundlagen der Bodenkultur vertiefen, zu ihrer Würdigung beitragen und mehr gesicherte Bodenaufnahmen herbeiführen sollen. (Landw. Jahrbb. **38**. Erg.-Bd. V. 1—57. Arbb. d. Ldw. Hochsch. Berlin; Festschr. zum 70. Geburtstag von HUGO THIEL.) MACH.

H. Gruner, *Der Porphyritboden am südlichen Harzrande.* Neben einem Überblick über die im Ilfelder Porphyritgebiet auftretenden geologischen Formationen u. ihre orographischen und hydrographischen Verhältnisse teilt Vf. die Ergebnisse eingehender chemischer u. physikalischer Unterss. des *Porphyrits*, seiner Verwitterungsstufen und des Verwitterungsbodens mit. Einzelheiten s. Original. (Landw. Jahrbb. **38**. Erg.-Bd. V. 59—78. Arbb. der Ldw. Hochschule Berlin; Festschr. zum 70. Geburtstag von HUGO THIEL.) MACH.

J. Dumont, *Über die zweckmäßige Anwendung der Superphosphate.* Im Anschluß an frühere Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 435; C. **1901**. I. 757) zeigt Vf., daß das Zurückgehen der l. P_2O_5 im Boden durch das gleichzeitige Ausstreuen der Superphosphate mit einem gut verrotteten, an Humaten reichen Stallmist wirksam verhindert werden kann. Mehrjährige Feldverss. ergaben, daß die Anwendung eines Gemisches von Stallmist u. Superphosphat zu erheblichen Mehrerträgen gegenüber der getrennten Anwendung führte; auch die Nachwrkg. war deutlich günstiger. Mit Thomasschlacke und Rohphosphaten wurde die erwähnte Wrkg. nicht erzielt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1205—7. [3/5.*] Grignon.) MACH.

O. Lemmermann und **A. Tazenko**, *Untersuchungen über die Umsetzung des Stickstoffs verschiedener Gründüngungspflanzen im Boden.* Die verschiedentlich beobachtete geringe N-Wrkg. der Gründüngung veranlaßte, die Umsetzung verschiedener Gründüngungspflanzen unter Berücksichtigung ihrer chem. Zus. im Boden zu studieren. Die Verss. ergaben: 1. In einer mit verschiedenen Gründüngungspflanzen gedüngten Erde traten während einer $3^1/_2$-monatigen Versuchsdauer in mehreren Fällen kleine Verluste durch N-Entbindung ein; es ist wahrscheinlich, daß sich der N in Form von NH_3 verflüchtigt hat. — 2. Während der Versuchsdauer sind von der Lupine, dem Raps und der Bohne viel geringere N-Mengen in W. l. geworden, als von der Wicke und der Serradella. — 3. Der Gehalt der Pflanzen an Rohfaser ist von maßgebendem Einfluß auf die Auswaschbarkeit des Gründüngungs-N gewesen und steht im umgekehrten Verhältnis zu ihr. —

4. Es scheint, als ob es der Gehalt der Pflanzen an Lignin ist, der die Löslichkeitsverhältnisse beeinflußt. — 5. Die zugesetzten Substanzen (Stroh, Superphosphat, kohlensaurer Kalk) haben einen wesentlichen Einfluß auf die N-Verflüchtigung nicht ausgeübt. — 6. Durch den Zusatz von Stroh zu den Gründüngungspflanzen ist die Löslichwerdung ihres N verringert worden. — 7. Vegetationsverss. ergaben eine sehr geringe Wrkg. der Gründüngungspflanzen. Der Gehalt der Pflanzen an Rohfaser hat unter den vorliegenden Verhältnissen einen günstigen Einfluß auf die Wrkg. ausgeübt. (Landw. Jahrb. **38**. Erg.-Bd. V. 101—12. Arbb. d. Ldw. Hochsch. Berlin. Festschr. zum 70. Geburtstag von HUGO THIEL.) MACH.

O. Lemmermann und **H. Fischer**, *Untersuchungen über die Zersetzung der Kohlenstoffverbindungen verschiedener Gründüngungspflanzen.* Im Anschluß an die im vorsteh. Ref. wiedergegebenen Verss. wurde die CO_2-Produktion der lufttrockenen Gründüngungspflanzen (5—10 g) im Gemenge mit 1 kg 12% W. enthaltenden lehmigen Sandbodens verfolgt. Hierbei traten hinsichtlich der Zers. der C-Verbb. innerhalb einer Versuchsdauer bis zu 28 Tagen bei den untersuchten Gründüngungspflanzen wesentliche Unterschiede nicht zutage. (Landw. Jahrb. **38**. Erg.-Bd. V. 113—16. Arbb. d. Ldw. Hochsch. Berlin. Festschr. zum 70. Geburtstag von HUGO THIEL.) MACH.

Fr. Schulze, *Eine Salpeteranalyse.* Die auffällige u. stark schwankende Zus. von Proben einer Sendung *Chilisalpeter* veranlaßte eine eingehende Unters., die zu folgenden Gehaltszahlen führte: 7,69% KNO_3, 36,929% $NaNO_3$, 17,786% $MgSO_4$, 0,655% Na_2SO_4, 30,314% NaCl, 0,613% $NaClO_3$, 1,11% Sand, 1,433% W., 3,47% Nichtbestimmtes. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **12**. 586—87. Juli. Klagenfurt. Vers.- u. Lebensmittel-Unters.-Anst.) MACH.

James Hendrick, *Der Kalk in basischen Schlacken.* Durch eingehende Verss. konnte Vf. nachweisen, daß der Kalkgehalt der basischen Schlacken sehr wechselt u. auch darin in verschiedener Gestalt vorhanden ist. Nur ein kleiner Teil findet sich als freier Ätzkalk. Die Hauptmenge besteht aus Verbb. mit Silicaten und Phosphaten. Ein Teil davon wirkt gleich im Boden als Nährstoff, da er leicht in Freiheit gesetzt wird. Der Rest wirkt nur langsam. Es ist daher nach Ansicht des Vfs. schwer oder unmöglich, einen bestimmten Gehalt von basischem Kalk anzugeben, ohne genau festgelegte Bestimmungsmethoden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 775—78. 31/7.) BRAHM.

W. B. Bottomley, *Die Wirkung der stickstoffixierenden Bakterien auf das Wachstum von Nichtleguminosen.* Bei Kulturverss. von Aufschwemmungen der Reinkulturen von *Pseudomonas* und *Azotobakter* bei Gerste, Hafer, Pastinak und Hyazinthen konnte Vf. eine günstige Einw. auf das Wachstum der Pflanzen beobachten. Wichtig ist die Anwesenheit von $CaCO_3$ im Boden. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. **81**. 287—89. 8/7. [6/5.] London. Kings College.) BRAHM.

R. C. Punnett, *Über die angebliche Beeinflussung des Geschlechtes durch Lecithin bei Kaninchen.* Vf. berichtet über *Fütterungsverss.* mit *Lecithin* an Kaninchen u. konnte nachweisen, daß die von anderen Autoren behauptete Tatsache, Lecithin beeinflusse das Geschlecht der jungen Kaninchen, nicht zutrifft. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **15**. 92—93. 21/5. [22/2.] GONVILLE u. CAIUS College.) BRAHM.

Oscar Hagemann, *Über die Verdaulichkeit des „Globulins“ (Blutbrot) beim Hammel.* Die in den Schlachthäusern abfallenden *Blutarten* werden nach dem

Verf. von J. BLOCK in frischem, defibriniertem Zustande mit Mehlarten in gewöhnlicher Weise zu Brot verbacken. Die vom Vf. mit einem derartigen, Globulin genannten Präparat zum Teil in Verb. mit Respirationsverss. angestellten Ausnutzungsverss. lassen erkennen, daß die Ausnutzung, insbesondere für die Kohlenhydrate, zufriedenstellend und die erforderliche Verdauungsarbeit nur eine mittelgroße, eher eine etwas geringere ist. Das Blutbrot muß demnach als ein gutes Nahrungsmittel bezeichnet werden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **128**. 587—99. 10/7. Bonn-Poppelsdorf. Inst. f. Tierphysiol. d. landw. Akad.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

Ferruccio Zambonini, *Über die Identität des Belonesits mit dem Sellait.* Der von SCACCHI in Vesuvasche vom Jahre 1872 aufgefundene *Belonesit* (Rend. della R. Accad. delle Science fis. e matem. di Napoli **1883**. 281 und Atti della Accad. delle Science fis. e mat. di Napoli **5**. Nr. 1) entsprach nach einer erst drei Jahre später ausgeführten Analyse angeblich der Formel eines Magnesiummolybdats, $MgMoO_4$. Der Belonesit ist dann später nur noch kurz in krystallographischer Hinsicht von LACROIX (Nouvelles Archives du Musée [4] **9**. 69) beschrieben worden. Eine genauere Unters. des Belonesits wies auf Beziehungen zu den Fluoriden hin, und ein Vergleich mit dem Sellait (Atti R. Accad. delle Science di Torino **1868**; Sitzung vom 15/11.) ergab die Identität dieser beiden Minerale. Bei der qualitativen chemischen Prüfung ließ sich F u. Mg nachweisen, ferner die Abwesenheit jeder Spur von Molybdän. Wahrscheinlich ist SCACCHI eine Verwechslung der lange aufbewahrten, bezw. eine Verunreinigung der Proben passiert. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. I. 305—8. 21/3.) ROTH-Cöthen.

H. Preiswerk, *Sodalithtrachyt vom Pico de Teyde (Teneriffa).* K. v. FRITSCH beschrieb kryptokrystallinische bis mikrokrystallinische trachytische Gesteine, die namentlich am Osthang des Pico de Teyde in der Nähe der Alta Vista angetroffen werden, oft reichliche Einsprenglinge von triklinem Feldspat — als Oligoklas bezeichnet — und ein unbestimmtes, ll. und dabei Kieselgallerte lieferndes Mineral enthalten. Vf. bestimmte jenen Feldspat als Anorthoklas und das gelatinierende Mineral als Sodalith, von dem das zu den phonolithischen Trachyten, speziell den Sodalithtrachyten gestellte Gestein auf Grund der Chlormenge 5% enthält. Die Gesteinsanalyse ist beigegeben. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1909**. 393—96. 1/7. Basel.) ETZOLD.

Alfred Himmelbauer, *Neue Mineralvorkommen aus Niederösterreich.* Der *Prehnit* von Horn tritt sekundär in zersetzten Feldspäten eines dioritpegmatitischen Ganggesteines auf. Auch Hornblendekrystalle wurden in ein regelmäßiges Gemenge von einheitlich orientiertem Prehnit und schwach doppeltbrechendem, positivem Chlorit umgewandelt. — *Klinozoisit* wurde in einer größeren Linse von Kalkspat in den krystallinen Schiefern bei Hardegg in Gestalt bis mehrere Zentimeter langer Stengel angetroffen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1909**. 397—98. 1/7. Wien.) ETZOLD.

Giorgio Spezia, *Über das metallische Natrium als die angebliche Ursache der natürlichen blauen Farbe des Steinsalzes.* Vf. stellte eine Reihe von Verss. an, welche übereinstimmend ergaben, daß das Steinsalz nicht, wie SIEDENTOPF (Physikal. Ztschr. **6**. 855; C. **1906**. I. 388) behauptet und CORNU (N. Jahrb. f. Mineral. **1908**. I. 32; C. **1908**. I. 1850) als richtig anerkennt, durch metallisches Natrium ge-

färbt wird. Wäre letzteres der Fall, so müßten die chemischen Eigenschaften des natürlich blauen Salzes die gleichen sein wie die des durch Natriumdämpfe künstlich blau gefärbten, was nicht der Fall ist, und man müßte die unwahrscheinliche Voraussetzung machen, daß das fein verteilte oder das in kolloidalen Lsgg. befindliche metallische Na sich in chemischer Hinsicht anders verhält wie das gewöhnliche. Natrium macht das W. alkal., diese Rk. ergab aber auch sowohl blaues wie farbloses Steinsalz mehrerer Fundorte, wenn auch manchmal erst nach geraumer Zeit. Sollte Na das Steinsalz färben, so wäre die alkal. Rk. viel rascher u. intensiver zu erwarten, denn dieselbe war bei $Na : H_2O = 1 : 100\,000$ sehr deutlich u. noch bei $1 : 1\,000\,000$ wahrnehmbar. Natürliches blaues Steinsalz entfärbt sich bei 275°, künstliches hat seine Farbe noch bei 400°, so daß bei beiden nicht derselbe Farbstoff vorhanden sein kann; jenes verhält sich gegen metallisches Na genau wie dieses. Auf Einzelheiten kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden, erwähnt sei nur noch, daß, falls auch zur Zeit durch BECQUERELsche Strahlung im Inneren der Salzlager teilweise Ionisierung des NaCl stattfände, die Blaufärbung viel häufiger sein müßte und nicht wie in Neustaßfurt auf das Liegende der jüngsten Steinsalzschicht beschränkt sein dürfte, nämlich auf den Kontakt mit dem Anhydrit, und zwar an denjenigen Stellen, wo durch Verwerfungen im Anhydrit Spalten u. Hohlräume sich gebildet haben. Nach alledem muß die Frage nach der Ursache der Blaufärbung des Steinsalzes zur Zeit noch als eine offene gelten, und dürfte das Ultramikroskop zu ihrer Lsg. kaum geeignet sein. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1909**. 398—404. 1/7. Turin.) ETZOLD.

V. **Moritz Goldschmidt**, *Über Mineralien der Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet.* Als allgemeines Resultat wird in der vorläufigen Mitteilung angegeben, daß den umgewandelten Kalkknollen bei der Kontaktmetamorphose jedenfalls reichlich Kieselsäure zugeführt worden ist, da der ursprüngliche kohlensaure Kalk ganz oder teilweise durch kalkreiche Silicate ersetzt wird. Bei der Unters. der Doppelbrechungserscheinungen an Granaten zeigte sich, daß der Wechsel verschieden zusammengesetzter Schichten keine Doppelbrechung zu verursachen braucht, z. B. zeigen die sehr stark zonar gebauten Krystalle eines Fundorts von Valsknatten keine Spur von Anisotropie. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1909**. 405—10. 1/7. Kristiania.) ETZOLD.

K. A. **Redlich**, *Die Typen der Magnesitlagerstätten.* Vf. unterscheidet und beschreibt einen Typus von Hall, von Kraubat, von Greiner und von Veitsch. Den Bildungsvorgang stellt er sich so vor, daß Magnesiadicarbonate in die Kalkmassen eingedrungen sind u. zuerst Dolomit, dann aber reine Mg-Carbonate zum Absatz gebracht haben, wobei die leichter l. Ca-Carbonate zum Teil weggeführt worden sein mögen. Durch den Krystallisationsprozeß wurden enorme Kräfte ausgelöst, so daß die ursprüngliche Lagerform des Kalks der Stockform wich und die Liegendschiefer so „gequält" wurden, daß sie die ganze M. durchdrangen. Gleichzeitig wurden die Schiefer talkig. Der größte Teil der krystallisierten Magnesitlagerstätten sind somit metamorphe Lager nach Kalk und Tonschiefern, Konglomeraten, Grünschiefern u. Porphyroiden als Hangend- u. Liegendgestein. Einzelne kleine Magnesitvorkommen mögen direkte epigenetische Absätze ohne Vermittlung einer ursprünglichen Kalkbank sein, in jedem Falle aber dürfte die Metamorphose, bezw. Epigenesis für die B. des Minerals erwiesen sein, ebenso dürfte die B. mit dem Ausklingen großer Eruptionen (Diabase nach Vf., nicht, wie WEINSCHENK will, Granite) zusammenhängen und nirgends in die Tiefe fortsetzen. Eine kurze Beschreibung finden noch die krystallinen Magnesite Spaniens, Schwedens und des Urals, sowie die pneumatolytische Magnesitbildung in Blasenräumen des Melaphyrmandelsteins von Tannhof, schließlich die mit jungtertiären Vulkanen zusammen-

hängenden Hydromagnesite Kanadas. Eine große Anzahl von Analysen werden zitiert. (Ztschr. f. prakt. Geologie **17**. 300—10. Juli. Leoben.) ETZOLD.

C. Gagel und **H. Stremme**, *Über einen Fall von Kaolinbildung durch einen kalten Säuerling.* Bei einer Neufassung der Elisabethquelle in Gießhübl sah GAGEL den Granit bis zu über 50 m Tiefe um jene Quelle herum in Rohkaolin umgewandelt, wobei die Struktur des Muttergesteins größtenteils erhalten geblieben war und in 200 m Entfernung frischer unzersetzter Granit geschlagen werden konnte. Analytisch wird der Nachweis geführt (EYME u. GANS, Analytiker), daß eine typische und unzweifelhafte Kaolinbildung in verschiedenen Stadien vorliegt, bei der die Mitwirkung einer anderen, jüngeren oberflächlich gelegenen Ursache in Gestalt etwa von Braunkohlenlagern, bezw. Torfmooren ausgeschlossen ist. Von den Analysen sei die des ziemlich frischen Granits wiedergegeben (1.), ferner die des anscheinend vollständig kaolinisierten, schneeweißen, abfärbenden Granits mit vollständig erhaltener ursprünglicher Struktur (2.). — Nach STREMME ist damit zum ersten Male unzweifelhaft festgestellt, daß CO_2 ein ausreichendes kaolonisierendes Agens ist. Aus dem Vergleich mit den durch die Karlsbader Quellen gebildeten Zersetzungsprodukten, bei deren B. neben CO_2 die gelösten Salze eine große Rolle spielen, ergibt sich, daß eine Zers. der Feldspäte in der Richtung auf den Rest $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ erfolgt, wenn die Wrkg. der CO_2 überwiegt. Wenn demnach die chemischen Agenzien der atmosphärischen Verwitterung lange genug auf Feldspäte einwirken können, so muß auch bei ihr aus Feldspat der Rest $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ zurückbleiben. Die lokale Rotfärbung des Gießhübler Kaolins beweist, daß die wasserärmere oder wasserfreie Form der Eisenoxyderze entstanden ist. Nach VAN'T HOFF ist beim Gips das Ausfallen der wasserhaltigen oder der anhydrischen Form abhängig von der Tension des W., welche durch Zusatz geeigneter Stoffe erniedrigt wird. Aus den Analysen von Quellen und Absätzen solcher ergibt sich der Schluß, daß zwischen einem Gehalte von 0,35% u. 0,05% tensionserniedrigender Stoffe bei der Temp. von etwa 10—12° (Temp. der Gießhübler Quelle) die Grenze der B. von Rot- und von Brauneisen im W. liegen kann:

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO
1.	71,67	0,14	14,64	1,19	1,08	0,38	0,18
2.	69,87	0,10	17,41	0,69	3,02	0,20	0,15

	K_2O	Na_2O	H_2O	CO_2	SO_3	P_2O_5	Summe
1.	5,20	3,23	1,71	—	0,18	0,24	99,84
2.	0,36	0,16	6,33	1,49	0,06	0,11	99,95.

(Zentralblatt. f. Min. u. Geol. **1909**. 427—37. 15/7. 467—75. 1/8. Berlin.) ETZOLD.

Hans Höfer, *Die Entstehung der Erdöllagerstätten.* (Vortrag vor der geologischen Gesellschaft in Wien.) Redner hält daran fest, daß das Erdöl in seiner großen Menge aus tierischen Resten stammt, u. daß Pflanzen nur insoweit mitgewirkt haben können, als sie vorwiegend Eiweiß und Fette enthalten, daß jedoch Diatomeen in den meisten Fällen ausgeschlossen sind, weil man in den erdölführenden Schichten ihre Kieselpanzer nicht findet, wohl aber die Kieselgehäuse der Foraminiferen. Da die ölführenden Nachbarschichten in den meisten Fällen marine und brakische Petrefakten einschließen, u. da Sole ein häufiger Begleiter des Erdöls ist, so sind die Öllagerstätten meist als marine Bildungen anzusehen. Der erste Akt der B. ist der Massenmord der Fauna, der durch rasche Änderungen der Lebensbedingungen veranlaßt ist, so daß die Fauna sich diesen weder anpassen, noch daß sie entfliehen konnte, z. B. durch äolischen Staub. Der Redner verweist auch auf

den Coorongittypus. Der zweite Akt wird ausgefüllt mit der Umwandlung der stickstoffhaltigen Eiweißkörper. Da sich hierbei KW-stoffe bildeten, in welchen der Stickstoff enthalten ist, falls er nicht anderweitig gebunden wurde, so muß das Leichenfeld schon bei Beginn der Umwandlung der Tierleichen von einer gasundurchlässigen Schlammschicht bedeckt worden sein. Nur so ist der Stickstoffgehalt des das Erdöl begleitenden Erdgases erklärlich. Der dritte Akt beschäftigt sich mit der Umbildung der Fettkörper zu Erdöl. Die Gase waren hier schon in reichlicher Menge vorhanden, infolgedessen waltete in der Lagerstätte ein höherer Druck; Spuren sehr hoher Tempp., etwa Glühhitze, findet man bei keiner Öllagerstätte; die in der Lagerstätte vor sich gehenden Umwandlungen mochten die Temp. wesentlich erhöhen. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **57**. 331—36. 22/5. Leoben.) BLOCH.

Ed. Graefe, *Petroleumchemie.* Bericht über den Stand im Jahre 1908. (Petroleum **4**. 1033—37. 16/6. Webau.) BLOCH.

H. Stremme, *Über sekundär allochthone Braunkohle.* Unter autochthoner Kohle wird inkohlter Torf, unter allochthoner inkohlte, in klastische Sedimente eingeschwemmte Pflanzentrümmer verstanden. Sind ursprünglich autochthone Humusgesteine umgelagert worden, so spricht POTONIÉ von sekundärer Allochthonie. Vf. beschreibt ein derartiges sekundär allochthones Flötzchen aus der Lausitz, das im hangenden Ton eines mächtigeren autochthonen lagert. Auch in der Gegend von Meißen-Löthain, sowie im Harz kam sekundär, allochthone Braunkohle zur Beobachtung, deren Entstehung mit Wahrscheinlichkeit einer noch im Tertiär erfolgten Erosion und Wiederablagerung zuzuschreiben sein dürfte. Die Beschaffenheit als Rieselkohle reicht, wie Vf. an einem Beispiel aus der Gegend von Halle zeigt, nicht aus, um ein Flötz als sekundär allochthon zu charakterisieren. (Ztschr. f. prakt. Geologie **17**. 310—14. Juli. Berlin. ETZOLD.

R. Lauterborn, *Bericht über die Ergebnisse der 6. biologischen Untersuchung des Oberrheins auf der Strecke Basel-Mainz (vom 15.—30. November 1907)* (vgl. hierzu Arbb. Kais. Gesund.-Amt **22**. 630; **25**. 99. 140; **28**. 1. 62. 92. 532; **30**. 523; C. **1905**. II. 1221; **1907**. II. 1148; **1908**. I. 1485; II. 978; **1909**. II. 57.) Diese Unterss. wurde im Gegensatz zu mancher der früheren unter sehr günstigen Wasserverhältnissen durchgeführt. Der Pegelstand war durchgängig ein sehr niedriger. Die Folge davon war, daß die Einw. der Abwässer im Strome überall mit größter Schärfe zutage traten und darum auch vielfach auf weit beträchtlichere Strecken hin verfolgt werden konnten, als dies früher möglich war. Die Ergebnisse werden wie in den vorhergehenden Berichten auch in diesem streckenweise in Form von Protokollen angeführt. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **32**. 35—58. Juli) PROSKAUER.

M. Marsson, *Bericht über die Ergebnisse der vom 29. November bis zum 7. Dezember 1907 ausgeführten 6. biologischen Untersuchung des Rheins auf der Strecke Mainz bis Coblenz.* Zum Unterschiede von den früheren Untersuchungen (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **25**. 140; **28**. 29. 92. 548; **30**. 543; C. **1907**. I. 1148; **1908**. I. 1485. 1486; II. 979. u. S. 57) fand diese bei sehr niedrigem Wasserstande statt. Die Ergebnisse sind für die einzelnen Flußstrecken in Form von Protokollen wiedergegeben. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **32**. 59—88. Juli. Berlin. Vers.- und Prüfungsanst. f. Wasserversorg. u. Abwässerbeseit.) PROSKAUER.

A. Rzehak, *Die angeblichen Glasmeteoriten von Kuttenberg.* Die von WEINSCHENK (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 737; C. **1909**. I. 398) beschriebenen

Glaskugeln werden als Kunstprodd. erkannt. Unter Zuhilfenahme von Photographien wird dargetan, daß die B. einer Rinde, wie sie auf der blaugrünen Kugel von Kuttenberg zu sehen ist, gar nicht selten auf künstlichen Gläsern, die längere Zeit im Erdboden gelegen haben, beobachtet werden kann, wobei die Verteilung der Rinde jede Möglichkeit der Einw. einer höheren Temperatur ausschließt. Die Entstehung solcher Glasrinden ist vielmehr auf eine langsame, anscheinend unter Mitwirkung organischer Substanzen vor sich gehende Veränderung des Glases zurückzuführen. Bemerkenswert dabei sind die höhere Oxydation des in der Glasmasse enthaltenen Eisens, sowie die bedeutende Erhöhung des F. der veränderten Glaspartien. Die Obenflächenskulptur der unmittelbar unter der Rinde liegenden Glasmasse erinnert bei einzelnen Gläsern an die Oberfläche von „Craquelée"-Gläsern, bei andern wieder an die der Moldawite. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1909**. 452 bis 462. 1/8. Brünn.) ETZOLD.

Franz E. Sueß, *Notizen über Tektite.* EICHSTÄDT hat (Geol. Fören. Förhandling **30**. Heft 5) einen aus reinem Glas bestehenden, auf Schonen gefundenen Meteoriten beschrieben. Derselbe ist im auffallenden Lichte tiefschwarz, lebhaft lackglänzend, wird, gegen eine starke Lichtquelle gehalten, mit brauner Farbe durchsichtig, hat D. 2,707 u. besteht aus dichtem, kompaktem, vollkommen ungetrübtem Glase. Durch die chagrinartige, firnisglänzende Oberfläche, die vollkommen den ausgezeichneten Schmelzrinden der Meteoriten von Stannern gleicht, ist dem Tektit von Schonen das bezeichnendste Kennzeichen der Steinmeteoriten aufgeprägt. — Im Gegensatz hierzu sind die von WEINSCHENK als Moldawite beschriebenen Glaskugeln (siehe vorstehendes Ref.) von jenen durch Färbung, irisierenden Schiller, Oberflächenskulptur u. höheren Brechungsexponenten (Best. von BECKE) verschieden und sicher Zufallsprodd. eines Glasofens oder einer Schmelzhütte, wie solche in Böhmen und Mähren nicht selten gefunden werden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1909**. 462—67. 1/8. Wien.) ETZOLD.

Armand Gautier, *Beobachtungen über die Natur und den Ursprung der Gase, welche die vulkanischen Fumarolen bilden oder aus den Kratern der alten Vulkane austreten.* (Vgl. S. 557.) Vf. erörtert die l. c. veröffentlichten Analysenbefunde u. weist darauf hin, daß die Gase dieser Fumarolen dieselben sind, welche man bei der Dest. der Urgesteine im Vakuum bei Rotglut erhält, u. daß der Wasserdampf der Fumarolen aus der Lava selbst entw. wird, nicht aber aus eingedrungenem Tageswasser stammt. Die sich aus alten Kratern von Agnano bei Neapel entw. Gase bestehen fast ausschließlich aus CO_2, gemischt mit Wasserdampf, Spuren von Methan und etwas mehr als 1 % N, einschließlich etwas Argon, Helium und Neon. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 84—91. [12/7.*].) DÜSTERBEHN.

Albert Brun, *Studien über den Vulkanismus an den Vulkanen auf Java.* An den Fumarolen ließ sich feststellen, daß der Druck u. die Menge der entweichenden Wasserdämpfe ein Maximum bei etwa 110—120° hat. Je heißer die Fumarolen darüber hinaus wurden, desto trockener waren sie. Diese Tatsachen lassen bloß die Erklärung zu, daß es sich nicht um juvenile Wässer, sondern um erhitzte vadose handelt, daß also überhaupt das W. nicht zu den Eruptionsprodd. gehört, sondern als Fumarolenprodd. und bei Eruptionen herniederstürzender Regen eine Folgeerscheinung des Klimas darstellt. Damit steht im Zusammenhang, daß kegelförmige Vulkane nur wenig Fumarolen aufweisen, weil sie sich nicht zum Auffangen vadoser Wässer eignen; ferner, daß heiße Vulkane (Stromboli) trocken sind und schließlich, daß die wässerigen Begleiterscheinungen vulkanischer Tätigkeit um so mehr hervortreten, je feuchter das Klima ist, die eigentlichen Eruptivgase aber sind wasserfrei.

Vf. macht besonders darauf aufmerksam, daß das Experiment im Laboratorium keine Beweiskraft gegenüber den Beobachtungen im Felde besitzt.

Am Krakatau ließ sich zurzeit irgendwelche vulkanische Tätigkeit nicht nachweisen, Vf. stimmt mit früheren Beobachtern darin überein, daß die Ursache seiner Explosion in den im Magma enthaltenen Gasen zu suchen ist, über die Natur letzterer aber führt die Unters. zu abweichenden Ergebnissen. Zunächst wurde festgestellt, daß das Obsidianglas einen Explosionspunkt besitzt, der bei etwa 880° liegt. Die bei diesem Punkt entweichenden 400—500 ccm Gas pro kg Obsidian bestehen hauptsächlich aus freiem Cl (50—80%), dann aus HCl (bis 15%), SO_2 (bis 11%), CO_2, O, CO, N etc. Zu ganz ähnlichen Ergebnissen führte die Unters. einer Anzahl anderer Obsidiane. Freies Chlor charakterisiert also in erster Linie den Ausbruch des Krakatau, Wasserdampf, der bisher als Explosionsursache betrachtet wurde, muß vollständig gefehlt haben, da sich unter seinem Einflusse die weiße Asche sofort rotbraun gefärbt haben würde. Unterss. über den Mechanismus der Vulkane müssen an tätigen Vulkanen angestellt werden, aus alten Eruptionsprodd. erhaltene Gase können nicht zu Beweisen herangezogen werden. In den flüchtigen, die oben angeführten Gase begleitenden Stoffe (Salmiak, Erdalkali- u. Alkalichlorüre und -fluorüre, Fe- und Ti-Chlorür, freier S), welche nur schwer aufgefangen werden können, glaubt Vf. die Ursache der viel bemerkten, der Krakatauexplosion folgenden Himmelserscheinungen erblicken zu können. Hauptergebnis ist: *freies Chlor* ist die *Ursache der Eruption des Krakatau.* (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **27**. 113 bis 150. 15/2.; [4] **28**. 45—60. 15/7. Genf.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

G. Fendler und **W. Stüber**, *Zum Nachweis der Fäulnisfähigkeit gereinigter Abwässer.* Die CAROsche Methylenblaureaktion ist sowohl von KORN u. KAMMANN (*Hamburger Test*, Ges. Ingen. **30**. 165; C. **1907**. II. 737) als auch von WELDERT u. RÖHLICH (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. **1908**. 26; C. **1908**. II. 1956) zum Nachweis von H_2S, als Index für die Fäulnisfähigkeit gereinigter Abwässer, verwendet worden. Nimmt man, wie auch KORN u. KAMMANN für die Feststellung des Hamburger Test vorschreiben, für die Rk. „einige Körnchen", also eine unbestimmte Menge von p-Aminodimethylanilin, so fällt nicht nur die Empfindlichkeit der Rk. verschieden aus, sondern es kann bei einem Überschuß des Reagens auch eine violettblaue Färbung in H_2S-freien Lsgg. auftreten. Ebenso unbestimmt ist die Angabe „1—2 Tropfen Eisenchloridlsg." Vff. gelangen auf Grund ihrer Verss. schließlich zu der folgenden Versuchsanordnung. Sie verwenden 1. Lsgg.: a) 1%ig. Lsg. von p-Aminodimethylanilinsulfat oder -chlorid; die Lsg. ist einige Zeit haltbar. wird jedoch bei Bedarf zweckmäßig täglich frisch bereitet; — b) 1%ig. Fe_2Cl_6-Lsg., aus sublimiertem Fe_2Cl_6 frisch bereitet; — c) 25%ig. HCl (D. 1,125). — 2. Ausführung der Reaktion: 20 ccm der zu prüfenden, annähernd neutralen Fl. werden mit 1 ccm HCl u. mit 0,3 ccm der p-Aminodimethylanilinsalzslg. gemischt, worauf 0,3 ccm Fe_2Cl_6-Lsg. hinzugefügt werden. Bei Ggw. kleiner Mengen H_2S (0,5—2 mg im l) tritt zunächst Rot- bis Violettfärbung ein, welche schnell in Blau übergeht; größere Mengen H_2S rufen fast sofort Blaufärbung hervor. Bei Abwesenheit von H_2S tritt zunächst Rotfärbung ein, welche nach einiger Zeit unter Entfärbung der Fl. völlig verschwindet. Die Empfindlichkeitsgrenze dieser Rk. liegt bei etwa 0,5 mg H_2S i. l. Die WELDERT-RÖHLICHsche Modifikation stimmt hinsichtlich Empfindlichkeit mit den von Vff. hierüber gemachten Angaben überein. Die CAROsche Rk. wird durch die Ggw. von Nitriten gestört; Nitrate sind ohne Einfluß darauf.

Die WELDERT-RÖHLICHsche Arbeitsweise besitzt gegenüber der sonst üblichen den großen Vorteil, daß man nur mit einer Reagenzienlsg. zu arbeiten hat; die Farbentöne sind jedoch bei Ggw. von kleinster Menge H_2S weniger charakteristisch, als wenn man die CAROsche Rk. nach der Vorschrift der Vff. ausführt. — Die Bleipapierprobe besitzt bei sachgemäßer Ausführung die gleiche Empfindlichkeit, wie die CAROsche Rk., und hat den Vorzug, daß sie durch die Ggw. von Nitriten nicht gestört wird, wenn man sich auf den Nachweis des freien H_2S beschränkt, die zu prüfende Lsg. also nicht ansäuert. — Der *Hamburger Test* liefert keine zuverlässigen Ergebnisse, da sein Ausfall von Zufälligkeiten abhängig ist. (Gesundh. Ingenieur **32**. 333—38. 15/5. Berlin. Städt. Unters. Amt f. hyg. u. gewerbl. Zwecke.) PROSKAUER.

Raphael Ed. Liesegang, *Zur Kritik der histologischen Färbemethoden.* Werden tierische Prodd. mit chemischen Reagenzien behandelt, so lagern sich die Prodd. der Umwandlung mit dem prüfenden Reagens häufig an anderer Stelle ab, als da, wo die Umsetzung stattfindet, so daß man leicht zu Täuschungen betreffend den Ort der Umsetzung geführt werden kann. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **4**. 20—21. Januar.) HENLE.

Villedieu, *Nachweis der Nitrate in Gegenwart von Bromiden.* Der Nachweis von geringen Nitratmengen in Ggw. von viel Bromid gelingt wie folgt. Man versetzt die wenn nötig zuvor neutralisierte Fl. in der Kälte mit überschüssigem Bleiessig, schüttelt, läßt das $PbBr_2$ absetzen, dekantiert die Fl., filtriert sie darauf, erhitzt sie zum Sieden und fällt durch pulverisiertes Natriumsulfat das Pb aus. Hierauf filtriert man von neuem; ein Gemisch von 1 ccm dieses Filtrats mit 1 ccm konz. H_2SO_4 bildet die Versuchsfl. Andererseits zerreibt man etwas reines $FeSO_4$ u. vermischt es mit reiner konz. H_2SO_4 zu einer kaum milchig getrübten Fl. Einige Tropfen dieser Fl. bringt man auf ein Uhrglas u. versetzt sie mit einem Tropfen der Versuchsfl. Bei Ggw. von Nitrat entsteht die bekannte rosaviolette Färbung der HNO_3. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **30**. 66—67. 16/7.) DÜSTERBEHN.

Caffin, *Analyse des Schwefelarsens (Auripigments).* Die Methode ist eine Anwendung der Methode von PIERCE zur Best. des Arsens in seinen Mineralien. Sie besteht darin, in einem bekannten Gewicht Auripigment mittels eines Gemisches von KNO_3 und Soda, den S zu Sulfat, Arsen zu Alkaliarseniat zu oxydieren, die geschmolzene Masse mit W. aufzunehmen, die Lsg. auf ein bestimmtes Volumen zu bringen, in einem aliquoten Teil den Schwefel als $BaSO_4$, in einem anderen aliquoten Teil das Arsen als Silberarseniat zu fällen, u. dieses in HNO_3 aufzulösen nach $Ag_3AsO_4 + 3HNO_3 = 3AgNO_3 + H_3AsO_4$. Man hat so eine Lsg., die $AgNO_3$ im äquivalenten Verhältnis zu Arsensäure enthält u. titriert das Silber darin mit Rhodanammonium. — Zur Ausführung wägt man 1 g feinpulverisierter und bei 100° getrockneter Substanz in einem Platintiegel, mischt sie darin innig mit 12 g eines Gemisches aus gleichen Teilen KNO_3 u. Soda, schichtet ein wenig auf, bedeckt mit 2 g des Salzgemisches, gibt auf den Tiegel, der etwa zu $^2/_3$ gefüllt sein soll, den Deckel, erhitzt auf einer Bunsenflamme von etwa 3 cm Höhe, läßt die Schmelze nach beendeter Rk. erkalten, bringt den Inhalt des Tiegels in etwa 100 ccm W., das in einem Erlenmeyerkolben von 500 ccm kocht, wäscht mit h. W. nach, kocht die gesamte Masse, filtriert in einen Meßkolben von 500 ccm, wäscht mit h. W. nach, läßt erkalten, füllt bis zur Marke auf, nimmt 150 ccm heraus, säuert mit HCl an, kocht zur Vertreibung von CO_2 u. nitrosen Gasen u. fällt wie üblich als $BaSO_4$. Weitere 50 ccm verd. man auf etwa 200 ccm, fügt 10—15 ccm HNO_3 zu bis zur sauren Rk., kocht zur Vertreibung von CO_2 u. nitroser Prodd., läßt erkalten, macht leicht ammoniakal. (Lackmus), säuert mittels eines Tropfens HNO_3 an, fügt einige

Tropfen Methylorange zu, neutralisiert genau mit $^1/_1$-n. NaOH, fügt dann einen Überschuß von 1 ccm zu, dann tropfenweise eine neutrale Lsg. von $AgNO_3$, bis kein Nd. mehr entsteht, läßt $^1/_2$ Stunde bei mittlerer Temp. unter Lichtabschluß absitzen, filtriert, wäscht mit k. W., bringt das Filter auf einen Erlenmeyerkolben, wäscht viermal mit einer Lsg. von $^1/_{10}$ chlorfreier HNO_3, fügt zur Lsg. einige Tropfen Ferrisulfat und titriert mit $^1/_{10}$-n. Rhodanammonium (1 ccm davon = 0,0025 g As). Bei der Verarbeitung des Nd. von Silberarseniat muß das Tageslicht möglichst ausgeschlossen werden, da sonst etwas zu Ag reduziert wird. MEUNIER empfiehlt, mit dem Oxydationsgemisch nicht zu stark zu erhitzen, um eine explosive Rk. zu vermeiden. (Collegium **1909**. 225—26. 26/6.) BLOCH.

G. Starck, *Zur Alkalibestimmung in Silicaten. I. Die Bestimmung von Kalium in Mischungen von Kalium- und Natriumsulfat.* Der Vf. hat, mit der Verbesserung der Silicatanalyse als nächstes Ziel, eine neue direkte Methode zur *Trennung von Kalium- und Natriumsulfat* angegeben. Diese unterscheidet sich von der bisher gebrauchten (abgesehen von NEUBAUERs Methode) nur darin, daß der Überschuß von $BaCl_2$ im Filtrat von $BaSO_4$ nicht entfernt wird, was möglich ist, wenn man Methylalkohol (von 80%) statt Äthylalkohol verwendet. Man wägt also die Summe der Alkalisulfate, nimmt an, daß dieselbe aus Natriumsulfat bestehe, löst die M. in einem Meßkolben von solchem Rauminhalt, daß die Konzentration von SO_4 oder Natrium (bei gefülltem Kolben) = 0,015—0,030 äquivalent normal ist, setzt so viel HCl zu, daß die Normalität in bezug darauf etwa 5mal so groß, also 0,075—0,15 normal wird, erhitzt die Lsg. möglichst verd. zum Sieden, fällt mit einer sd. Lsg. einer genau berechneten Menge $BaCl_2$, füllt nach dem Abkühlen den Kolben bis zur Marke auf, läßt die Fällung absitzen u. filtriert durch ein trockenes Filter (Baryt-Filtrierpapier) in ein trockenes Becherglas. Die beiden ersten Fraktionen werden verworfen, vom Rest mißt man einen aliquoten Teil, im allgemeinen den größtmöglichen ab, konz. eventuell, bringt ihn in eine Porzellanschale von 50 ccm Rauminhalt, versetzt mit dem anderthalbfachen der berechneten Platinmenge, dunstet auf einem nicht sd. Wasserbade zur vollständigen Trockne ein, durchfeuchtet die M. mit W., läßt sie zum freiwilligen Eintrocknen bei Zimmertemp. stehen, digeriert sie unter andauerndem Verreiben wie gewöhnlich mit Methylalkohol von 80% in kleinen Zusätzen, dekantiert jedesmal den Alkohol, bis er farblos abläuft, bringt die Fällung auf ein Filter, welches zweckmäßig aus einem aus einem Wägegläschen hergestellten, mit eingeschliffenem Stopfen versehenen Asbesttrichterchen besteht, trocknet bei 130° und wägt. Um für den Ba-Gehalt eine Korrektur anzubringen, löst man die Fällung in h. W., setzt einen Tropfen H_2SO_4 zu, filtriert nach 12 Stdn. und wägt. (Eine Auflösung und Prüfung auf Ba sollte niemals versäumt werden, meist wird man eine Fällung von Bedeutung kaum erhalten.)

Aus dem Gewicht des Kaliumplatinchlorids erhält man das Gewicht des Kaliumsulfats durch Multiplikation mit dem Faktor 0,3572 (log = 9,5529), der aus 3,056 durch Multiplizieren mit $\frac{K_2SO_4}{2\,KCl}$ erhalten wurde. Das Natriumsulfat berechnet man aus der Differenz. (Ztschr. f. anal. Ch. **48**. 415—28. 15/6. Stockholm.) BLOCH.

M. Tschilikin, *Zur Gehaltsbestimmung des Natriumsulfids.* Die Unters. einiger Handelsproben von Natriumsulfid nach GUTMANN, Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 485; C. **1907**. II. 1267, ergab, daß dieselben außer Eisensulfid fast sämtlich noch Thiosulfat enthielten. Zur Best. des Na_2S-Gehaltes löst man 15 g in 500 ccm W. (alles verwendete W. muß luftfrei sein), filtriert nach 12 Stdn. vom ausgeschiedenen Eisensulfid ab und füllt das Filtrat auf 1 l auf. Wenn die Menge der Beimischungen nicht bestimmt werden soll, kann man für die Analyse direkt die dekantierte Lsg.

nehmen. Zu 50 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. gießt man 200 ccm W., fügt mit Hilfe einer Bürette 10 ccm Sulfidlsg. (15 g in 1000 ccm) hinzu, säuert die Lsg. mit 10 ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 an und titriert mit Thiosulfatlsg. Zur Best. des Thiosulfats ($Na_2S_2O_3$) fällt man den Schwefelwasserstoff mittels $CdCO_3$ und titriert nach dem Abfiltrieren nach der gleichen Methode; die Differenz entspricht dem Schwefelwasserstoff. Zu 5 g $CdCO_3$, die mit 100 ccm W. digeriert sind, fügt man 10 ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4, dann langsam 10 ccm Natriumsulfidlsg., mischt ordentlich durch, läßt $^1/_4$ Stde. stehen, filtriert, wäscht den Rückstand mit W. aus, fügt zum Filtrat 25 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg., dann 10 ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 und titriert mit Thiosulfatlsg. zurück.

Die Richtigkeit der Methode ergibt sich mittels der nachstehenden gewichtsanalytischen Kontrollmethode: Man läßt zu 20 ccm einer Lsg. von 17,3195 g $CuSO_4 + 5H_2O$ in $^1/_2$ l in der Kälte langsam eine 1,5%ige Lsg. von Na_2S zufließen, säuert mit $^1/_{10}$-n. HCl an, filtriert und bringt den Nd. als CuS zur Wägung. $Na_2S_2O_3$ gibt unter diesen Umständen keinen Nd. mit $CuSO_4$-Lsg. (Ztschr. f. anal. Ch. **48**. 456 bis 458. 15/6. Chem. Lab. d. PROCHOROWschen Drei-Bergen-Manufaktur. Moskau.) BLOCH.

A. Verwey, *Kalibestimmung in Kaliumsilicat.* Man verreibt 1 g des feingepulverten Silicatpulvers mit 1 g NH_4Cl und 5 g $CaCO_3$, bringt das Gemisch in einen Platintiegel, überschichtet es mit 3 g $CaCO_3$, erwärmt mit kleiner Flamme und glüht schließlich 1 Stde. lang. Nach dem Abkühlen digeriert man die M. mit W., bringt das Ganze in einen Meßzylinder von 200 ccm Inhalt, kocht 15 Minuten lang, läßt erkalten, füllt auf 200 ccm auf, mischt und filtriert; 50 oder 100 ccm des Filtrats werden alsdann mit HCl angesäuert, mit 10—15 ccm einer 10%ig. Platinchloridlsg. versetzt, bis fast zur Trockne eingedampft und das gebildete K_2PtCl_6 durch 80%ig. A. niedergeschlagen, bei 120° getrocknet und gewogen. — Was die Einwendungen von LINDEMAN (S. 648) betrifft, so sind in Wageningen Verss. mit Kaliumsilicat im Gange, deren Resultate zeigen werden, ob dasselbe als Düngemittel verwendbar ist oder nicht. (Chemisch Weekblad **6**. 452—55. 26/6. Rotterdam.) HENLE.

N. Schoorl, *Beiträge zur mikrochemischen Analyse. VI. Die Gruppe der Erdalkalimetalle (Barium, Strontium, Calcium).* (Ztschr. f. anal. Ch. **48**. 401—15. 15/6. — C. **1908**. I. 761.) BLOCH.

M. Bermann, *Die Funken als Erkennungszeichen der Stahlsorten.* Vf. baut auf die Tatsache, daß verschiedene Stahlsorten beim Schleifen auf der Schmirgelscheibe verschiedenartige Licht- und Funkenerscheinungen darbieten, die Hoffnung auf, die verschiedenen Stahlqualitäten durch Beobachtung der Schleiffunken voneinander unterscheiden zu können. Die Verschiedenheit der Funkenform wurde studiert an Stäben aus Schmiedeeisen, weichem und hartem Martinstahl, Böhlerstahl, ungarischem Manganstahl aus Kudsir, englischem Wolframstahl, BÖHLERS Rapid und weichem und hartem Gußeisen. (Stahl u. Eisen **29**. 1112—16. 21/7.) HENLE.

O. Thallner, *Die Funken als Erkennungszeichen der Stahlsorten.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. glaubt, daß eine einigermaßen sichere Deutung der Funkenbilder, selbst wenn ihre photographische Aufnahme gelingen sollte, nicht möglich sein wird, u. daß demgemäß der Schleifprobe BERMANNS ein analytischer Wert nicht zukommt. (Stahl u. Eisen **29**. 1116—18. 21/7.) HENLE.

H. Alders und A. Stähler, *Über einige elektroanalytische Schnellfällungen und -trennungen.* Vff. haben Metallbestst. an *Quecksilberelektroden* ausgeführt, um festzustellen, ob sich Vorteile gegenüber Platinelektroden bieten, bezw. ob die Fällung

fester Amalgame günstiger verläuft als die der flüssigen. — Als Amalgamzelle benutzte man ein (im Original abgebildetes) Stehkölbchen aus Jenenser Glas von 75—100 ccm Inhalt mit kurzem, 25 mm weitem Halse. Der Boden ist nach oben gewölbt, wodurch das als Kathode dienende Hg eine ringförmige Gestalt annimmt; die Stromzuführung besorgen drei eingeschmolzene Platindrähte von 0,6—0,7 mm. Gewicht der Zelle ca. 20 g; angewendetes Hg ca. 40 g. Eine Spirale aus 2 mm starkem Platiniridiumdraht von 20 mm Durchmesser dient als Anode; sie kann durch einen Rotierer auf 4—600 Touren pro Minute gebracht werden. Es wurde mit 3—4 Amp. Stromstärke gearbeitet.

In diesem App. läßt sich die *Best. des Quecksilbers* in salpeter- oder schwefelsaurer Lsg. in kürzester Zeit ausführen; die Methode ist der üblichen in Platinschalen unbedingt vorzuziehen. Zur Ausführung gibt man Hg in das Gefäß, spült vorsichtig mit W., absol. A. und reinstem Ä. aus, leitet kurze Zeit einen Luftstrom hindurch und läßt vor dem Wägen $^1/_2$ Stde. im Vakuumexsiccator stehen. Nach Einfüllen der Hg-Lsg. ($HgNO_3$ oder $HgCl_2$) wird vorsichtig erwärmt und so viel HNO_3 hinzugefügt, daß man bei 5—6 Volt einen Strom von 3—4 Amp. erhält. Läßt sich nach 10 Minuten mit Ammoniumsulfid kein Hg in Lsg. mehr nachweisen, so wäscht man nach 5 Minuten bei Stromdurchgang mit h. W., dann mit A. und Ä. aus und trocknet in der angegebenen Weise. — In demselben App. wurden auch Verss. mit anderen Metallen ausgeführt (in Gemeinschaft mit **Köllisch, Rother** und **Bachran**). Bei *Zink* (aus Sulfatlsg.), *Blei* (aus Nitrat-Phosphorsäurelsg.) und *Eisen* (aus Ferrisulfat und H_2SO_4) zeigt das erhaltene Amalgam beim Auswaschen mit A. und Ä. oberflächliche Oxydation; wäscht man nur mit W., so sieht das Amalgam besser aus, doch ist das Trocknen schwierig. Methylalkohol, Aceton und Ä. bieten gegenüber A. keinen Vorteil. In neutraler oder schwach saurer Lsg. war auch die Ggw. von NH_4-Salzen störend. — Für *Kupfer*, *Silber* und Quecksilber scheint dagegen die Amalgammethode besonders geeignet zu sein.

Trennung von Quecksilber und Arsen. Quecksilber ($HgCl_2$) läßt sich neben Arseniat in schwach salpetersaurer Lsg. schnellelektrolytisch bestimmen. Zu der 100 ccm betragenden Lsg. (in Platinschale) wurde 1 ccm konz. HNO_3 gegeben und dann mit Normal-D.^{100} = 5 Amp. und 5,5—5 Volt elektrolysiert; nach 15 Minuten stumpfte man mit NaOH bis zu schwach saurer Rk. ab, elektrolysierte noch 5 Minuten und wusch aus wie üblich. Das Hg war glänzend und haftend; in der Fl. kann das As gewichtsanalytisch bestimmt werden. — Für die *Best. des Bleies in phosphorsauren Lsgg.* erwies sich keine der üblichen elektroanalytischen Methoden als völlig geeignet; die Vff. arbeiteten einen besonderen Weg aus, der es gestattet, das Pb in äußerst kurzer Zeit mit großer Genauigkeit nicht nur neben H_3PO_4, sondern auch *neben Arsen* zu bestimmen. Die gewöhnliche Best. des Pb als PbO_2 läßt sich in Ggw. von H_3PO_4, As, Se nicht durchführen, da diese Substanzen auf das an der Anode gebildete PbO_2 teils reduzierend, teils lösend einwirken. Verhindert man durch Zugabe von reduzierenden Agenzien die Dioxydbildung, so zeigt sich, daß das an der Kathode abgeschiedene Pb sehr zur Schwammbildung neigt und sehr leicht oxydabel ist. Ein Vers., das Pb als fl. Amalgam niederzuschlagen, mißlang gleichfalls (die B. von PbO_2 wurde durch KNO_2 verhindert); das Pb wurde in diesem Falle zwar quantitativ gefällt, aber beim Waschen mit A. schied das Amalgam ein feines, schwarzes Pulver ab. — Auch das Fällen des Pb als festes Amalgam zeitigte zunächst kein günstiges Resultat; erst als man (nach VORTMANN) der zu elektrolysierenden Fl. eine bekannte Menge eines Hg-Salzes zusetzte, ergaben sich brauchbare Zahlen. Dieses immerhin noch 12 Stdn. in Anspruch nehmende Verf. ließ sich dann so modifizieren, daß es allen Ansprüchen bezüglich Genauigkeit und Schnelligkeit genügte.

Zu der in einer gewogenen Platinschale befindlichen, schwach salpetersauren

Pb-Lsg. gibt man eine bekannte Menge Hg-Salz (Nitrat oder Chlorid, einer Vorratslsg. in aliquoten Teilen entnommen), sowie einige ccm Phosphorsäure, welche die B. von PbO_2 an der Anode verhindert. Hierauf wird die Rührvorrichtung in Gang gesetzt (500 Touren in der Minute) und bei 10—11 Volt mit Normal-D.^{100} = 5 Amp. elektrolysiert. Das anfangs gebildete PbO_2 geht nach 8—10 Minuten in Lsg. Wenn nach ca. 12 Minuten die Lsg. mit Ammoniumsulfid keine deutliche Färbung mehr gibt (wenige mg Pb noch in Lsg.), beginnt man, vorsichtig mit 10%ig. NaOH die S. abzustumpfen bis zur schwach sauren Rk. Nach weiteren 5 Minuten ist dann in der Regel die Fällung des Pb beendet. Das Ende der Rk. läßt sich sehr genau auf colorimetrischem Wege bestimmen durch Vergleichen mit einigen Pb-Lsgg. von bestimmtem (geringem) Gehalt. Zum Schluß neutralisiert man mit NaOH, spült (bei geschlossenem Strom) mit W., dann mit A. und Ä. und trocknet in üblicher Weise. Nach dieser Methode kann man Pb in 15—20 Minuten abscheiden. Aus tabellarisch zusammengestellten Zahlen ist die Brauchbarkeit der Methode zu erkennen, desgleichen die Notwendigkeit des Abstumpfens mit NaOH. — Die *Best. des Bleies in Ggw. von Arsen* gelingt nach den bekannten Methoden nur, wenn weniger als 1% As zugegen ist. Zweifellos übt das As (als H_3AsO_4) eine ähnlich lösende Wrkg. auf PbO_2 wie H_3PO_4. Wendet man jedoch in Ggw. von freier H_3PO_4 Mercuronitrat an, so läßt sich eine quantitative Fällung des Bleies als Amalgam herbeiführen. Die ausgeführten Verss. sind im Original in einer Tabelle zusammengestellt, aus der man die geeigneten Bedingungen erkennen kann. Aus den Zahlen geht hervor, daß bei Anwendung von $HgCl_2$ sich zu hohe Werte ergeben, zumal, wenn größere Mengen As und Hg vorhanden sind. — Verss., Pb von Sb und Se zu trennen, lieferten bisher keine günstigen Ergebnisse, desgleichen Verss., Zn und Tl nach der Schnellmethode als feste Amalgame zu bestimmen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2685—95. 24/7. [5/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Einige Niederschlagsreaktionen der Dimethylaminobenzolazobenzolsulfosäure.* (Vgl. S. 656.) Auch mit den Salzen des Cu, Pd, Pb, Sn, Ag, Cd, Zr, Cr, Tl, U, Mn, Ce, Ca, Mg, Li, Al u. Rb gibt *Dimethylaminobenzolazobenzolsulfosäure* (*Helianthin*) charakteristische, zum mikrochemischen Nachweis dieser Metalle geeignete Ndd. (Bull. Soc. Chim. Belgique **23**. 299—303. Juli.) HENLE.

F. D. Metzger und **C. E. Taylor**, *Eine neue maßanalytische Schnellmethode zur Bestimmung von Niob bei Gegenwart von Tantal und ihre Anwendung zur Analyse von Niobmineralien.* Die zurzeit einzig brauchbare Methode zur Best. von Niob und Tantal nebeneinander, die auf der fraktionierten Krystallisation der Kaliumdoppelfluoride dieser Elemente beruht, gibt nur annähernde Resultate, weil die Löslichkeit in W. des Tantalsalzes 1 : 200, des entsprechenden Niobsalzes 1 : 12,5 ist. — Die Methode der Vff. beruht auf der Beobachtung, daß eine Kaliumsulfat-Schwefelsäurelsg. von Nb und Ta, zu welcher Bernsteinsäure gesetzt worden ist, sehr stark verdünnt und erhitzt werden kann, ohne daß sich eine unl. Verb. eines dieser Elemente ausscheidet. In dieser Lsg. kann das Nb durch Hindurchschicken durch einen JONEschen Reduktor reduziert und dann mit $KMnO_4$ titriert werden, während weder das Ta, noch die Bernsteinsäure bei diesem Reduktions- und Oxydationsprozeß angegriffen werden. — Die Temp. der Nioblsg. soll bei der Reduktion 75° sein, das Nb sogleich titriert und die ganze Operation in einer CO_2-Atmosphäre ausgeführt werden. Der Reduktionsapp. (19 Zoll lang und $^3/_4$ Zoll Durchmesser) wird am besten mit leicht amalgamiertem Zn gefüllt, das man durch Schütteln von 600 g gesiebtem Zn mit einer Lsg. von 0,5 g Hg in 25 ccm konz. HNO_3, die man auf 250 ccm verd., erhält. Unter diesen Bedingungen wird das

Nb zu einer Oxydationsstufe $Nb_2O_{3,107}$, die fast einem Oxyd $Nb_{20}O_{31}$ entspricht, reduziert; d. h. 1 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$-Lsg. entspricht 0,007052 g Nb_2O_5.

Diese Methode wurde auf die Analyse von Mineralien angewendet und zum Vergleich die Mineralien (Columbit) auch durch die Methode der fraktionierten Krystallisation analysiert. Die Einzelheiten sind aus dem Original zu ersehen. Der Vergleich zwischen der maßanalytischen Methode und der der fraktionierten Krystallisation ergab, daß letztere besten Falles annähernde Trennung von Nb und Ta ergibt. Etwas Ta bleibt mit dem Nb in Lsg., und kleine Niobmengen werden vom Tantal eingeschlossen. Die volumetrische Methode gibt niedrigere Werte für Nb und entsprechend höhere für Ta als die Krystallisationsmethode; sie ist nicht absolut genau, aber viel genauer als diese und kann in bedeutend kürzerer Zeit ausgeführt werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **62**. 383—94. 17/6. [28/4.] New-York, City. Quant. Lab. Columbia Univ.) BUSCH.

A. Jonescu, *Der Nachweis der Benzoesäure in den Nahrungsmitteln.* (Vgl. S. 312.) Verfasserin erkennt die Priorität von LEYS (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1056; C. **1901**. I. 1246), soweit es sich um die Bekanntgabe der Arbeitsbedingungen handelt, an u. weist zugleich darauf hin, daß es sich hier durchaus nicht um eine neue Rk. handele. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **30**. 16—17. 1/7.) DÜSTERBEHN.

H. Jessen-Hansen, *Einige Bemerkungen über die Bangsche Methode der Zuckerbestimmung.* (Comptes rendus des travaux du Laboratoire de Carlsberg **7**. 218 bis 226. — C. **1908**. II. 101.) RONA.

M. Buisson, *Stärkebestimmung.* 5,410 g (Normalgewicht für das französische Saccharimeter) mit der Presse Sans-Pareille zerkleinerter *Kartoffelmasse* werden in einem 200 ccm-Kolben mit 25 ccm kaltgesättigter Pikrinsäurelsg. und 100 ccm W. in einem 115° heißen Chlorcalciumbade 45 Min. gekocht. Man setzt 80 ccm kaltes W. zu, läßt auf 15° erkalten, füllt zur Marke auf, filtriert durch ein trockenes Filter und polarisiert im 4 Dezimeterrohr. Gegenüber dem Verf. von BAUDRY, welches Salicylsäure verwendet, hat das neue Verf. den Vorzug, daß die Fl. beim Kochen nicht schäumt, und daß das Filtrat meist sofort absolut klar ist; sollte die Fl. nach der Filtration etwas opalescieren, so schüttelt man sie mit etwas Kieselgur und gießt noch einmal durch das Filter. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **26**. 980—83. April. [Febr.] Verrières.) MEISENHEIMER.

L. M. Lalin, *Zur Frage der Verwendung des Eintauchrefraktometers bei der Malzanalyse und zur Untersuchung von Betriebswürzen* (vgl. S. 151). Das *Eintauchrefraktometer* ist sehr geeignet, den Extraktgehalt von Würzen zu bestimmen (bei extraktreichen Würzen nur unter Zuhilfenahme der Tabelle von MOHR). Bei sehr dunklen Würzen, die, um das Ablesen zu ermöglichen, eine Verdünnung mit W. erfordern, erhält man einen bisher unaufgeklärten Fehler bis zu 1%. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **32**. 257—59. 29/5. München. Gärungschem. Lab. d. techn. Hochschule.) MEISENHEIMER.

F. Strohmer, *Chemisch-analytische Beobachtungen aus der Kampagne 1908/09.* Bei verschiedenen Rübensorten wurden mittels der Methode der *heißen, wss. Digestion höhere Zuckerwerte* gefunden, als dem wirklichen (nach CLERGET ermittelten) Zuckergehalte entspricht, was durch den Übertritt optisch-aktiver, rechtsdrehender Nichtzuckerstoffe aus dem Rübenmark in den Digestionssaft erklärt wird. — In Sedimentiergruben gereinigtes, über Koks filtriertes Abwasser einer Zuckerfabrik, welches infolge Wassermangels wiederum zur Diffusion verwendet werden mußte, gab in keiner

Hinsicht auffällige Betriebsergebnisse. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **38**. 162—68. Chemisch-techn. Versuchsstation des Zentralvereins f. Rübenzuckerindustrie.) MEISENHEIMER.

Erich Ewers, *Zur polarimetrischen Bestimmung der Stärke in der Gerste.* Das von SCHUBERT (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. **38**. 17; C. **1909**. I. 1608) vorgeschlagene *polarimetrische Verf. zur Best. der Stärke in der Gerste* ist ungeeignet, weil die gefundene Drehung, die zur Berechnung der Stärke dient, außer von der Glucose auch von den aus Pentosanen gebildeten Pentosen u. von Eiweißkörpern herrührt, so daß bis zu 10% Stärke zu viel gefunden werden. Die Methode des Vf., bei der die Hydrolyse nicht bis zur vollständigen Umwandlung der Stärke in Glucose durchgeführt wird, bietet den Vorteil, daß die sehr stark drehende lösliche Stärke und Dextrine zur Polarisation kommen, und daß die schwach links drehenden Pentosane nur sehr unvollständig in rechts drehende Pentosen umgewandelt werden. Die Resultate kommen daher dem wirklichen Stärkegehalt der Gerste viel näher. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **38**. 213—17. Magdeburg. Chem. Lab. ALBERTI u. HEMPEL.) MEISENHEIMER.

Friedrich Schubert, *Zur polarimetrischen Bestimmung der Stärke in der Gerste.* Gegenüber der Kritik von EWERS (vergl. das voranst. Ref.) hält Vf. seine Methode als die exaktere aufrecht. Das Verf. von EWERS, welches eine Drehungskompensation bereits umgewandelter und noch unveränderter Pentosane zur Voraussetzung hat, erscheint nicht geeignet, brauchbare Beststt. zu liefern. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **38**. 218—20.) MEISENHEIMER.

Bordas und **F. Touplain**, *Allgemeines Verfahren zum Nachweise von Verfälschungsmitteln in Kakao und Schokolade.* Das Verf. besteht in der Best. des Gehaltes an Fett und an in W. l. Substanz durch Ausziehen mit Ä., bezw. W. mittels einer raschlaufenden Zentrifuge, sowie an Asche und Feuchtigkeit. — I. Analyse des Kakaos und gewöhnlicher Schokolade. 2 g Kakao oder 3 g Schokolade werden in einem geeigneten, gewogenen Glasgefäße mit 25 ccm wasserfreiem Ä. 3 Min. gut verrührt und dann 5 Min. zentrifugiert. Die äth. Lsg. wird in eine gewogene Glasschale abdekantiert, der Rückstand nochmals mit 25 ccm Ä. verrührt und zentrifugiert, die zweite äth. Lsg. mit der ersten vereinigt u. nach dem Verdunsten des Ä. die bei 100° getrocknete *Kakaobutter* gewogen. Die entfettete M. wird zur *Best. der l. Substanz* nach dem Verrühren mit etwa 5 ccm W. mit weiteren 25 ccm W. 15 Min. zentrifugiert; nach dem Abdekantieren der wss. Lsg. wird diese Behandlung wiederholt, beide Lsgg. vereinigt u. auf 150 ccm aufgefüllt. In 25 ccm dieser Lsg. wird die gesamte l. Substanz bestimmt, u. 100 ccm davon werden mit Bleiessig gefällt, auf 110 ccm aufgefüllt und filtriert. In dieser Lsg. wird der Zucker vor und nach der Inversion bestimmt. Zur *Best. der in W. unl. Substanz* wird der nach dem Ausziehen mit W. verbleibende Rückstand getrocknet und gewogen. Es hat sich gezeigt, daß die Kakaomasse der verschiedenen Sorten eine einheitliche Zus. vor allem in bezug auf die in W. unl. Substanz besitzt. Es beträgt im Mittel der Gehalt an: Asche 3,41%, Feuchtigkeit 3,11%, Fett 54,37%, in W. l. 9,67%, in W. unl. 32,85%. Werden diese Zahlen auf wasserfreie Kakaomasse umgerechnet, so gelten die Beziehungen:

1,30 × in W. Unlösliches = Trockene und entfettete Kakaomasse
und 2,95 × in W. Unlösliches = Trockene Kakaomasse.

Die beiden Koeffizienten schwanken innerhalb der Grenzen 1,29 u. 1,33, bezw. 2,91 und 3,03. — II. Analyse von Milchschokolade. Das Verf. beruht darauf

daß das Milchcasein durch Na_3PO_4 gel. wird u. wird im übrigen mittels Zentrifuge, wie unter I. angegeben, durchgeführt. Die entfettete M. von 3 g Schokolade (cf. I.) wird statt mit reinem W. 3-mal mit je 30 ccm einer Lsg. (1 : 1000) von Na_3PO_4 erschöpft; vor dem Zentrifugieren ist es aber erforderlich, die M. $^1/_2$ Stde. mit der Lsg. unter häufigem Umrühren stehen zu lassen, wenn nötig, unter Erwärmen bis auf 45°; die 3 Auszüge werden vereinigt u. auf 150 ccm aufgefüllt. Hierin werden bestimmt Lactose, Saccharose, Casein und die sonstigen l. Substanzen. Das Casein wird in 50 ccm der Lsg. nach Zusatz von 50 ccm W. durch 1 ccm Trichloressigsäure (50%ig.) und Erhitzen auf 100° gefällt, auf getrocknetem Filter gesammelt u. gewogen. Die Menge der Kakaosubstanz ergibt sich durch Multiplikation der in W., bezw. der in Na_3PO_4-Lsg. unl. Substanz (ausgedrückt in % Schokolade) mit 1,3.

Die weitere Unters. erstreckt sich auf die Prüfung der einzelnen Bestandteile auf Verfälschungsmittel. Hinsichtlich der Beurteilung der in W. l. Substanzen ist zu berücksichtigen, daß nach den Erfahrungen der Vff. Kakao Saccharose als ihm eigentümlichen Bestandteil enthält; der Gehalt daran kann sich in teilweise entfetteten Kakaos auf 3—4% anreichern. Die Prüfung der in W. unl. Substanz u. Mk. auf fremde vegetabilische Zusätze wird wesentlich erleichtert durch Behandlung mit Fll. verschiedener D.D. (von 1.340—1,600), wodurch sich derartige Fälschungsmittel infolge ihrer von der D. der unl. Kakaobestandteile (1,440—1,500) verschiedenen D. leicht zu erkennen geben. Wegen aller Einzelheiten des Verf. muß auf das Original verwiesen werden. Der Hauptwert wird auf die Best. der in W. unl. Substanz gelegt, und es wird wegen der Veränderungen, welche die Zus. der Kakaopräparate bei der Herst. erleidet, empfohlen, alle Werte entweder auf trockenen, entfetteten Kakao oder auf sein Unlösliches zu beziehen. An einigen Beispielen wird die Art der Berechnung der Ergebnisse und deren Verwertung für die Beurteilung gezeigt. (Ann. des Falsifications **1**. 12—29. November 1908.) RÜHLE.

André Kling und **Paul Roy**, *Nachweis der Wässerung bei verdorbener Milch.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 746—49. 5/7. — C. **1909**. I. 2021.) DÜSTERB.

Wilhelm Vaubel, *Die Bedeutung der Grenzzahlen für die Beurteilung der Milch.* (Vortrag auf dem Südwestdeutschen Milchhändlerverbandstag in Mainz am 21/6. 1909.) Die für die Beurteilung von Milch aufgestellten Grenzzahlen sind unhaltbar; nur eine richtig ausgeführte Kontroll- oder Stallprobe ermöglicht eine sichere Beurteilung. Die Forderung, daß eine gute Milch immer 2,8 oder 3% Fett haben müsse, ist undurchführbar u. entspricht nicht den tatsächlichen Verhältnissen. Das Lactoskop liefert Ergebnisse, die bis zu 0,4% fehlerhaft sein können; es gestattet kein rasches u. zuverlässiges Arbeiten. (Milch-Ztg. **38**. 350—51. 24/7. Darmstadt.) RÜHLE.

L. Hoton, *Der Wert der Sesamölreaktion.* Einige reine tunesische Olivenöle sowie die Auszüge von Benzoeharz, die Verwendung in der Schokoladenfabrikation finden, geben eine der Sesamölrk. zwar ähnliche, aber hinsichtlich der Stärke der Färbung doch deutlich verschiedene Rk., die eine Vortäuschung eines Gehaltes an Sesamöl in Olivenöl oder Kakaobutter nicht herbeiführen kann. So geben die genannten Olivenöle eine schwächere Rk. als eine Mischung von Sesamöl mit Baumwollsamenöl im Verhältnisse 1 : 1000; desgleichen gibt eine 1% Sesamöl enthaltende Kakaobutter im Verhältnisse 1 : 10 mit Baumwollsamenöl gemischt noch eine Rk.; gibt eine Kakaobutter, wie angegeben verdünnt, keine deutliche Rk. mehr, so ist auf Abwesenheit von Sesamöl zu schließen. (Ann. des Falsifications **1**. 65—67. Dezember 1908.) RÜHLE.

E. Léger, *Prüfung der einfachen Öle, welche besonders für die Pharmazie von Interesse sind.* Vf. berichtet über die gegenwärtig zur Prüfung u. Identifizierung der Öle benutzten Verff. unter besonderer Berücksichtigung des Mohn-, Oliven- u. Mandelöles und deren hauptsächlichsten Verfälschungsmitteln. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **30**. 17—26. 1/7. 68—73. 16/7. Vortr. auf d. Intern. Kongr. f. angew. Chemie zu London am 29. Mai 1909.) DÜSTERBEHN.

Franz Goldschmidt, *Zur Ausbeuteberechnung und Fabrikationskontrolle durch chemische Analyse.* Vf. tritt für die weitere Verbreitung und Anerkennung der chemischen Analyse in der Seifenindustrie ein. FENDLER u. FRANK (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 252; C. **1909**. I. 794) gegenüber verweist Vf. auf seine diesen Forschern wohl entgangene Methode (Seifenfabrikant **1904**. 201; Seifensieder-Ztg. **31**. 222), die sich zur Betriebskontrolle sehr gut eignet, während häufig die Methode von HEFELMANN u. STEINER (Ztschr. f. öffentl. Ch. **4**. 389; C. **98**. II. 142) wegen ihrer Umständlichkeit nicht in Betracht kommt. Die neuerdings von DUBOVITZ (S. 477) angegebene Jodzahlmethode bietet anscheinend auch keine Vorteile, weder hinsichtlich Genauigkeit, noch Bequemlichkeit vor der Methode des Vf. Letztere gestattet auch dem Praktiker, die Ausbeute bei Cocos- u. Kernölseifen mit großer Genauigkeit zu ermitteln. Neuerdings hat CARL ENGER (Seifenfabrikant **1909**. 13) die Auswägung des Sudes zur Best. der Ausbeute an Stelle der Analyse empfohlen. Vf. zeigt, daß sich besonders bei Schmierseifen durch die Auswägung des Sudes bei sauberer Arbeit die Ausbeute ganz gut ermitteln läßt, aber bei Kernseifensuden ist die Analyse der Auswägungsmethode überlegen, wie überhaupt die Analyse normaler, im Betriebe gewonnener Seife stets das zuverlässigere Resultat ergeben wird. Ganz unentbehrlich ist aber die Analyse zur Qualitätskontrolle und zur Aufklärung von Fabrikationsfehlern. (Seifensieder-Ztg. **36**. 889—90. 28/7. Karlsruhe.) ROTH-Cöthen.

Die Weinanalyse *in den französischen „Vereinbarungen“.* Die Vorschriften sind auf Grund des Gesetzes über die Unterdrückung des Betrugs im Warenhandel und der Verfälschung der Nahrungsmittel und landwirtschaftlichen Produkte vom 1/8. 1905 erlassen worden u. umfassen die zur Analyse der Tischweine bei amtlichen Unterss. künftig allein zu verwendenden Verff. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **15**. 262—68. 30/7.) RÜHLE.

F. Pawlowski, *Zum Nachweis von Saccharin im Bier.* Zur Best. sehr kleiner Mengen *Saccharin im Bier* (0,001%) erscheint nur die Methode von JÖRGENSEN geeignet. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **32**. 281. 12/6. München. Lehr- u. Versuchsanstalt f. Brauer. Privatinstitut Direktor DOEMENS.) MEISENHEIMER.

A. C. Andersen, *Über die Bestimmung des Harnzuckers.* (Comptes rendus des travaux du Laboratoire de Carlsberg **7**. 227—46. — C. **1909**. I. 319.) RONA.

Felix Goldmann, *Kritik zur Harnzuckerbestimmung mit dem Glucosimeter nach Zeehandelaar* (vgl. Berl. klin. Wchschr. **46**. 109; C. **1909**. I. 2020.) Vf. hebt als Mangel dieses Verf. hervor, daß die Dauer des Kochens des mit Kali versetzten Harnes, bis die Rk. beendet ist, nicht genau präzisiert ist; selbst nach 5 Minuten langem Kochen war noch nicht das Maximum der Verfärbung erreicht. Ein Vergleich des Verf. mit den im LOHNSTEINschen App. gewonnenen Resultaten ergab keine Übereinstimmung, selbst wenn man den Alkaligehalt erhöhte. Das Verf. ist nicht geeignet, auch nur annähernd den Gehalt des Harns an Zucker anzugeben. (Berl. klin. Wchschr. **46**. 1121—22. 14/6. Berlin.) PROSKAUER.

T. Imabuchi, *Zur Methodik der quantitativen Bestimmung des Harnindicans.* Vf. schlägt folgendes Verf. zur quantitativen Best. des *Harnindicans* vor. Der Harn wird mit $^1/_{10}$ Volumen Liquor ferri subacetici gefällt. Wenn der Harn nicht mehr sauer oder alkalisch reagiert, muß man ihn vorher mit Essigsäure schwach ansäuern. Man versetzt 50 ccm des Harnfiltrats in einem Schütteltrichter mit 1 bis 2 ccm Kupfersulfatlsg. (1 : 10) und setzt dazu das gleiche Volumen HCl (D. 1,19). Wenn der Harn indicanreich ist, muß er mit dest. W. verdünnt werden, bis der Indigogehalt von 50 ccm Harnfiltrat zur Titration weniger als 5 ccm Chamäleonlsg. verbraucht. Die Harnfiltratreagensmischung wird nach einigen (ca. 5—10) Min. mit Chlf. ausgeschüttelt. Um den Indigo möglichst schnell auszuziehen, soll man zuerst 50 ccm Chlf. benutzen und dann jedesmal 20 ccm. 3—4 Ausschüttlungen genügen. Die abgelassenen Chlf.-Lsgg. bleiben in einem anderen Schütteltrichter einige Minuten stehen und werden durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben filtriert. Das Chlf. wird auf dem Wasserbad abdestilliert und der Rückstand auf dem Wasserbad noch etwa 5 Min. lang getrocknet. Der trockene Rückstand wird mit h. W. 3—4-mal ausgewaschen, indem man ca. 30 ccm h. W. der Wand entlang eingießt, es leicht umschwenkt u. dann einige Minuten stehen läßt, jedenfalls so lange, bis das letzte Waschwasser Chamäleonlsg. nicht mehr entfärbt. Der gereinigte Indigo wird nach Abgießen des W. mit 10 ccm reiner konz. H_2SO_4 aufgenommen, dann 5—10 Min. auf dem sd. Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wird die H_2SO_4-Lsg. mit etwa 100 ccm dest. W. verdünnt und mit Chamäleonlsg. titriert. (Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 502—19. 9/7. [10/6.] Berlin. Chem. Abt. d. patholog. Inst. d. Univ.) RONA.

Wilhelm Vaubel, *Versuche zur Bestimmung des Acetons im Harn mittels Extraktion.* Läßt sich Harn, wie häufig vorkommt, nicht gut destillieren, so ist das *Verf. der Best. des Acetons* im Destillat nach HUPPART-MESSINGER nicht anwendbar. Die deshalb angestellten Verss., dem Harn das Aceton ganz oder zu einem feststehenden Bruchteil durch Extraktion zu entziehen, haben zu einem befriedigenden Ergebnisse nicht geführt. Es hat sich gezeigt, daß Chlf. sich am besten als Extraktionsmittel eignet; ein Zusatz von NaCl vermindert die Absorptionskraft des Wassers erheblich, so daß die Ausbeute an Aceton von 75,1 % der Gesamtmenge Aceton vor dem Zusatze auf 92,1 % nach ihm steigt. Harnstoff, NH_3, Phosphate, Zucker und Eiweiß beeinträchtigen die extrahierende Wrkg. des Chlf. erheblich. (Zeitschr. f. öffentl. Ch. **15**. 241—43. 15/7. [10/7.] Darmstadt.) RÜHLE.

M. Nishi, *Über eine neue Bestimmungsmethode des Chinins und über seine Ausscheidung im Harne.* Die im Prinzip von H. MEYER angegebene, vom Vf. ausgearbeitete Methode beruht auf der *Best. des Chinins als saures Chinincitrat*, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_6H_8O_7$; B. aus wasserfreiem Chinin + wasserfreier Citronensäure in Ä., weiße Krystallnadeln, aus h. W., F. 204°, beim langsamen Erhitzen zers. es sich bei ca. 196—197° unter Zurücklassung einer gelblichbraunen M.; reagiert sauer, an der Luft nicht veränderlich, schmeckt stark bitter; wl. in k. W., bei Zimmertemp. 0,0182 in 10 ccm, etwas leichter in h. W., wl. in A., unl. in Ä. — Die Best. des Chinins in Ä. durch Fällen mit wasserfreier Citronensäure in Ä. und Wägen des getrockneten Nd. ist bequem u. zuverlässig. — Zur *Best. von Chinin im Harn* wird der Harn sehr stark alkal. gemacht, um bei der Extraktion des Chinins den Übergang von harz- oder farbstoffartigen Harnbestandteilen in den Ä. zu verhindern, und ca. 25—30 Stdn. lang mit Ä. bei ca. 80° extrahiert unter Anwendung eines mit elektrischer Heizung betriebenen Ätherextraktionsapp., und dann das Chinin in das saure Chinincitrat übergeführt. — Beim Zugeben von Knochenkohle zu dem Ä. im Extraktionskolben konnte aus einem stark alkalisierten Harne, der 0,0377

Chinin pur. enthielt, keine Spur Chinin im Ätherrückstand nachgewiesen werden; man darf also bei einer Chininbest. Tierkohle nicht verwenden.

Um festzustellen, ob die in Malariagegenden vielfach bevorzugte Anwendung von Chininarsenpräparaten sich vielleicht auf eine unter dem Einfluß von Arsenik gesteigerte oder beschleunigte Chininresorption, bezw. verminderte Chininzerstörung im menschlichen Körper stützen läßt, hat Vf. an sich selbst Verss. angestellt über Geschwindigkeit und Größe der Chininausscheidung im Harn nach Einnehmen von reinem Chinin und von einer Mischung von Chinin mit Arsenik (und Eisen); dieselben ergaben, daß die Beimengung keinen Einfluß ausübt. — Während der größte Teil des eingenommenen Chinins offenbar im menschlichen Organismus zerstört wird, werden von ca. 0,5 per os eingenommenem Chinin. pur. innerhalb 72 Stdn. nach der Einführung durchschnittlich 34,45 % im Harn wiedergefunden, wovon der größte Teil innerhalb 24 Stunden (durchschnittlich 25,50 %) ausgeschieden wurde. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **60**. 312—23. 12/5. Wien. Pharmak. Inst.) BUSCH.

A. **Labat**, *Neue Reaktionen des Hydrastins, Hydrastinins und Narkotins.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] **29**. 433; C. **1909**. I. 2029.) Zur Ausführung der Rk. versetzt man 2 ccm H_2SO_4, D. 1,84, mit $^1/_{10}$ ccm der Alkaloidlsg. u. $^1/_{10}$ ccm der Phenollsg. u. erwärmt das Ganze auf dem sd. Wasserbade. Verwendet man einerseits eine alkoh. Hydrastinlsg. 1 : 300, oder eine alkoh. Hydrastininlsg. 1 : 100 oder eine 1%ig. Narkotinlsg. in 10%ig. H_2SO_4 u. andererseits eine 5%ig. alkoh. Gallussäure- oder Tanninlsg., so erscheint zuerst eine intensive smaragdgrüne, später eine der FEHLING'schen Lsg. ähnliche blaue Färbung. Nach genügender Verdünnung mit H_2SO_4 zeigt die Fl. ein Absorptionsband im Rot u. ein zweites zwischen Rot u. Gelb; das erstere bleibt selbst bei starker Verdünnung noch sichtbar. Wird die blaue Fl. mit Eg. verd., so nimmt sie eine violette, weiterhin eine rotviolette Färbung mit einem Absorptionsband im Gelb an. Verwendet man an Stelle der Gallussäurelsg. eine 5%ig. alkoh. Guajacol- oder Brenzcatechinlsg., so erhält man eine johannisbeerrote Färbung, die auf dem Wasserbade dunkler wird und, einen violetten Ton annehmend, zu verblassen beginnt. Eine 2%ig. alkoh. Morphinchlorhydratlsg. endlich ruft allmählich eine violette Färbung hervor. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 742—43. 5/7. Bordeaux. Lab. f. biolog. Chem. d. Fak. d. Med. u. Pharm.) DÜSTERBEHN.

A. **Labat**, *Neue Reaktionen der Opiansäure und ihre Anwendung zum Nachweis des Hydrastins und Narkotins.* Man führt die Rkk. in der Weise aus, daß man 2 ccm H_2SO_4, D. 1,84, mit $^1/_{10}$ ccm einer 1%ig. alkoh. Opiansäurelsg. u. $^1/_{10}$ ccm einer Phenollsg. versetzt u. das Gemisch ev. auf dem Wasserbade erwärmt. — Mit einer 5%ig. alkoh. Gallussäurelsg. erhält man eine auf dem Wasserbade rasch verblassende blaue Färbung. Eine 5%ig. alkoh. Guajacol- oder Brenzcatechinslg. ruft eine johannisbeerrote Farbe hervor, die auf dem Wasserbade in ein intensives Blau übergeht mit je einem Absorptionsband im Rot, zwischen Gelb u. Rot, im Grün u. zwischen Blau u. Grün. Die Intensität dieser Bänder nimmt in der obigen Reihenfolge ständig ab. Eine 20%ig. alkoh. α-Naphtholsg. liefert eine johannisbeerrote, eine ebensolche Lsg. von β-Naphthol eine weinrote Färbung; Erhitzen ist hier zu vermeiden. Mit einer 5%ig. Kodeinlsg. erhält man eine violette Färbung, die auf dem Wasserbade in Blau mit einem Absorptionsband im Rot übergeht. β-Methylnaphthol liefert in 10%ig. alkoh. Lsg. eine intensive violette, gegen Hitze sehr empfindliche Färbung. — Hydrastin und Narkotin geben nach vorausgegangener Oxydation durch $KMnO_4$ (Abspaltung von Opiansäure) die gleichen Rkk. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 743—45. 5/7. Bordeaux. Lab. f. biolog. Chem. d. Fak. d. Med. u. Pharm.) DÜSTERBEHN.

A. Labat, *Über eine Reaktion der Methylenäthergruppe in der aromatischen Reihe.* Gallussäure gibt in Ggw. von konz. H_2SO_4 mit Hydrastin, Hydrastinin, Narkotin, Narcein, Berberin, Heliotropin, Piperin, Apiol, Safrol u. Isosafrol die in den beiden vorst. Reff. beschriebene grüne u. blaue Färbung mit dem charakteristischen Absorptionsband im Rot. Piperin, Apiol, Safrol u. Isosafrol müssen, weil sie mit konz. H_2SO_4 bereits eine intensive Rotfärbung geben, in 1‰ig. alkoh. Lsg. angewandt werden; die Färbung ist alsdann eine blaßgrüne, aber mit deutlich sichtbarem Absorptionsband. (Journ. Soc. Chim. de France [4] 5. 745—46. 5/7. Bordeaux. Lab. f. biolog. Chem. d. Fak. d. Med. u. Pharm.) DÜSTERBEHN.

Kurt Boas, *Über den Wert der Sublimatreaktion des Adrenalins.* Polemisches gegen G. COMESSATTI (vgl. S. 478). Nach den Ausführungen des Vfs. ist die Sublimatrk. zum Nachweis des Adrenalins unbrauchbar. (Zentralblatt f. Physiol. **23**. 252—53. 10/7. [27/6.] Berlin.) GUGGENHEIM.

Leopold Singer, *Zur Untersuchung von Paraffin.* Für die Best. des Erstarrungspunktes ist in Österreich-Ungarn der SHUKOWsche App. üblich. Der Vf. untersuchte Paraffin hauptsächlich im Hinblick auf seinen Ölgehalt nach SHUKOW und POHL und nach HOLDE. Es wurden bei transparentem Paraffin 6%, bei opakem 9% und bei Matschparaffin 14% Ölgehalt gefunden. Das Alkoholäthergemisch (nach HOLDE) löst bedeutende Mengen Paraffin. Nach der modifizierten HOLDEschen Methode (1% Zuschlag zu den für festes Paraffin ermittelten Werten) war der Ölgehalt bei opakem als auch bei transparentem Paraffin ziemlich gleich; bei Verwendung von Petroleum als Verdünnungsmittel wurde der Ölgehalt bedeutend geringer gefunden, obwohl der Paraffingehalt des Petroleums (zu 0,02% bestimmt) in Abrechnung gebracht wurde. Aus Unterss. von Braunkohlenparaffin und amerikanischem Paraffin zeigt sich, daß Paraffin von unzweifelhaft transparentem Aussehen in einem Falle sogar 3,6% Öl nach HOLDE ergeben kann. Nach ZALOZIECKI bestimmt, sinkt der Ölgehalt mit der steigenden Gradation der Paraffine, aber alle Paraffine, einerlei welcher Provenienz, zeigen, auch wenn sie transparent sind, nach ZALOZIECKIs Methode einen Ölgehalt. Für diese Methode wäre bei Paraffinen eine obere Grenze (mit höchstens 2—2½% Öl) zuzulassen, bei opaken würde nur das Matschparaffin auszunehmen sein. — Der Vf. bespricht noch die geringe Übereinstimmung in der Gradation nach den deutschen, schottischen und amerikanischen Bestimmungsmethoden, welche möglichst bald zu vereinheitlichen wären. (Petroleum **4**. 1038—40. 16/6. Pardubitz.) BLOCH.

Technische Chemie.

E. A. J. Kuhnke, *Ein neuer Dampfmesser.* Bei vielen chemischen Fabriken spielt der Dampfverbrauch eine wesentliche Rolle für den Kostenanschlag, u. doch gibt es bisher noch keinen genauen u. bequemen Meßapp. für den Dampfverbrauch. Der Vf. hat einen solchen konstruiert, und zwar nach folgendem Prinzip: Bedeutet W die gesamte Dampfmenge, die den App. passiert, S den Querschnitt der Röhre, V die Geschwindigkeit und γ die D., so ist $W = S \cdot \gamma \cdot V$. Ist S konstant, so variieren V und γ während des Verbrauches. Es wird nun ein App. konstruiert, bei dem S so selbsttätig variiert wird, daß γ u. V konstant bleiben. Der Dampf passiert eine konisch ausgebohrte vertikale Röhre, in der eine Platte, die an einem Draht aufgehängt ist, vertikal beweglich ist. Die Platte ist durch ein Gegengewicht belastet, so daß sie für jede Strömungsgeschwindigkeit eine bestimmte Lage annimmt. Erhöht sich die Geschwindigkeit, so wird die Platte nach dem engeren Teil des

Konus verschoben, so daß der Querschnitt der Öffnung verkleinert wird. Die Bewegung der Platte kann auf einer registrierenden Trommel aufgenommen werden. Der App. hat sich in den Farbenfabriken vorm. FR. BAYER & CO. seit Jahren vorzüglich bewährt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 633—35. 30/6. [3/5.*].) SACKUR.

Rudolf Taussig, *Über große elektrische Öfen.* Die elektrochemische Großindustrie hat ein Interesse daran, möglichst große Energiemengen in einem einzigen Ofen zu verwerten. HELFENSTEIN ist es gelungen, Öfen zu konstruieren, die 7500—9000 Watt verbrauchen. Eine weitere Steigerung scheint aus verschiedenen Gründen vorläufig ausgeschlossen zu sein. Es ist notwendig, die heißen Ofengase auszunutzen und geschlossene Öfen zu bauen. Der Vf. beschreibt eine Vorrichtung HELFENSTEINS, die diesen Zweck erfüllt und kontinuierlichen Betrieb ermöglicht. Die Einzelheiten sind, soweit sie angegeben sind, aus der der Abhandlung beigegebenen Figur zu ersehen. (Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 542—44. 1/8. [6/7.] Wien.) SACKUR.

E. Gerland, *Elektrotechnik.* Bericht über Neuerungen. (Chem.-Ztg. **33**. 849 bis 851. 10/8. 859—61. 12/8.) BUSCH.

Josef Jakobi, *Ferromangan im Hochofen.* Betriebsbericht über eine erfolgreiche Ferromangancampagne von 9 Tagen auf einem Hüttenwerk Südrußlands. (Stahl u. Eisen **29**. 1119—20. 21/7.) HENLE.

E. Heyn und O. Bauer, *Beziehungen zwischen Vorbehandlung und Löslichkeit des Stahls.* Es wurde der Einfluß des Abschreckens und Anlassens von Stahl und von weichem Flußeisen, der Einfluß der Abschrecktemp. bei verschiedenen Stahlsorten, der Einfluß des Grades der Kaltbearbeitung u. des Glühens bei Flußeisen u. der Einfluß der chemischen Zus. auf die Löslichkeit u. Angreifbarkeit des Eisens durch verd. H_2SO_4 untersucht. Die Resultate zeigen, daß vergleichende Löslichkeitsverss. mittels verd. H_2SO_4 ein wertvolles Hilfsmittel für die Beurteilung von Eisensorten darbieten. (Stahl u. Eisen **29**. 733—40. 19/5. 784—89. 26/5. 870—74. 9/6. Groß-Lichterfelde.) HENLE.

N. Juschkewitsch, *Zur Theorie der Kupferschmelze in Schachtöfen.* Um Aufklärung über die Prozesse zu gewinnen, die in den Kupferschmelzöfen verlaufen, hatte Vf. in einem elektrischen Ofen und in Stickstoffatmosphäre folgende Rkk. studiert: $Cu_2O + FeS = Cu_2S + FeO$, dieselbe beginnt schon bei 280—285° und verläuft schnell und vollständig bei 700°; — $2CuO + FeS = 2Cu + Fe + SO_2$, verläuft in diesem Sinne bereits bei 455°, aber noch bei 770° bleibt sie unvollständig (Umsatz 96%); — $Cu_2S + Fe = FeS + 2Cu$, noch bei 600° wandern kaum 6% S zum Fe herüber; — $2Cu + FeS = Cu_2S + Fe$, nach 6-stünd. Erhitzen bei 600° sind 26% S zum Cu übergegangen. Diese Rk. bleibt aber auch bei längerem Erhitzen unvollständig. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 469—72. 10/7. [3/4.] Tomsk. Technol. Inst.) V. ZAWIDZKI.

Otto Vogel, *Über die Entwicklung und den gegenwärtigen Stand der Weißblecherzeugung.* Kurze Schilderung des Werdegangs und der heutigen Lage der Weißblechindustrie. (Stahl u. Eisen **29**. 1097—1106. 21/7.) HENLE.

E. Budan, *Extraktion des Zuckers aus dem Zuckerrohr durch Mühlen.* Vf. stellt fest, daß die Berechnungen von MOULÉ (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **26**. 249; C. **1909**. I. 407) über den Nutzen des *Wässerns* des durch Mühlen gehenden *Zuckerrohrs* auf der Hypothese beruht, daß der Zucker gleichmäßig in

das W. hineindiffundiert, was bei dem in der Praxis angewandten Verf. (Besprengung oder Behandlung mit Wasserdampf) kaum zu realisieren ist. Eine vollständige *Diffusion des Zuckers* wird nur durch völliges Eintauchen des Zuckerrohrs erreicht, obwohl auch hierbei der Zuckerverlust größer ist als die Rechnung ergibt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **26**. 960—61. April.) MEISENHEIMER.

R. Dutilloy, *Zucker und Melasse bei der Fabrikation durch Einkochen bis zum Fadenziehen der Zweitprodukte.* Kleine Krystallisiertröge (65 hl) liefern in kürzerer Zeit reineren *Zucker* und zuckerärmere *Melasse* als größere. (Bull. de l'Assocc. des Chim de Sucr. et Dist. **26**. 970—76. April.) MEISENHEIMER.

Oskar Fürnrohr, *Über Trocknung der Gerste.* Der Nutzen der *Gerstetrocknung* für die *Keimung* wird einem dabei stattfindenden Eiweißabbau im Korne und einer damit verbundenen Anreicherung der für die Keimung günstigen Enzyme zugeschrieben und diese Ansicht durch vergleichende Verss. mit ungetrockneter und in der TOPFschen Vakuumgerstentrockentrommel getrockneter Gerste zu bestätigen gesucht. Bei dem Trocknen im Vakuum wird zugleich die günstige Wrkg. des Absaugens der den Körnern anhaftenden Pilzkeime beobachtet. Ferner wird der verschiedene Einfluß der Temp. auf die Eiweißstoffe getrockneter u. ungetrockneter Gerste beim Maischen untersucht. Zum Schluß folgen einige Verbesserungen des HOFFMANNschen Wasserbestimmers, dessen Zuverlässigkeit u. Bequemlichkeit durch Verss. bestätigt wird. (Wchschr. f. Brauerei **26**. 301—5. 19/5.) MEISENHEIMER.

Paul Ehrenberg, *Beiträge zur Klärung der günstigen Wirkung von Kalkwasser auf keimende Gersten.* Durch eine große Anzahl von Verss. wird festgestellt, daß die günstige Wrkg. der *Kalkbehandlung der keimenden Gerste* in einer Hemmung der Schimmelpilzentwicklung infolge der basischen Reaktion des Kalkwassers besteht, während die Lsg. schädlicher Schleimhüllen bakterieller oder mykologischer Herkunft durch das Kalkwasser nicht als keimungsbefördernd anzusehen ist. Möglicherweise wirkt das Kalkwasser durch seine Hydroxylionen auch lösend auf in den Samenschalen gebildete schädliche Humusstoffe. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **32**. 253—57. 29/5. 268—71. 5/6. 277—80. 12/6. Univ. Breslau.) MEISENHEIMER.

Heinrich Güth, *Einiges über obergäriges Bier.* Nach einigen Angaben über die Herst. obergäriger Biere teilt Vf. das Untersuchungsergebnis eines lagerbierähnlichen bitteren Bieres (Altbieres) mit: Farbe hellgelb; Geschmack angenehm bitter; D. 1,009; A. 3,17; Extrakt 3,28; N-Substanz 0,46; Maltose 0,45; Asche 0,21; Alkalität der Asche 0,33; Gesamtsäure 0,11; Extrakt der Stammwürze 9,62; Vergärungsgrad 66. (Pharm. Zentralblatt **50**. 561—62. 8/7.) HEIDUSCHKA.

J. Slaus-Kantschieder, *Die Ölproduktion an der italienischen und französischen Riviera.* Neben den über die *Olivenkultur* und die *Olivenöl*produktion bekannt gewordenen Daten werden die auf einer Studienreise gemachten, hierauf bezüglichen Beobachtungen mitgeteilt u. die Verhandlungen des 1. internationalen Ölbaukongresses in Toulon-sur-mer im Auszuge wiedergegeben. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **12**. 561—85. Juli. [Januar.] Spalato.) MACH.

Lüppo-Cramer, *Über Gerbung und Adsorptionsverbindungen der Gelatine.* Ebenso wie die Oxyde des Al, Cr u. Fe bildet auch *kolloides Vanadinoxyd* mit Gelatine Adsorptionsverbb., worauf die gerbende Wrkg. des Vanadinchlorids beruht. Kaliumoxalat oder Alkalien heben die gerbende Wrkg. des Vanadinchlorids auf Gelatine wieder auf. Die Salze des Ni u. Co üben zwar keine merkliche gerbende

Wrkg. auf Gelatine aus, doch werden sie unauswaschbar adsorbiert u. durch Oxalat wieder in lösliche Komplexe übergeführt. Die kolloiden Oxyde des Co und Ni gerben die Gelatine sehr stark, wenn man nach dem Baden einer mit etwas NaOH versetzten Gallerte in den Salzen jener Oxyde die Schichten eintrocknet. Auch die kolloiden Sulfide des Co u. Ni gerben Gelatinelsg. — Die Neigung der höherwertigen Metallverbb. zur B. von Adsorptionsverbb. beruht darauf, daß die Salze der höheren Oxydationsstufen mehr zur hydrolytischen Spaltung neigen, und die betreffenden Oxyde als Hydrosole eine große Beständigkeit zeigen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 4. 21—23. Januar.) HENLE.

B. Pfyl und **P. Rasenack**, *Über die Verpuffungs- und Verbrennungsprodukte von Celluloid.* In den letzten Jahren fanden zahlreiche Brände in Celluloidfabriken und Celluloidlagern statt, wobei nicht bloß schwere gesundheitliche Schädigungen, sondern auch Todesfälle festgestellt wurden. Bei fast allen Bränden hat man an verunglückten Personen Vergiftungserscheinungen beobachtet, die durch giftige Brandgase verursacht waren. Aus diesem Grunde wurden Verss. über die Entzündlichkeit, d. h. Entzündungstemp., die Schnelligkeit des Abbrennens, das Verhalten von Celluloid gegen Schlag, Stoß, Druck, Licht, Elektrizität angestellt. Die Verss. erstreckten sich ferner auf die Explosivität von Nitrocellulose und Celluloid und ihren Zersetzungsprodd., insbesondere auf die Verpuffungstemp., die Schnelligkeit der Verpuffung, die Menge des erzeugten Gases, das Mischungsverhältnis zwischen Luft und Verpuffungsgasen bis zur Erreichung explosiver Eigenschaften, die Giftigkeit und Schädlichkeit der Verbrennungs- und Zersetzungsprodd. der beiden Präparate.

Da Vff. von der Auffassung ausgingen, daß bei Celluloidbränden eine bestimmte Art von Zersetzungsprodd., nämlich die Verpuffungsprodd., wegen ihrer plötzlichen B. und der verhältnismäßig niederen Verpuffungstemp. von Celluloid die Hauptrolle spielen, während andere zufällige Zersetzungsprodd., die durch Erhitzen unter Druck oder bei höherer Temp. entstehen, weniger in Frage kommen, so wurde einerseits Celluloid in einem mit CO_2 oder N oder Luft bei gewöhnlichem Druck gefüllten Rohr oder im Vakuum über Hg verpufft, d. h. nur bis zum Eintritt einer plötzlichen Gasentw. erhitzt, worauf die entstandenen dampfförmigen Stoffe qualitativ und quantitativ untersucht wurden; andererseits wurden Celluloid bei ausreichender Luftzufuhr unter tunlichster Vermeidung einer nebenhergehenden Verpuffung verbrannt und die Verbrennungsgase analysiert. Schließlich wurde der giftigste Bestandteil der Verpuffungsgase qualitativ und quantitativ bestimmt.

Diese Unterss., für die zum Teil neue analytische Verff. ausgearbeitet werden mußten, haben zu den folgenden Feststellungen geführt: Bei Ausschluß von Luft bestehen die Verpuffungsdämpfe von Celluloid zum größten Teil aus CO_2, CO, N, NO, HCN, Acrolein und Campher; andere Stickoxyde sind nicht vorhanden, desgleichen nicht KW-stoffe und H. Diese Stoffe bilden sich mit Ausnahme von Campher in größerer Menge auch beim Verpuffen von Nitrocellulose, und zwar stehen diejenigen Bestandteile, die gasvolumetrisch gemessen werden konnten, in demselben Mengenverhältnis zueinander wie die aus Celluloid gebildeten. Sie sind deshalb auf die im Celluloid enthaltene Nitrocellulose zurückzuführen. — Der Menge nach bestehen die Hauptbestandteile der giftigen Verpuffungsgase aus CO und NO; 100 g der untersuchten Celluloidproben, auf Normalverhältnisse bezogen, liefern etwa 17—18 l bei Zimmertemp. beständiges Gas, das aus CO (4—7 l), NO (7—9 l), CO_2 (3—4 l) und N (0,5 l) besteht. Die Gesamtmenge der entstehenden HCN ließ sich zum Teil infolge der störenden, blausäurebindenden Eigenschaften des gleichzeitig gebildeten Acroleins, zum Teil aus anderen Ursachen nicht mit Sicherheit quantitativ bestimmen. Im Mittel wurden auf 100 g Celluloid 0,7 g HCN

gefunden; die nicht bestimmbaren HCN-Mengen werden nach qualitativen Rkk. keinesfalls erheblicher sein.

Beim Verpuffen von Celluloid unter Luftzutritt enthalten die gebildeten Verpuffungsdämpfe NO_2, bezw. N_2O_4 an Stelle von NO. Durch Einw. von Stickoxyden auf Acrolein aber entstehen gleichzeitig stark reduzierende Additionsprodd., die wahrscheinlich als Hydroxylaminderivate (Oxime, Nitrosite oder Nitrosate) anzusehen sind. Wenn kleine Mengen Celluloid bei ausreichender Luftzufuhr verpuffen, so bilden sich der Hauptsache nach nur die gewöhnlichen Endprodd. der eigentlichen Verbrennung (CO_2, W. und N). HCN und CO konnten beim Verbrennen von 1—2 g Celluloid nicht nachgewiesen werden. — Bei der Verbrennung von Celluloid unter beschränktem Luftzutritt ließen sich größere HCN-Mengen als bei der Verpuffung nachweisen; auf 100 g Celluloid berechnen sich aus den Analysen im Mittel etwa 1,2 g HCN. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **32**. 1—34. Juli.) PROSKAUER.

F. Thiess, *Die Kohlenindustrie Rußlands zu Beginn des 20. Jahrhunderts.* Übersicht über die Entw. und den Umfang derselben. Im Jahre 1903 hatte die Produktion etwa 86 % des einheimischen Kohlenbedarfs befriedigt. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **57**. 474—76. 24/7.) BUSCH.

Patente.

Kl. 12h. Nr. 212881 vom 8/5. 1907. [21/8. 1909].

Kunheim & Co., Niederschönweide b. Berlin, *Verfahren zur Erzeugung ruhig brennender Flammenbögen.* Zur Erzeugung ruhig brennender Flammenbögen wird nach diesem Verf. der Flammenbogen, welcher zwischen zwei an entgegengesetzten Seiten eines Gaskanals entlang geführten Elektroden brennt, zwei entgegengesetzt gerichteten Kräften ausgesetzt, von denen eine oder beide in Richtung ihrer Wrkg. abnehmen, derart, daß sich beide an einer Stelle des Gaskanales in ihrer Wrkg. aufheben. Vorteilhaft wird der Lichtbogen zwischen *Hörnerelektroden* in einem Ofen erzeugt, dessen Querschnitt in der Richtung des zugeführten Gasstromes zunimmt und welchem die Gase von oben zugeführt werden.

Kl. 12k. Nr. 212698 vom 7/8. 1907. [5/8. 1909].

Camille Petri, Straßburg i. E., *Verfahren zur Darstellung von Ferrocyankalium aus Ferrocyannatrium durch Umsetzung mit Chlorkalium.* CONROY (Journ. Soc. Chem. Ind. **1898**. 105) erhielt durch Umsetzung von Ferrocyannatrium mit Chlorkalium im besten Falle nur 60 % des Ferrocyans als Ferrocyankalium; durch das vorliegende Verf. soll eine Steigerung der Ausbeute bis auf 96 %, u. zwar dadurch erreicht werden, daß man zuerst eine h. Lsg. von Ferrocyannatrium in so viel W. bereitet, als nötig ist, um die Lsg. mit weniger als zweimal der zur Umwandlung des vorhandenen Ferrocyannatriums theoretisch notwendigen Menge Chlorkalium zu sättigen und die dann mit Chlorkalium gesättigte Lsg., ohne sie durch Eindampfen von einem Teil ihres W. zu befreien, auf gewöhnliche Lufttemp. abkühlt, wobei sich ca. 70 % Ferrocyankalium in schönen handelsfertigen Krystallen ohne Beimengung von Chlornatrium, bezw. Chlorkalium ausscheiden. Führt man die Sättigung der mit der angegebenen Wassermenge bereiteten Ferrocyannatriumlsg. mit Chlorkalium bei einer Temp., die über ihrem Kp. liegt, also unter Anwendung von Druck, aus und verfährt weiter, wie angegeben, so gelingt es, 75 % Ferrocyankalium in der gleichen Form zur Abscheidung zu bringen. Kühlt man die nach

Ausscheiden der Ferrocyankaliumkrystalle verbleibende klare Mutterlauge unter 0°, etwa auf —10° bis —20° weiter ab, so wird eine neue Menge von Ferrocyankalium gewonnen, das durch Umkrystallisation von dem anhaftenden festen Chlorkalium getrennt wird. Versetzt man die nun verbleibende Mutterlauge mit Chlorkalium, so werden beim Abkühlen weitere Mengen von Ferrocyankalium mit einem größeren Gehalt von Chlorkalium gewonnen, die bei einer späteren Operation an Stelle von Chlorkalium zugesetzt werden können.

Kl. 12k. **Nr. 212706** vom 26/6. 1907. [5/8. 1909].

Nikodem Caro, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Cyaniden aus Alkali und Erdalkalioxyden, bezw. Carbonaten, Kohle und Stickstoff.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß wie ein Zusatz von Chloriden auch ein solcher von *Fluoriden* eine reaktionsbeschleunigende Wrkg. bei diesem Prozeß ausüben; da sie in W. swl., bezw. unl. sind, so erhält man nach dem Auslaugen der erhaltenen Reaktionsmassen Lsgg. des Cyanids, bezw. Oxyds, die leicht auf Reinprod. verarbeitet werden können, während bei Benutzung von Chloriden zur Reaktionsbeschleunigung diese in Lsg. gehen und nur schwierig von den Cyaniden getrennt werden können. — Die Anwendung der Fluoride, welche einen höheren F. haben als die Chloride, gestattet die Durchführung der Rk. bei Tempp., welche unterhalb des F. der Reaktionsmasse liegen, so daß die Einw. des Stickstoffs durch Schmelzerscheinungen nicht beeinträchtigt wird, indem durch Zusatz von Fluorid zur Reaktionsmasse unterhalb der Carbidbildungstemp. ein poröses Prod. erhalten wird, welches durch seine Beschaffenheit den Durchgang und die Absorption des Stickstoffs erleichtert, während bei Ggw. von Chloriden die M. schmelzen und das Hindurchtreiben des Stickstoffs durch die Schmelze schwierig werden würde. Ferner gestattet die Anwendung von Fluoriden insofern die Durchführung eines kontinuierlichen Prozesses, als dem nach dem Auslaugen übrigbleibenden Gemisch von Fluorid und überschüssiger Kohle nur das Erdalkalioxyd, bezw. -carbonat beigemengt zu werden braucht, um wiederum eine stickstoffaufnahmefähige M. zu erzielen. Die Patentschrift erläutert das Verf. unter Verwendung von *Bariumcarbonat*, wobei im wesentlichen *Bariumcyanid* beim Auslaugen der Reaktionsmasse resultiert. Wendet man anstatt Bariumcarbonat andere Erdalkalicarbonate an, welche bei der Rk. mit Stickstoff nicht nur Cyanide, sondern auch *Cyanamide* geben, so wird die erhaltene M. vor dem Auflösen in W. mit einem Flußmittel, z. B. mit entwässerter Soda, Kochsalz o. dgl., geschmolzen, event. unter Zusatz von Kohle, wodurch die Cyanamide in Cyanide übergehen. Anstatt die Cyanide auszulaugen, kann man sie auch durch Überleiten von Wasserdampf in *Ammoniak* umwandeln. Man erhält sodann ein Gemenge von Oxyd, bezw. Hydroxyd mit Kohle und Fluorid, welches event. nach Zusatz von Kohle zur weiteren Stickstoffabsorption dienen kann. Man kann auch die nach der Überführung der Cyanide in Ammoniak erhaltene M. auslaugen und auf diese Weise reine *Oxyde* (*Hydroxyde*) des angewandten Metalles gewinnen.

Kl. 12o. **Nr. 211958** vom 16/7. 1908. [19/7. 1909].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Acetaminoanthrachinonen.* Es wurde gefunden, daß sich *Aminoanthrachinone* leicht und in glatter Weise acetylieren lassen, wenn man sie in konz. oder rauchender Schwefelsäure mit Essigsäureanhydrid oder Eg., bezw. essigsauren Salzen behandelt. Die Rk. ist ganz allgemein sowohl auf primäre wie auch auf sekundäre 1- u. 2-Aminoanthrachinone, Diaminoanthrachinone und die Derivate dieser Verbb. anwendbar; zu den sekundären Amino- u. Diaminoanthrachinonen werden auch die Dianthrachinonimide und die durch Verkettung von drei Anthrachinonresten durch zwei Imidgruppen entstandenen Prodd. (Patente 184905 u. 197554; C. **1907**. II. 767

und 1908. I. 1813) gerechnet. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Acetylierung von *1-Aminoanthrachinon*, *1-Amino-2,4-Dichloranthrachinon*, *1-Amino-4-chlor-2-methylanthrachinon*. Bei der Acetylierung von *1-Amino-4-oxyanthrachinon* entsteht *1-Acetamino-4-oxyanthrachinon*.

Kl. 12o. Nr. 211959 vom 2/8. 1908. [17/7. 1909].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von negativ substituierten aromatischen Carbonsäuren aus den entsprechenden Aldehyden.* Das Verf. zur Darst. von negativ substituierten aromatischen *Carbonsäuren* aus den entsprechenden *Aldehyden* besteht darin, daß man diese bei Ggw. von Alkali mit Hypochloriten behandelt. Man gewinnt so z. B. *m-Nitrobenzoesäure* in guter Ausbeute aus *m-Nitrobenzaldehyd*.

Kl. 12o. Nr. 212001 vom 6/1. 1907. [19/7. 1909].

Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., und **Georges Imbert**, Nürnberg, *Verfahren zur Darstellung von Oxychlorfettsäuren und deren Glyceriden durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Fettsäuren oder deren Glyceride.* Das Verf. zur Darst. von *Oxychlorfettsäuren* u. deren *Glyceriden* durch Einw. von unterchloriger S. auf ungesättigte *Fettsäuren* oder deren Glyceride ist dadurch gekennzeichnet, daß man Chlor in mit Alkalicarbonaten oder Bicarbonaten versetzte wss. Lsgg. der Alkalisalze der ungesättigten Fettsäuren oder in ebensolche Emulsionen der Fette selbst einleitet. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Oxychlorstearinsäure* aus *Ölsäure*, von *Oxychlorbehensäure* aus *Erucasäure* (aus Leinöl dargestellt), sowie von *Oxychlorstearinsäureglycerid* aus *Olivenöl*.

Kl. 12e. Nr. 212070 vom 11/7. 1908. [23/7. 1909].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Herstellung von Salzen der Disulfoacetaldehydsulfoxylsäure.* Salze der *Formaldehydsulfoxylsäure* werden in mehr oder weniger reinem Zustande durch Reduktion von freier oder gebundener schwefliger S. bei Ggw. von Formaldehyd erhalten. Auch acetaldehydsulfoxylsaure Salze kann man so herstellen. Die acetaldehydsulfoxylsauren Salze sind, entgegen den formaldehydsulfoxylsauren Salzen, keine für Ätzdruck brauchbaren Reduktionsmittel, sie können aber, ebenfalls im Gegensatz zu den formaldehydsulfoxylsauren Salzen, als äußerliche Arzneimittel benutzt werden. Dieser Verwendung steht aber der Umstand, daß die *Acetaldehydsulfoxylate* einen mercaptanartigen Geruch entwickeln, sehr störend im Wege. Es wurde nun gefunden, daß man neue Stoffe erhält, welche als Arzneimittel und zur Herst. von Arzneimitteln brauchbar und geruchlos sind und geruchlos bleiben, wenn man schweflige S. in freier oder gebundener Form bei Ggw. von acetaldehyddisulfosauren Salzen reduziert. Diese neuen Stoffe bestehen aus den Salzen der *Disulfoacetaldehydsulfoxylsäure*, wahrscheinlich von der Formel $(SO_3OM)_2CH \cdot CH{<}^{OH}_{OSO \cdot M}$

Kl. 12o. Nr. 212554 vom 4/1. 1908. [2/8. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Alkylestern der Methylencitronensäure.* Die *Methylencitronensäure* findet in der Therapie Anwendung als innerliches Mittel gegen Rheumatismus und ähnliche Krankheiten. Es wurde nun gefunden, daß die bisher noch nicht bekannten Alkylester dieser S. ebenfalls wertvolle Heilmittel darstellen. Sie unterscheiden sich von der freien S. selbst dadurch, daß sie geschmacklos sind und nicht sauer reagieren, weshalb sie vor der freien S. in ihrem Gebrauch Vorzüge besitzen, besonders deshalb, weil sie den Magen nicht reizen. Die neuen Prodd. werden in

der Weise erhalten, daß man die Methylencitronensäure oder ihre Derivate in üblicher Weise esterifiziert.

Der Diäthylester bildet farb- und geruchlose Tafeln, F. 55°; in W. wl., in A., Ä., Chlf. ll.; durch Alkalien vollkommen aufspaltbar. Der Amylester bildet geschmack- und geruchlose Schuppen, F. 52—55°.

Kl. 12o. Nr. 212782 vom 8/11. 1906. [6/8. 1909].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von 2,3-Diketodihydro-(1)-thionaphthenen oder von Verbindungen, die bei der Spaltung 2,3-Diketodihydro-(1)-thionaphthene liefern.* Läßt man auf *2-Dihalogen-3-ketodihydro-(1)-thionaphthene* alkal. Mittel oder konz. Schwefelsäure oder trockene saure Salze einwirken, so entstehen *Thioindigofarbstoffe.* Behandelt man dagegen die 2-Dihalogen-3-ketodihydro-(1)-thionaphthene mit W. oder sauren verseifenden Mitteln, so werden sie unter Ersatz der beiden Halogenatome durch Sauerstoff in *2,3-Diketodihydro-(1)-thionaphthen*, bezw. dessen Homologe oder Derivate übergeführt. Sofern hierbei gleichzeitig geringe Mengen von Farbstoff entstehen, kann man letzteren leicht abtrennen, z. B. durch Auflösen des 2,3-Diketodihydro-(1)-thionaphthens in verd. Essigsäure u. Abfiltrieren. Wenn man auf die genannten Dihalogenketodihydrothionaphthene Körper, welche primäre Aminogruppen enthalten, wie Amine, Hydrazine oder Hydroxylamin etc., einwirken läßt, so entstehen unter Abspaltung von Halogenwasserstoffsäure Derivate von 2,3-Diketodihydrothionaphthenen. Diese lassen sich durch Behandlung mit verseifenden Mitteln in 2,3-Diketodihydrothionaphthene überführen. — *2-Dichlor-3-ketodihydro-(1)-thionaphthen* gibt beim Kochen mit W. *2,3-Diketodihydro-(1)-thionaphthen*, orangegelbe Prismen, F. 118°. — *5-Methyl-2,3-diketodihydro-(1)-thionaphthen* bildet braune Tafeln (aus A.), F. 143—144°; ll. in Chlf. und Lg. — *5-Chlor-2,3-diketodihydro-(1)-thionaphthen*, rote Platten (aus h. Bzl. oder A.), F. 148—149°. Das aus *2-Dibrom-3-ketodihydrothionaphthen* durch Erhitzen mit A., Natriumacetat und Anilin erhältliche Reaktionsprod. bildet beim Fällen aus Ä. durch Lg. hellbraune, mikrokrystallinische Flocken, die beim Kochen mit Mineralsäuren in Anilin und *2,3-Diketodihydrothionaphthen* zerfallen.

Kl. 12q. Nr. 212434 vom 29/1. 1907. [2/8. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 203882 vom 23/8. 1906; vgl. C. **1908**. II. 1791 u. früheres Zus.-Pat. 211679, S. 320.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von im Benzolkern substituierten Alkylthiosalicylsäuren und deren Alkylestern.* Das Verf. bildet eine weitere Ausbildung des nach dem ersten Zus.-Pat. 211679 geschützten; es hat sich nämlich ergeben, daß auch die *o-Xanthogensäureester der im Benzolkern substituierten Benzoesäuren* bei der Einw. von alkylierenden Mitteln in Ggw. von Alkalien in die entsprechenden Alkylthiosalicylsäuren, bezw. deren Alkylester übergehen. Auch hierbei ist es nicht notwendig, die Xanthogensäureester zu isolieren, man kann vielmehr von den Lsgg. dieser Körper ausgehen, welche man erhält, wenn man unter geeigneten Bedingungen ein Xanthogenat auf die Lsg. einer im Benzolkern substituierten o-Diazobenzoesäure einwirken läßt. — *5-Äthoxy-2-methylthiobenzoesäure*, $C_6H_3 \cdot (C_2H_5O)^5(COOH)^2(SCH_3)^4$, aus verd. A. umkystallisiert, F. gegen 135°, ll. in A., weniger l. in Ä. Zu ihrer Darst. geht man von der *Aminophenolcarbonsäure*, $OH : NH_2 : COOH = 5 : 2 : 1$ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 1933), aus; dieselbe wird in die *Acetylaminophenolcarbonsäure* übergeführt, diese mittels Diäthylsulfats äthyliert, verseift, diazotiert, worauf die entstandene Xanthogensäureesterlösung mit methylschwefelsaurem Natrium in Ggw. von Natronlauge erhitzt. — *4-Chlor-2-methylthiobenzoesäure*, $C_6H_3(S \cdot CH_3)^4(COOH)^2Cl^5$, aus A. umkrystallisiert, F. 210—211°, wl. in Ä., h. W. u. k. A., ll. in h. A. Zu

ihrer Darst. geht man von der *Chloraminobenzoesäure*, $Cl:NH_2:COOH = 4:2:1$, (Monatshef. f. Chem. **22.** 485), aus, deren Diazolsg. durch Erhitzen mit Sodalsg. und dann mit Natronlauge u. methylschwefelsaurem Natrium in die neue S. übergeführt wird. — *4-Methylthio-2-methylthiobenzoesäure,* $C_6H_3(COOH)^1\cdot(SCH_3)^2(CH_3S)^4$, ll. in Natriumcarbonat und h. A., wl. in W., F. 194°; das *Natriumsalz* wird durch einen Überschuß von Alkali in krystallinischer Form abgeschieden. Zu ihrer Darst. geht man von der *4-Acetamino-2-aminobenzol-1-carbonsäure* (farblose, bei 193—194° schm., nadelförmige Krystalle, ll. in A. u. h. W., gewonnen durch Oxydation des *2-Nitro-4-acetaminotoluols* und folgende Reduktion) aus, deren Diazoverb. mit Kaliumxanthogenat und Soda bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung verkocht und durch weiteres Kochen mit Natronlauge u. methylschwefelsaurem Natrium in die *4-Acetamino-2-methylthiobenzoesäure* übergeführt wird, aus welcher sodann der Acetylrest durch Kochen mit Natronlauge abgespalten wird. Die noch vorhandene Aminogruppe wird nun in analoger Weise, wie oben angegeben, nach dem Diazotieren und Umsetzen mit Kaliumxanthogenat durch nachheriges Erhitzen mit methylschwefelsaurem Natrium bei Ggw. von Alkali in die Methylthiogruppe übergeführt. Natürlich kann bei der angegebenen Darst. der neuen Körper das methylschwefelsaure Natrium durch andere Schwefelsäureester ersetzt werden, auch können andere Alkylierungsmittel, z. B. die Halogenalkyle, Verwendung finden. — Die Alkylthiosalicylsäuren u. deren Ester dienen zur Herst. von Farbstoffen.

Kl. 12q. Nr. 212697 vom 20/7. 1907. [6/8. 1909].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Xanthopurpurin.* Die bisherige Methode zur Darst. von *Xanthopurpurin* durch Reduktion des Purpurins mittels Zinnoxydullsg. ist wegen des teuren Reduktionsmittels u. der geringen Ausbeute, und da sie nur ein sehr unreines und schwierig zu reinigendes Prod. liefert, technisch nicht brauchbar. Quantitativ und qualitativ verläuft nun die Reduktion nach vorliegenden Verf., wenn man sie mit *Alkalihydrosulfiten* in alkal. Lsg. vornimmt. Das Xanthopurpurin dient zur Darst. von *Anthrachinonfarbstoffen.*

Kl. 18a. Nr. 212869 vom 29/6. 1907. [21/8. 1909].

Albert Johann Petersson, Alby, Schweden, *Verfahren zum Reduzieren und Schmelzen von Erzen.* Dieses Verf. zum Reduzieren und Schmelzen von Erzen bei elektrischer Erhitzung des Erzes unter Verwendung kreisender oder hin und her strömender reduzierender Gase, welche durch Verbrennung des Gasüberschusses in Regeneratoren vorgewärmt u. mittels Hindurchleiten durch Kohlensäulen regeneriert werden, ist dadurch gekennzeichnet, daß das Erz und die Kohle in wechselnder Folge in mehrere, dicht nebeneinanderliegende u. miteinander verbundene Kammern eingefüllt werden, durch welche die Gase in der Querrichtung hindurchgeleitet werden, wobei sie abwechselnd auf die Erze, die allein elektrisch erhitzt werden, reduzierend wirken oder selbst durch Kohlenaufnahme reduziert (regeneriert) werden, während der Gasüberschuß stetig in solche Regeneratoren geleitet und dort verbrannt wird, welche jeweils von den Gasen des Reduktionskreises nicht durchströmt werden.

Nach einer besonderen Ausführungsart dieses Verf. wird zwecks Regelung der Temp. in den Erzschächten die Zus. und damit die Verbrennungswärme des abziehenden Gasüberschusses dadurch verändert, daß die Gasablaßöffnung an eine Erzschicht oder eine Kohlenschicht verlegt wird.

Kl. 21g. Nr. 212564 vom 28/1. 1909. [26/7. 1909].

Robert Fürstenau, Charlottenburg, *Röntgenröhre.* Beim Betriebe von Röntgen-

röhren ist es bekanntlich nötig, die eine Phase des vom Röntgeninstrumentarium erzeugten hochgespannten Wechselstromes von der Röntgenröhre fernzuhalten, da diese Phase, sobald sie von Anode und Antikathode aus als „Schließungslicht" in der Röhre in Erscheinung tritt, dieselbe durch Zerstäubung des Elektrodenmaterials schnell härter und härter macht, so daß sie nach kurzer Betriebsdauer nicht mehr gebrauchsfähig wird. Bei vorliegender Röhre wird das bisherige Prinzip der Fernhaltung des Stromes verkehrter Richtung nicht beibehalten, vielmehr werden die bei den Stromstößen dieser Richtung auftretenden Kathodenstrahlen auf einem zur Erzeugung von Röntgenstrahlen möglichst geeigneten Gebilde aufgefangen, derart, daß der zwischen diesem Gebilde und dem Ausgangspunkt der Kathodenstrahlen befindliche Gasraum durch die erzeugten Röntgenstrahlen ionisiert wird. Es wird also der Strom verkehrter Richtung nicht nur von den Teilen der Röhre ferngehalten, an denen er schädlich wirken würde, sondern vielmehr direkt zur Erzielung von Wrkgg., die für den Betrieb günstig sind, namentlich zur Herst. des Potentialausgleiches ausgenutzt. Zu diesem Zwecke ist die Anodenkathode mit dem Röntgenstrahlen aussendenden Gebilde verbunden. Vorteilhaft wird die Anode derart ausgebildet, daß sie aus zwei Teilelektroden besteht, von denen die eine teilweise oder ganz die andere umgibt; auch kann die eine Teilelektrode ein an der anderen Teilelektrode angebrachtes Ansatzstück umgeben. Um einer Zerstörung des Röntgenstrahlen aussendenden Gebildes vorzubeugen, wird dasselbe von einem Mantel aus Aluminium oder anderen nicht zerstäubenden Metall umgeben.

Kl. 22a. Nr. 212304 vom 7/7. 1907. [29/7. 1909].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen unter Verwendung von p-Aminophenylarsinsäure.* Das Verf. bezweckt die Darst. von Polyazofarbstoffen aus *p-Diaminen* u. *1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure H*, bei deren Aufbau außerdem die *p-Aminophenylarsinsäure* benutzt wird. Diese Farbstoffe, welche besonders in der Medizin verwendet werden sollen, haben die typische Konstitution:

$$\text{Paradiamin}\left\langle\begin{array}{l}\text{H-Säure—p-Aminophenylarsinsäure}\\ \text{H-Säure}\end{array}\right.$$

$$\text{Paradiamin}\left\langle\begin{array}{l}\text{H-Säure—p-Aminophenylarsinsäure}\\ \text{H-Säure—p-Aminophenylarsinsäure.}\end{array}\right.$$

Man erhält sie, indem man die p-Diamine mit H-Säure in mineralsaurer Lsg. vereinigt u. auf den so erhaltenen Farbstoff in alkal. Lsg. 1 oder 2 Mol. p-Aminophenylarsinsäure einwirken läßt; man kann jedoch den Aufbau der Farbstoffe auch in der Weise vornehmen, daß man die p-Diamine in alkal. Lsg. mit 2 Mol. des aus diazotierter p-Aminophenylarsinsäure und H-Säure in saurer Lsg. entstandenen Kombinationsprod. kombiniert oder eine der Diazogruppen der p-Diamine in alkal. Lsg. mit diesem Monoazofarbstoff, die andere mit H-Säure kombiniert.

Kl. 22b. Nr. 212436 vom 27/5. 1908. [2/8. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 210019 vom 1/5. 1908; vgl. S. 83.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten.* Die in dem Hauptpat. beschriebenen Prodd., welche durch Kondensation von 1 Mol. Bernsteinsäure und 2 Mol. eines Aminoanthrachinons entstehen, kann man auch, wie weiter gefunden wurde, dadurch erhalten, daß man anstatt der Bernsteinsäure ihr *Anhydrid* oder solche ihrer *Derivate* verwendet, bei denen das Hydroxyl der Carboxylgruppe durch leicht reagierende, bezw. substituierbare Atome oder Radikale ersetzt ist. Solche Derivate sind z. B. die *Bernsteinsäureäther*, *Succinylchlorid*, *Succinylbromid*, *Succinyl-*

amid, Succinylimid etc. In manchen Fällen wird die Rk. durch Zusatz geeigneter Kondensationsmittel, wie z. B. Phosphorchlorid, Chlorzink, Borsäure, Säurechloride, Säureanhydride etc., in vorteilhafter Weise beeinflußt. Die Patentschrift beschreibt einige aus Bernsteinsäureanhydrid, bezw. Succinylchlorid und *α-Aminoanthrachinon*, bezw. *1,4-* und *1,5-Aminooxyanthrachinon, 1,4-* und *1.5-Nitroaminoanthrachinon, 1,4-* und *1,5-Aminomethyl- und -tolylaminoanthrachinon, 1,4-Chloraminoanthrachinon, 1,4-Aminomethoxyanthrachinon, 1,8-Diaminoanthrachinon* und *1,4-Aminomethylanthrapyridon* erhaltene, Baumwolle in leichten Tönen, gelb, rot, violett und braun färbende Farbstoffe.

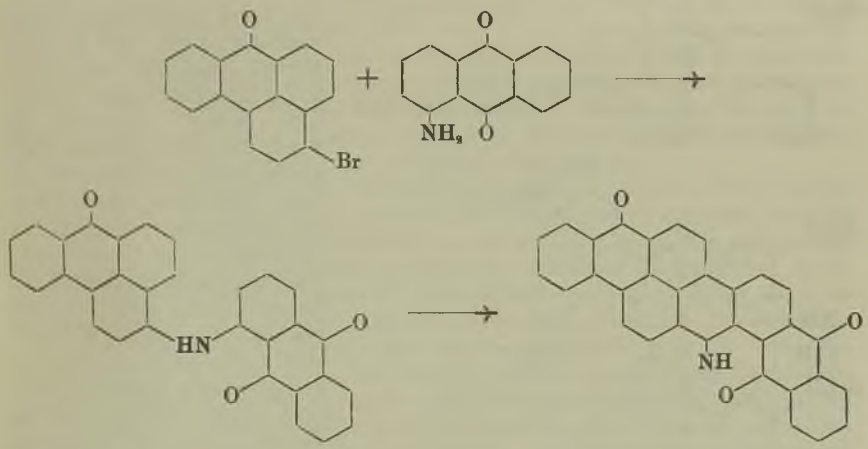
Kl. 22b. Nr. 212470 vom 16/4. 1908. [2/8. 1909].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe.* Es wurde gefunden, daß man zu Verbb. von wesentlich anderen Eigenschaften als nach Patt. 162824, 174699 und 199901 (vgl. C. **1905**. II. 1206 u. **1906**. II. 1225) gelangt, wenn man *1-Aminoanthrachinon* mit nicht weiter halogenisierten Derivaten des *2-Halogenanthrachinons* oder Derivate des 1-Aminoanthrachinons mit 2-Halogenanthrachinon oder dessen nicht weiter halogenisierten Derivaten kondensiert. Die so erhaltenen substituierten *α,β-Dianthrachinonimide* sind im Gegensatz zu den nicht substituierten Dianthrachinonimiden kräftige Küpenfarbstoffe von ausgezeichneten Echtheitseigenschaften. Zu den Derivaten des 1-Amino-, bezw. 2-Halogenanthrachinons zählen bei vorliegendem Verf. auch solche Verbb., welche sich von diesen durch Angliederung eines weiteren Ringes ableiten, wie z. B. die *Aminoanthrachinonchinoline* etc.; dagegen ist die Verwendung der 1-Amino-6- (bezw. -7-) halogenanthrachinone ausgeschlossen, da diese solche Substituenten (Halogen, bezw. NH_2) enthalten, welche ihrerseits eine weitere Rk. ermöglichen und daher wie nach dem brit. Pat. 4235/07 und Pat. 206717 (vgl. C. **1909**. I. 1209) zu Verbb. aus drei miteinander verbundenen Anthrachinonkernen führen können, während das vorliegende Verf. nur die Darst. von Derivaten des Dianthrachinonimids aus zwei miteinander verketteten Anthrachinonkernen zum Gegenstand hat. Die Patentschrift beschreibt die Darst. der Farbstoffe aus *1-Methylamino-6-chloranthrachinon*, erhalten durch Kochen von *1-Nitro-6-chloranthrachinon* mit Methylaminlsg., oder *1-Methylamino-7-chloranthrachinon* und 1-Aminoanthrachinon; aus *1-Amino-6-methylaminoanthrachinon*, erhalten durch Erhitzen von 1-Amino-6-chloranthrachinon mit Methylaminlsg. unter Druck auf 170°, oder *1-Amino-7-methylaminoanthrachinon* und *2-Chloranthrachinon;* aus 1-Amino-6-methylaminoanthrachinon, bezw. 1-Amino-7-methylaminoanthrachinon und *2-Chlor-5-methylaminoanthrachinon*, bezw. *2-Chlor-8-methylaminoanthrachinon;* aus *2-Chlor-5-*, bezw. *-8-toluidoanthrachinon*, erhalten durch Kochen von *2-Chlor-5-nitroanthrachinon* mit p-Toluidin, und 1-Aminoanthrachinon, bezw. 1-Amino-6- (bezw. -7-) methylaminoanthrachinon; aus 1-Aminoanthrachinon und *2-Chlor-8-* (bezw. *-5-*) *methoxyanthrachinon*, erhalten durch Behandeln von *2-Chlor-8-* (bezw. *-5-*) *nitroanthrachinon* mit methylalkoh. Kali, bezw. *2-Chlor-8-* (bezw. *-5-*) *oxyanthrachinon* oder die entsprechenden Phenoxyverbb.; aus *2-Chlor-5-nitroanthrachinon*, erhalten durch Ersatz der Sulfogruppe in *5-nitro-2-anthrachinonsulfosaurem Natrium* durch Chlor, bezw. *2-Chlor-8-nitroanthrachinon*, und 1-Aminoanthrachinon; aus demselben Anthrachinon und *2-Chlor-8-acetylaminoanthrachinon*, erhalten durch Acetylieren von *2-Chlor-8-aminoanthrachinon;* aus dem *Prod.*, welches man aus *1-Acetamino-7-* (bezw. *-6-*) *chloranthrachinon* durch Verschmelzen mit Phosphoroxychlorid (Pat. 198048; C. **1908**. I. 1866) erhält, und 1-Aminoanthrachinon; aus *5-* (oder *8-*) *Aminoanthrachinon-2,3-chinolin*, erhalten durch Nitrieren und nachheriges Reduzieren aus *Anthrachinon-2,3-chinolin*, und *2-Chlor-8-acetylaminoanthrachinon* oder 2-Chloranthrachinon oder 2-Chlornitroanthrachinon; aus

5- (oder *8-*) *Aminoanthrachinon-2,1-* (bezw. *1,2-*) *chinolin*, erhalten durch Nitrieren und nachheriges Reduzieren aus *Anthrachinon-2,1-* (bezw. *-1,2*) *chinolin* oder *5-* (oder *8-*) *Amino-2,3-anthrachinolin* und *2-Chlor-5-acetylaminoanthrachinolin*. Die Farbstoffe färben Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe in roten Nuancen.

Kl. 22b. Nr. 212471 vom 3/10. 1908. [2/8. 1909].

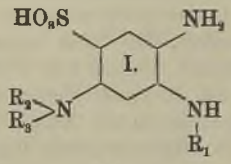
Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen.* Bei der Kondensation von 1-Aminoanthrachinonen mit Halogenbenzanthronen, die Halogen im Benzanthronkern enthalten, entstehen imidartige Kondensationsprodd., die als *Benzanthronyl-1-aminoanthrachinon* u. dessen Derivate bezeichnet werden können. Es wurde gefunden, daß diese Imide beim Behandeln mit Kondensationsmitteln, offenbar unter Austritt von 2 Atomen Wasserstoff und B. eines neuen stickstoffhaltigen Ringes, Verbb. liefern, die Farbstoffcharakter besitzen und die vegetabilische Faser in der Küpe in sehr echten Tönen anfärben. Die Rk. dürfte beispielsweise folgendermaßen verlaufen:

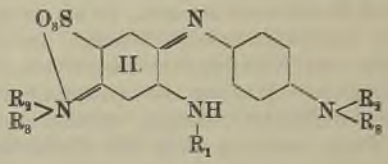


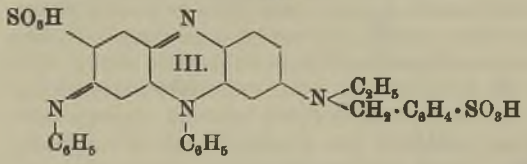
Beschrieben ist der *Farbstoff* aus dem oben genannten *Imid* u. der aus *Benzanthronyl-1-amino-7-oxyanthrachinon*, erhältlich aus Brombenzanthron und 1-Amino-7-oxyanthrachinon; der erstere stellt einen dunkelgrünen Teig, getrocknet ein grünschwarzes Pulver dar. In W., Alkalien, verd. SS., Eg. und A. ist er so gut wie unl., in Xylol, Nitrobenzol u. Chinolin löst er sich mit flaschengrüner Farbe. Aus Nitrobenzol erhält man ihn in kleinen, glänzenden, bläulichgrünen Blättchen, die sich in konz. Schwefelsäure mit rein grüner Farbe lösen und bei der Analyse auf die Formel $C_{31}H_{15}O_3N$ stimmende Zahlen geben. Mit alkal. Hydrosulfit gibt der Farbstoff eine blauviolette Küpe, aus der die vegetabilische Faser in violettblauen Tönen angefärbt wird, die nach dem Waschen und Trocknen in ein sehr echtes Grün übergehen. Der zweite Farbstoff ist dem vorigen ähnlich; er stellt ebenfalls einen dunkelgrünen Teig, getrocknet ein grünlichschwarzes Pulver dar; er ist in W., verd. SS. und in den meisten organischen Lösungsmitteln unl.; in verd. Alkalien in der Hitze wl. mit grünlichblauer Farbe. Nitrobenzol u. Chinolin lösen den Farbstoff mit grüner Farbe, konz. Schwefelsäure in der Kälte fuchsinrot; beim Erwärmen mit Borsäure geht die Farbe in Braunviolett über. Die blauviolette, alkal. Hydrosulfitküpe färbt die vegetabilische Faser ebenfalls violettblau, das nach dem Waschen und Trocknen in ein blaustichiges Grün übergeht.

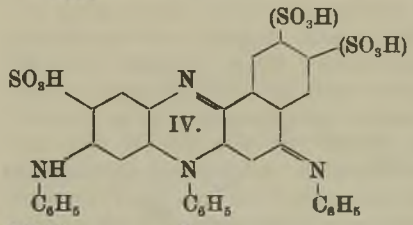
Kl. 22c. Nr. 212472 vom 12/1. 1908. [31/7. 1909].

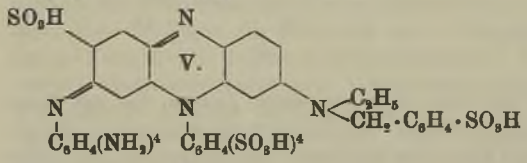
Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Safraninsulfosäuren.* Dieses Verf. stellt eine neue Darstellungsweise für Safraninsulfosäuren (vgl. Pat. 84 442 u. 84 993, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. R. 61 u. 205 u. brit. Pat. 5042/95) dar u. besteht darin, daß die bisher nicht bekannten Derivate der 1,2,4-Triaminobenzol-5-sulfosäure vom Typus I. (R_1 ist ein Alkyl-, Alkaryl- oder Arylrest, R_2 u. R_3 können Wasserstoffatome oder zwei gleiche oder verschiedene Alkyl-, Alkaryl- oder Arylreste sein) im Gemisch mit einem aromatischen Monamin der Oxydatin unterworfen, Indamine vom Typus II. ergeben,

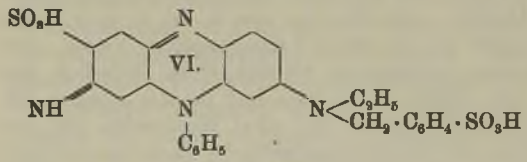




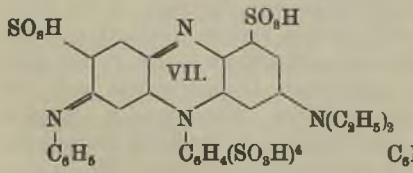


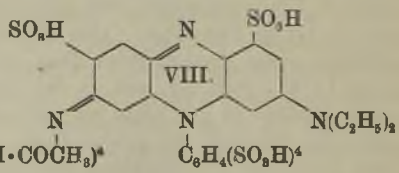






die, event. vorher abgeschieden, beim Behandeln mit weiteren Mengen eines Oxydationsmittels mit größter Leichtigkeit Safranine liefern. Während die Verff. der oben zitierten Patt. nur basische rote Safranine liefern, erhält man hier bei Verwendung von bestimmten Aminosulfosäuren der Benzol- und Naphthalinreihe als zweite Komponente direkt saure, rote bis reinblaue, ja grüne Wollfarbstoffe, wie sie durch Sulfieren der genannten basischen Safranine nicht erhalten werden können. Die als Ausgangsmaterialien dienenden Triaminobenzolsulfosäurederivate werden in glatter Weise aus der entsprechenden Nitro-m-dichlorbenzolsulfosäure durch Behandeln mit den entsprechenden Aminen, bezw. Ammoniak, wobei zunächst das in o-Stellung zur Nitrogruppe befindliche





Chloratom durch den Aminorest ersetzt und erst dann, event. unter Anwendung energischerer Reaktionsbedingungen (längere Einwirkungsdauer, höhere Temp.), das zweite Chloratom, event. durch einen anderen Aminorest, substituiert wird u. darauf-

folgende leicht u. glatt verlaufende Reduktion der Nitrogruppe erhalten. Die aliphatischen Monoalkylamine, Anilin, dessen Homologe u. Derivate, o-, m- u. p-Phenylendiamin u. deren Abkömmlinge, speziell die Monoalkyl- u. asymm. Dialkyl- sowie Monoacidylderivate derselben, o-, m- u. p-Aminophenole und deren Hydroxyläther, α- und β-Naphthylamin, ferner die Sulfo- und Carbonsäuren aller dieser Verbb. haben sich zur Einführung an erster und zweiter Stelle als geeignet erwiesen, und in den mit den Basen erhaltenen Monosubstitutionsprodd. kann das zur Nitrogruppe paraständige Chloratrom außer durch einen der genannten Aminreste auch durch die Amino-, Dialkylaminogruppe etc ersetzt werden.

1-Amino-2,4-dianilino-5-sulfosäure, $C_6H_2(NH_2)^1(C_6H_5NH)_2^{2,4}(SO_3H)^5$, aus der entsprechenden *Nitrodichlorbenzolsulfosäure* durch Erhitzen mit Anilin und Reduktion der entstandenen *Nitrodianilinobenzolsulfosäure;* nahezu weißes, in k. W. unl., in h. W. swl. Pulver; fast unl. in verd. Mineralsäuren, ll. in Alkalien, aus welchen Lsgg. sie bereits durch Essigsäure wieder ausgefällt wird. — *1,4-Diamino-2-anilinobenzol-5-sulfosäure.* Die beim Erhitzen molekularer Mengen (Grammolekül auf Grammolekül) der Nitrodichlorbenzolsulfosäure mit Anilin erhaltene *1-Nitro-2-anilino-4-chlorbenzolsulfosäure* (Natriumsalz, gelbe, in h. W. sll., in k. W. mäßig l. Kryställchen) gibt beim Erhitzen mit Ammoniak die *1-Nitro-2-anilino-4-amino-5-benzolsulfosäure* (das erhaltene *Salz* aus W. gelbe, glänzende Blättchen), welche beim Reduzieren die neue Sulfosäure ergibt. Farblose, glänzende Blättchen, in W. wl., l. in starken SS. und Alkalien; die alkal. Lsgg. färben sich an der Luft rasch violett; die sauren Lsgg. werden durch Oxydationsmittel blau gefärbt.

1-Amino-2-sulfanilino-4-anilinobenzol-5-sulfosäure, $C_6H_2(NH_2)^1[(NH)^1 \cdot C_6H_4 \cdot (SO_3H)^4]^2(NH \cdot C_6H_5)^4(SO_3H)^5$, aus der *m-Dichlornitrobenzolsulfosäure* durch Erhitzen mit entsprechenden Mengen Sulfanilsäure u. weiteres Erhitzen des in gelben Kryställchen ausgeschiedenen *Monokondensationsprod.* mit Anilin u. Reduktion der so erhaltenen *1-Nitro-2-sulfanilino-4-anilinobenzolsulfosäure* (das zunächst erhaltene Prod. bildet gelbe, in W. ll. Kryställchen, das etwas schwerer l. *Kaliumsalz* aus k. W. feine Nädelchen) zur Aminosäure (*saures Kaliumsalz* in k. W. zwl. farblose, glänzende Kryställchen). — *1-Amino-2-sulfanilino-4-(p-acetaminoanilino)-benzol-5-sulfosäure*, $C_6H_4(NH_2)^1[(NH)^1 \cdot C_6H_4 \cdot (SO_3H)^4]^2[(NH)^1C_6H_4 \cdot (NH \cdot C_2H_3O)^4]^4 \cdot (SO_3H)^5$, aus dem vorhergehend genannten Monokondensationsprod. durch Erhitzen mit p-Phenylendiamin, Monoacetylieren des so erhaltenen *1-Nitro-2-sulfanilino-4-(p-aminoanilino)-benzol-5-sulfosäure* (*Kaliumsalz* rotbraune Krystalle) durch Behandeln mit geringem Überschuß von Essigsäureanhydrid (das so erhaltene *Kaliumsalz* der Acetylverb. aus W. rote Nadeln) u. Reduktion der *Acetylverb.* zur Aminoverb., aus W. farblose Nadeln. — *Farbstoff aus 1-Amino-2·4-dianilinobenzol-5-sulfosäure und Äthylbenzylanilinsulfosäure* (Formel III.), Lsg. in konz. Schwefelsäure: in der Wärme grün, auf Zus. von W. violett; Lsg. in W. violett; Lsg. in A. rotviolett; färbt Wolle aus saurem Bade blauviolett; *Farbstoff aus 1-Amino-2·4-dianilinobenzol-5-sulfosäure und Phenyl-$\frac{1 \cdot 6}{1 \cdot 7}$-naphthylaminsulfosäure* (Formel IV.), grünblau, in der Wärme blau, auf Zus. von W. violett; rotviolett; rotviolett; violett. — *Farbstoff aus 1-Amino-2-sulfanilino-4-(p-acetaminoanilino)-benzol-5-sulfosäure und Äthylbenzylanilinsulfosäure* (Formel V.), grasgrün, in der Wärme grünblau, auf Zus. von W. violett; blauviolett; blau; blau. — *Farbstoff aus 1·4-Diamino-2-anilinobenzol-5-sulfosäure und Äthylbenzylanilinsulfosäure* (Formel VI.), grün, in der Wärme blaugrün, nach Zus. von W. rotviolett; rot; rot; rotviolett. — *Farbstoff aus 1-Amino-2-sulfanilino-4-anilinobenzol-5-sulfosäure und Diäthylmetanilsäure* (Formel VII.), krystallinisches Pulver, in der Wärme blau, auf Zus. von W. blau; blauviolett; blau; blau. — *Farbstoff aus 1-Amino-2-sulfanilino-4-(p-acetaminoanilino)-benzol-5-sulfosäure und Diäthylmetanilsäure* (Formel VIII.), bronzeglänzendes Krystallpulver, blaugrün,

in der Wärme blau, auf Zus. von W. blau; violettblau; blau; blau. — *Derselbe Farbstoff verseift*, bronzeglänzende Krystalle, grün, in der Wärme blau, auf Zus. von W. violett; violettblau; blau; grünblau.

Kl. 22d. Nr. 212857 vom 9/2. 1908. [20/8. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 204772 vom 22/5. 1907; vgl. C. **1909**. I. 601 und früheres Zus.-Pat. 206536, S. 1059.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Farbstoffen der Anthracenreihe.* In Abänderung des Verf. des Haupt- und ersten Zusatzpat. werden nun auch schwefelhaltige Farbstoffe der Anthracenreihe erhalten, wenn man in diesen Verff. die Halogenanthrachinone durch *Anthrachinonsulfosäuren* ersetzt. Das so z. B. aus *Anthrachinon-α-sulfosäure* erhaltene Prod. besteht aus dem *Natriumsalz* des gemäß Pat. 206536 (Beispiel I.) erhaltenen *I-Thioanthrachinons* u. dessen Sulfid. Das aus *Anthrachinon-1,5-disulfosäure* erhaltene Prod. stellt sich dar als das in dunkelbraunen Nadeln krystallisierende, in Alkali rotbraun, in konz. Schwefelsäure rot l. *Natriumsalz* des *1,5-Dithioanthrachinons.*

Kl. 22e. Nr. 212594 vom 27/6. 1908. [6/8. 1909].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines für die Farblackbereitung geeigneten gelben Kondensationsproduktes.* Zur Darst. eines für die Farblackbereitung geeigneten gelben Kondensationsprod. (dem vermutlich die Formel $C_6H_3Cl^5(NO_2)^2(NH)^1 \cdot CH_2 \cdot (NH)^1(NO_2)^2 \cdot Cl^5C_6H_3$ zukommt) wird nach diesem Verf. *3-Chlor-6-nitro-1-aminobenzol* mit *Formaldehyd* behandelt. Die Kondensation kann in der verschiedensten Weise, z. B. in Ggw. von A., W. etc., vorgenommen werden. Von den aus den Formaldehydkondensationsprodd. aus Nitranilinen und Nitrotoluidinen des Pat. 158543 (vgl. C. **1905**. I. 707) dargestellten unterscheiden sich die Lacke aus dem neuen Prod. in erster Linie durch ihre bedeutend klarere, reinere u. grünstichigere Nuance, sowie durch eine größere Lichtechtheit.

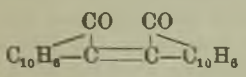
Kl. 22e. Nr. 212796 vom 20/5. 1906. [20/8. 1909].

Ernst Ziegler, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Verschmelzen von Phthalsäure mit Phenolen, Naphtholen oder aromatischen Basen.* Es ist bekannt, durch Verschmelzen von Phthalsäure mit Phenolen, Naphtholen oder aromatischen Basen Farbstoffe der verschiedensten Art zu gewinnen. Es hat sich nun gezeigt, daß beim Verschmelzen dieser Komponenten dann völlig neue Farbstoffe entstehen, wenn man auf die Schmelzkomponenten vor oder nach dem Schmelzprozeß oder während desselben *Aldehyde* oder *Ketone*, und zwar sowohl der aliphatischen wie der aromatischen Reihe, oder Aldehyde oder Ketone enthaltende Substanzen, z. B. *ätherische Öle* oder *Alkohole* oder *Nitroverbb.* oder Mischungen dieser Substanzen untereinander einwirken läßt. Die so hergestellten neuen Farbstoffe zeigen nicht nur völlig andere Nuancen, sie haben auch im Vergleich zu den ohne Zusatz von Aldehyden etc. hergestellten Farbstoffen andere chemische Eigenschaften, insbesondere andere Lösungsverhältnisse. Die Phthalsäure kann sowohl als solche, wie auch als Anhydrid verwendet werden, ebenso kann man von Substitutionsprodd. derselben ausgehen. An Stelle der Phenole können Aminophenole oder andere Abkömmlinge der Phenole treten. Die entstehenden Prodd. fallen ganz verschiedenartig aus, je nachdem man größere oder kleinere Mengen der verschiedenen Aldehyde oder der anderen obengenannten Körper auf die Schmelzkomponenten einwirken läßt. Soweit erforderlich, erfolgt die Wasserabspaltung in bekannter Weise wie bei den reinen Phthaleinen. Die so erhaltenen Farbstoffe

können ähnlich wie die gewöhnlichen Phthaleine durch Behandlung mit Brom oder Jod in die entsprechenden *Brom-* oder *Jodderivate* übergeführt werden, wodurch die bekannten Wrkgg. dieser Halogene auch auf die neuen Farbstoffe hervorgerufen werden können. So färbt z. B. der aus 1 Mol. *Phthalsäureanhydrid*, 2 Mol. *Resorcin* u. *Benzaldehyd* erhaltene Farbstoff Wolle in saurem Bade dunkelgelb, während das ohne Benzaldehyd dargestellte Kondensationsprod. Wolle grünstichig gelb färbt. Der aus Phthalsäure (1 Mol.), Resorcin (2 Mol.) und *Nitrobenzol* (1 Mol.) erzeugte Farbstoff färbt Wolle braungelb. Wird das Nitrobenzol durch *Benzylalkohol* (1 Mol.) ersetzt, so erhält man ein rötlichbraunes Pulver, das in sd. h. W. ziemlich gut gelbgrün löst und Wolle gelbbraun färbt. In einer Tabelle der Patentschrift ist noch eine Reihe solcher Kondensationsprodd., auch bromierter, mit ihren Löslichkeits- und Färbeeigenschaften zusammengestellt.

Kl. 22e. Nr. 212858 vom 10/1. 1908. [10/8. 1909].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung eines orangen Küpenfarbstoffes.* Es wurde gefunden, daß sich das *Acenaphthenchinon* nicht nur mit Indoxyl oder mit 3-Oxy-(1)-thionaphthen („Thioindoxyl"), sondern in sehr glatter Weise auch mit *Acenaphthenon* mit oder ohne Anwendung eines Kondensations- oder Lösungsmittel durch einfaches Erhitzen zu einem Farbstoff kondensieren läßt. Derselbe ist aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit dem von GRAEBE und GFELLER (LIEBIGs Ann. **276**. 17) beschriebenen Biacenaphthylidendion von der nebenstehenden Formel. Die Eigenschaften des Farbstoffs (orangefarbenen Nädelchen) sind die von GRAEBE und GFELLER beschriebenen. Während er sich aber nach diesen Autoren durch Jodwasserstoffsäure und roten Phosphor bei 160—170° nicht reduzieren ließ, gelingt es leicht, den fein verteilten (am besten aus der Lsg. in Schwefelsäure durch Wasserzusatz gefällten) Farbstoff durch Erwärmen mit einer ziemlich konz. Lsg. von Ätznatron und Natriumhydrosulfit zu reduzieren. Die orangen Flocken werden dann zunächst violett und auf Wasserzusatz bildet sich eine intensive violette Lsg., die Küpe, aus welcher ungebeizte Baumwolle in orangegelben Tönen gefärbt werden kann. Besonders leicht läßt sich der Farbstoff schon in der Kälte in eine intensive violette Lsg. überführen, wenn derselbe zuvor mit etwas Sprit angeteigt wird. Die Natronlauge kann auch vorteilhaft ganz oder zum Teil durch Kalilauge ersetzt werden. Durch Aufdrucken der mit Dextrin oder dergleichen verdickten, violetten Lsg., Verhängen und Dämpfen kann der Farbstoff auch als Druckfarbe fixiert werden.



Kl. 22e. Nr. 212870 vom 3/12. 1907. [11/8. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 205377 vom 17/1. 1907; vgl. C. **1909**. I. 605.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung roter Küpenfarbstoffe.* Während man durch Kondensation von im Benzolkern substituierten Derivaten des 3-Oxy-(1)-thionaphthens mit Acenaphthenchinon Farbstoffe erhält, welche in der Nuance erheblich von der des Farbstoffes des Hauptpatents 205377 abweichen, ist dies nicht der Fall bei den Farbstoffen, welche gemäß vorliegendem Verf. durch Kondensation von im *Naphthalinkern halogensubstituierten Derivaten des Acenaphthenchinons mit 3-Oxy-(1)-thionaphthen*, bezw. *Phenylthioglykol-o-carbonsäure* erhalten werden. Da die bromhaltigen Farbstoffe, deren Herst. durch Patent 196349 (vgl. C. **1908**. I. 1348) geschützt ist, in der Nuance ebenfalls nicht sehr erheblich von dem nicht substituierten Farbstoff abweichen, so ist anzunehmen, daß auch bei der direkten Bromierung zunächst Substitution im Naphthalinkern stattfindet. Der z. B. aus *Monobromacenaphthenchinon* [erhalten durch Oxydation des von M. BLUMENTHAL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **7**. 1095)

beschriebenen Monobromacenaphthens nach der von GRAEBE u. GFELLER (LIEBIGS Ann. **276**. 4) für die Darst. von Acenaphthenchinon aus Acenaphthen beschriebenen Methode) u. Phenylthioglykol-o-carbonsäure oder 3-Oxy-(1)-thionaphthen dargestellte bromhaltige Farbstoff ist jedoch erheblich lichtechter und farbstärker als die durch direkte Bromierung nach Patent 196349 erhältlichen Farbstoffe. Gegenüber dem nicht substituierten Farbstoff sind die nach dem vorliegenden Verf. erhältlichen Farbstoffe durch noch größere Affinität zur Baumwollfaser ausgezeichnet. Der vorgenannte, als rotes, krystallinisches Pulver ausgeschiedene Farbstoff löst sich in konz. Schwefelsäure leicht mit gelbstichigerer, grüner Farbe als der entsprechende vom Acenaphthenchinon selbst sich ableitende Farbstoff, durch W. wird er unverändert in etwas braunstichigeren Flocken ausgefällt. In fein verteiltem Zustande wird er durch alkal. Natriumhydrosulfitlsg. in eine blauviolette Küpe übergeführt. Durch Oxydation der in der Küpe erhaltenen blauvioletten Färbungen an der Luft oder mit schwachen Oxydationsbädern werden rote Töne erhalten. Der Farbstoff aus *Monochloracenaphthenchinon* und Phenylthioglykol-o-carbonsäure (rote Kryställchen) ist dem bromhaltigen vorbeschriebenen in jeder Beziehung ähnlich. Wird die Phenylthioglykol-o-carbonsäure durch irgendeines ihrer im Benzolkern substituierten Derivate ersetzt, so werden Farbstoffe von analogen Eigenschaften, aber natürlich verschiedenen, von Orange bis Rot variierenden Nuancen erhalten.

Kl. 22*r*. Nr. 212345 vom 14/6. 1908. [29/7. 1909].

Josef Machtolf, Böblingen, **Karl Bosch**, **Friedrich Cloß**, Stuttgart, **Theodor Boehm** und **Gustav Boehm**, Offenbach a. M., *Verfahren zur Erzeugung von Ruß durch Zerlegung von Kohlenwasserstoffen.* Um bei der Erzeugung von *Ruß* durch Zerlegung von vergasten KW-stoffen mittels des elektrischen Funkens o. dgl. die B. der teerartigen Rückstände zu vermeiden u. die Rußausbeute zu erhöhen, wird nach vorliegendem Verf. das Ausgangsmaterial nicht mehr in einer besonderen Vergasungsanlage vergast, sondern es wird direkt in dem Spaltapparat zers. Es kann dies dadurch erfolgen, daß man das zu zersetzende Material im *Spaltapparat* selbst, der mit einem Heizmantel versehen ist, so weit erhitzt, bezw. vergast, daß durch Einleitung des elektrischen Funkens, durch Knallquecksilber u. dgl. die Zers. der KW-stoffe in Kohlenstoff und Wasserstoff sofort erfolgt. Das Ausgangsmaterial kann mittels eines Zerstäubers in den Spaltapparat eingeführt oder an die Wandungen des letzteren gespritzt werden, so daß, da der Spaltapparat vorgewärmt ist, eine schnelle Erhitzung, bezw. Vergasung stattfindet. Dabei kann eine periodische Einführung des Materials stattfinden, welchem eine periodische Zers. folgt, wobei Einführung und Zers. erforderlichenfalls zwangläufig und selbsttätig voneinander abhängen. Die vorherige Erhitzung u. Vergasung könnte erforderlichenfalls auch in Wegfall kommen und die Explosion in der Weise erfolgen, daß man dem im Spaltapparat befindlichen Ausgangsmaterial ein geringes Quantum eines sehr explosiblen Gases, z. B. *Acetylen*, zusetzt, welches sich mit dem Ausgangsmaterial mischt, so daß bei der Zündung zugleich auch das Ausgangsmaterial zur Explosion gebracht, bezw. in Kohlenstoff und Wasserstoff zersetzt wird. Als Ausgangs-, bezw. Zersetzungsmaterial kann man z. B. *Gasöl, Petroleum, Petroleumrückstände, Benzol, Terpentin* etc. verwenden. — Der bei der Zers. entstehende Wasserstoff wird zwecks weiterer Verwendung nach jeder Explosion abgeleitet; er kann auch dazu benutzt werden, den im Spaltapparat erzeugten Ruß nach einem mit dem Spaltapparat in Verb. stehenden Rußsammler zu jagen.

Kl. 22*i*. Nr. 212346 vom 26/8. 1908. [29/7. 1909].

Friedrich Supf, New-York, *Verfahren zur Verflüssigung organischer Kolloide, wie Agar-Agar, Leim, Gelatine, Casein, Stärke, Dextrin.* Es wurde gefunden, daß

die *Salze organischer Sulfosäuren* und deren Derivate, wie polysulfosaure, aminosulfosaure, oxysulfosaure Salze etc., insbesondere die Salze der wohlfeilen *Naphthalinsulfosäure* und deren Derivate, eine verflüssigende Wrkg. auf eine Reihe organ. Kolloide ausüben, so auf *Agar-Agar*, *Leim*, *Gelatine*, *Casein*, *Stärke* u. die *Dextrine* des Handels, welche meist noch Stärke und stärkeähnliche Prodd. enthalten. Auf dieses Verhalten der sulfosauren Salze läßt sich die Herst. einer Reihe technisch wertvoller Prodd. gründen, welche hauptsächlich als *Klebstoffe*, *Anstrichmassen*, *Appreturmittel* für textilische Fasern und Papier Verwendung finden sollen. Es läßt sich mit Hilfe sulfosaurer Salze aus *tierischem Leim* eine fast farblose, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Lsg. herstellen, welche ebenso neutral u. stark konzentrierbar ist wie Fischleim, im Gegensatze zu dem widrig riechenden und hydroskopischen Fischleim aber geruchlos und nicht hygroskopisch ist und diesen sowohl an Klebekraft, als an rascher Trockenfähigkeit übertrifft. Die *härtende Wirkung des Formalins* wird bei dem nach dem vorliegenden Verf. hergestellten Leim, besonders nach Zusatz von A., so weit verzögert, daß eine Lsg. 5—6 Stdn. fl. und streichbar bleibt, selbst wenn ihr Formalin in solcher Menge zugesetzt ist, daß der eingetrocknete Leim dadurch nach 1—2 Tagen völlig wasserbeständig gemacht wird.

Kl. 23a. Nr. 212708 vom 26/2. 1908. [9/8. 1909].

Nikolaus Planowsky und **Nikolaus Philippoff**, Ivanovo-Wosnessensk, Rußl., *Verfahren zur Entfärbung und Reinigung der aus den Seifenabwässern von Färbereien und Kattundruckereien abgeschiedenen Fettsäuren.* Die aus den genannten Abwässern abgeschiedenen *Fettsäuren* sind wegen der darin teils suspendierten, teils in gel. Zustand vorhandenen Azo-, Alizarin- und anderen Farbstoffe für die *Seifenfabrikation* unbrauchbar; nach vorliegendem Verf. werden sie dadurch entfärbt und gereinigt, daß man die sorgfältig getrockneten und auf 140° erhitzten Fettsäuren mit Zinkstaub, Eisenspänen oder einem Gemisch beider Metalle unter fortwährendem Umrühren u. unter gleichzeitiger rascher Steigerung der Temperatur auf 200—220° allmählich versetzt u. nach vollendeter *Reduktion der Farbstoffe* von den Metallen mechanisch trennt, worauf die auf 100—110° abgekühlten Fettsäuren behufs Sulfurierung der Reduktionsprodd. der beigemengten Farbstoffe mit einer bis etwa 40% vom Gewichte der Fettsäuren betragenden Menge Schwefelsäure behandelt und nach dem Auswaschen der sulfurierten Reduktionsprodd. mit sd. W. unter gleichzeitiger Umwandlung der gebildeten Sulfofettsäuren in die entsprechen-Oxyfettsäuren destilliert werden.

Kl. 23a. Nr. 212797 vom 18/1. 1908. [10/8. 1909].

Gustav Hönnicke, Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zum Ausschmelzen von Fett im offenen Kessel.* Nach diesem Verf. wird das Ausschmelzen in einem offenen Kessel so bewirkt, daß das Rohfett ununterbrochen am tiefsten Punkt des Schmelzkessels eingeführt und das ausgeschmolzene Fett von dem nachdrängenden Rohfett gehoben wird, worauf ersteres am oberen Kesselrande ringsum in dünner Schicht überläuft und hierbei einer Filtration und Klärung unterworfen wird.

Kl. 30h. Nr. 212336 vom 3/10. 1905. [30/7. 1909].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. **E. Schering**), Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Immunisierungs- und Heilmitteln gegen Infektionskankheiten.* Es wurde gefunden, daß die Wrkg. der Zuckerarten und des Glycerins bei den dem gleichen Zwecke dienenden Verff. der Patente 197887 u. 197888 (vgl. C. **1908**. I. 1867) auf eine Änderung des osmotischen Druckes zurückzuführen ist, u. daß man zu dem gleichen Zwecke auch *Kochsalz* anwenden kann, das ebenfalls eine Ab-

schwächung oder Abtötung der Bakterien oder Virusarten durch Änderung des osmotischen Druckes hervorruft. So gelingt es, nach dem gekennzeichneten Verf. mit einer 10—20%ig. (hypertonischen) Kochsalzlsg. Cholera- u. Typhuserreger etc. abzuschwächen u. sie unmittelbar zu Immunisierungszwecken geeignet zu machen.

Kl. 30h. Nr. 212887 vom 17/12. 1905. [21/8. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 212336 vom 3/10. 1905; vgl. vorstehend.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. **E. Schering**), Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Immunisierungs- und Heilmitteln gegen Infektionskrankheiten.* Es hat sich ergeben, daß sich bei dem Verf. des Hauptpat. das Kochsalz mit besonderem Vorteil durch *Harnstoff* ersetzen läßt.

Kl. 30h. Nr. 212888 vom 13/2. 1908. [20/8. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 212336 vom 3/10. 1905; vgl. vorstehend.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. **E. Schering**), Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Immunisierungs- und Heilmitteln gegen Infektionskrankheiten.* Es wurde weiter gefunden, daß man bei dem Verf. des Hauptpat. an Stelle der Kochsalzlsgg. auch Lsgg. von anderen *Alkali-* sowie von *Erdalkalisalzen* mit Vorteil anwenden kann.

Kl. 30h. Nr. 212350 vom 17/5. 1908. [28/7. 1909].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung ungiftiger und therapeutisch wirksamer Präparate aus den Leibern säurefester Bakterien.* Behandelt man säurefeste Bakterien, z. B. *Tuberkelbacillen* mit wss. Emulsionen von *Lecithin* bei mäßigen Tempp. während längerer Zeit, so geht nicht nur das Fett der Bacillenleiber, sondern auch eine eiweißartige Verb. in Lsg., die jene wirksame und ungiftige Substanz darstellt. Die durch Filtrieren von den Bacillenleibern gewonnene Lsg. wird von Tieren selbst nach Injektion größerer Mengen gut vertragen. So erzeugt ein aus Tuberkelbacillen hergestelltes Präparat keinerlei tuberkulöse Veränderungen; es vermag aber gegen Infektionen durch virulente Tuberkelbacillen zu schützen.

Kl. 30h. Nr. 212709 vom 20/3. 1908. [9/8. 1909].

Ludwig Heim, Erlangen, *Verfahren, in den Geweben immunisierter Tiere enthaltene Schutzstoffe aufzuschließen und möglichst konzentriert in wässerige Lösung zu bringen.* Bisher hat man fast ausnahmslos die Schutzstoffe aus dem immunisierten Körper mit dem Serum gezogen, da man glaubte, daß nur dieses eine verwertbare Ausbeute an Antistoffen liefere; das vorliegende Verf. sucht dieselben aus den Organzellen dadurch zu isolieren, d. h. aufzuschließen und in wss. Lsg. zu bringen, daß man Muskeln und innere Organe derartiger Tiere zerhackt, durch Trocknen bei niedrigen Wärmegraden oder durch Ausschütteln mit Acetonäther von ihrer Feuchtigkeit, mittels dieses Acetonäthergemisches und mittels reinen Acetons oder mittels reinen Acetons allein von ihrem Fettgehalt befreit und nach Verjagen des Acetons durch längeres Zermahlen in ein feines Pulver überführt, das mit der ungefähr zehnfachen Menge W. verrieben, im Brutschrank der Wrkg. proteolytischer Fermente ausgesetzt und, wenn die Eiweißstoffe fast bis zur Biuretfreiheit der Lsg. abgebaut sind, klar filtriert wird, worauf das Filtrat eventuell bis zum wünschenswerten Gehalt an Schutzstoffen bei Körperwärme oder darunter im Verdampfungsapparate eingeengt wird. Eine besondere Ausführungsform dieses Verf. besteht darin, daß man die zerhackten Muskeln und inneren Organe nach dem Vermischen mit Sand und Kieselgur in einer hydraulischen Presse auspreßt, den Preßsaft durch gelinde Wärme oder mittels Acetonäthers vom Wasser befreit, den

dabei erhaltenen Rückstand wiederholt mit reinem Aceton schüttelt, um das Fett zu entfernen, und nach Beseitigung des Acetons in ein Pulver überführt, das, wie vorstehend angegeben, fermentiert und weiter verarbeitet wird. Dabei kann man auch den im Preßsack zurückgebliebenen Rückstand durch gelindes Erwärmen oder mittels Acetonäthers von Feuchtigkeit befreien u. hierauf, wie vorstehend angegeben, weiter verarbeiten.

Kl. 30h. Nr. **212830** vom 17/5. 1908. [10/8. 1909].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung wirksamer eiweißartiger Substanzen aus den Leibern pathogener Bazillen.* Behandelt man entfettete Bazillenleiber mit Lsgg. von primären oder sekundären *Alkylaminen*, wie z. B. *Dimethylamin*, *Diäthylamin*, *Monoäthylamin*, so geht nahezu der ganze Gehalt der Bazillenleiber an organischen Stoffen in Lsg. Wird das Reaktionsprod. filtriert und das Filtrat z. B. mit Essigsäure angesäuert, so fällt eine eiweißartige Substanz aus, die nach dem Isolieren bei relativer Ungiftigkeit sich als therapeutisch sehr wirksam erwiesen hat. Dabei kann man an Stelle freier Alkylamine vorteilhafter solche *Substanzen* verwenden, wie z. B. *Dimethylharnstoff*, *Dimethylbenzamid*, *Benzoyldimethylharnstoff*, *Nitrosodimethylanilin* etc., *die Alkylamine abspalten.* Für die Extraktion werden am besten solche Bazillenleiber verwertet, deren Fett mittels Methoden entfernt worden ist, bei denen das Eiweiß nicht koaguliert.

Kl. 30h. Nr. **212831** vom 14/7. 1908. [10/8. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 212830 vom 17/5. 1908; vgl. vorstehend.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung wirksamer eiweißartiger Substanzen aus den Leibern der Milzbrandbazillen.* Im Verfolg des Verf. des Hauptpat. wurde gefunden, daß man aus durch Behandeln mit *salpetriger Säure* aufgeschlossene *Milzbrandbazillen* nach dem gleichen Verf. auch das *Milzbrandgift* isolieren kann.

Kl. 34i. Nr. **212670** vom 2/7. 1907. [5/8. 1909].

Thermos, G. m. b. H., Berlin, *Doppelwandiges Gefäß nach Weinhold-Dewar.* Die Doppelwandungen genannter Gefäße werden bisher durch Einlegestücke aus Asbest, Kork u. dgl. gegeneinander abgestützt; diese saugen aber die Versilberungsflüssigkeit an, und nach dem Evakuieren verdampft die Fl. und verschlechtert das Vakuum. Zur Vermeidung dieses Übelstandes werden nach vorliegender Erfindung das Innen- u. das Außengefäß durch Federn gegeneinander abgestützt, deren Enden an Glimmerplättchen od. dgl. befestigt sind.

Kl. 40a. Nr. **212757** vom 25/12. 1907. [9/8. 1909].

Josef Perino, Stettin, *Verfahren zur Gewinnung des Zinngehaltes der bei der Behandlung von Weißblechabfällen mit Zinnchlorid oder Eisenchlorid, bezw. Gemischen derselben erhaltenen Laugen.* Das Verf. besteht im wesentlichen in der *Abscheidung des Zinns als Oxychlorür* aus der bei der *Entzinnung entstandenen*, von *Weißblech* getrennten *Chlorürlsg.* u. in der Gewinnung des Zinnoxyds, bezw. metallischen Zinns aus dessen Nd. unter Regenerierung der Chloridlsg. Danach besteht das neue Verf. darin, daß in die bei der Behandlung von Weißblechabfällen mit Zinnchlorid oder Eisenchlorid, bezw. Gemischen derselben erhaltenen Laugen, Luft eingeleitet wird, u. zwar entweder bei gleichzeitig stattfindender Erhitzung der Laugen auf den Siedepunkt oder mit nachfolgender Erhitzung, worauf das erhaltene Zinnoxychlorür nach dem Filtrieren u. Trocknen, bezw. Entwässern durch Überleiten von atmosphärischer Luft, insbesondere bei Gegenwart von Eisen-

oxyd etwa bei Rotglut in Zinnoxyd u. freies Chlor gespalten wird, das wiederum durch Einleiten in Zinnchloridlsg. die Regeneration des Zinnchlorids bewirkt.

Kl. 40a. Nr. 212897 vom 28/10. 1906. [20/8. 1909].

Emile Vuigner, Paris, *Verfahren zur Gewinnung des Zinks aus Zinkerzen und zinkhaltigen Hüttenerzeugnissen, insbesondere aus solchen sulfidischen Zinkerzen, die auch Kupfer enthalten, durch Verblasen unter Zusatz von Alkali- oder Erdalkalichloriden.* Dieses Verf. besteht darin, daß das an u. für sich unschmelzbare Erz mit einer geringen Menge eines Flußmittels, z. B. Chlornatrium, Chlorcalcium, Fluorcalcium o. dgl. mehr, in einem Ofen geschmolzen u. in geschmolzenem Zustande unter Zusatz eines geeigneten Reduktionsmittels mit Luft verblasen wird. Hierbei verbrennt bekanntermaßen der Schwefel zu schwefliger S. u. Schwefelsäure, während das Zink in Zinkoxyd übergeführt wird; letzteres verflüchtigt sich u. wird aufgefangen oder in *Zinkweiß* umgewandelt, welches mit Leichtigkeit zu metallischem *Zink* reduziert werden kann. Das etwa in dem Erz enthaltene Kupfer verbleibt in dem Konverter und kann entweder in Gestalt von Schwefelkupfer gewonnen werden, falls das Einblasen von Luft, sobald das Zink vollkommen in Zinkoxyd übergeführt ist, unterbrochen wird, oder aber in Gestalt von metallischem *Kupfer*, falls das Einblasen von Luft so lange fortgesetzt wird, bis die Reduktion des Schwefelkupfers zu metallischem Kupfer stattgefunden hat.

Kl. 42i. Nr. 212338 vom 26/7. 1907. [30/7. 1909].

Carl Hohmann, Leipzig, *Vorrichtung zum selbsttätigen Füllen und Entleeren von Gasbüretten zum Zwecke der Gasanalyse.* Bei dieser Vorrichtung wird die Einfüllung u. Ausleerung der Sperrflüssigkeit sowohl ohne Heben u. Senken eines beweglichen Niveaugefäßes, als auch ohne Öffnen u. Schließen von Flüssigkeits- oder Gashähnen, auch ohne Verwendung massiver Ventile bewirkt. Das wesentliche Merkmal besteht darin, daß dem Hochbehälter, aus dem die zum Betriebe der Vorrichtung erforderliche Fl. entnommen wird, ein Abfüllgefäß vorgeschaltet ist, das mit einem geschlossenem Behälter durch ein Rohr verbunden ist, durch das der beim Entleeren der Bürette entstehende Druck auf den Inhalt des Abfüllgefäßes übertragen, wodurch der Abfluß seines Inhaltes eingeleitet wird.

Kl. 48d. Nr. 212921 vom 14/4. 1908. [14/8. 1909].

Franz Melaun und **Arthur Melaun**, Charlottenburg, *Vorrichtung zum Schneiden von Metallen mittels Sauerstoffgases.* Die neue Vorrichtung zur Ausführung langer gerader oder beliebig kurvenförmiger Schnitte durch Platten, Träger, Schienen und dergl. mittels Sauerstoffgases, d. h. also zur Ausführung des *autogenen Schneidverfahrens* ist dadurch gekennzeichnet, daß die Fortbewegung des den Schneidbrenner tragenden Supports auf oder in seiner Führung, abweichend von dem bisher Bekannten, mittels einer Schnur, eines Drahtes, dünnen Drahtseiles oder dergl. erfolgt. Dabei kann die Führung des den Schneidbrenner tragenden Supports aus einem unbegrenzt langen, geraden starren oder elastich biegsamen Supportträger bestehen, welcher durch Tragfüße oder Konsolen über dem zu schneidenden Arbeitsstück gehalten wird. Auch kann der Supportträger ein zwischen zwei Punkten straff gespanntes Drahtseil, Draht, Stahlband oder dergl. sein.

Kl. 55b. Nr. 212838 vom 14/7. 1908. [11/8. 1909].

Josef Emanuel Hedén, Kristiania, *Verfahren zur Herstellung von Holzzellstoff unter Verwendung von Stickstoffoxyden.* Zur Gewinnung von *Zellstoff*, *Oxalsäure* und *Pikrinsäure* aus Holz durch ausschließliche Behandlung des Holzes mit Stickstoffoxyden werden nach diesem Verf. die Stickstoffoxyde einerseits u. Wasser

oder dünne Salpetersäure andererseits in entgegengesetzter Richtung durch den das Holz enthaltenden Behälter geleitet.

Kl. 57b. Nr. 212248 vom 12/10. 1906. [26/7. 1909].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering, Berlin, *Photographische Entwickler*. Diese photographischen Entwickler sind gekennzeichnet durch einen Gehalt an *Aralkyl-p-aminophenolen*, z. B. *Benzoyl-p-aminophenol*.

Kl. 64b. Nr. 205404
vom 30/1. 1908. [28/12. 1908].

Emil Neugebauer, Wiesbaden, *Flüssigkeitsheber*. Der vorliegende *Heber* (Fig. 21) besitzt die Eigentümlichkeit, durch bloßes Eintauchen in ein mit Fl. gefülltes Gefäß sich selbsttätig zu füllen und, entsprechend den Gesetzen des einfachen Schenkelhebers, die Fl. über den Gefäßrand abfließen zu lassen. Dies wird dadurch erzielt, daß an den einen Schenkel des Hebers nach aufwärts ein zweiter Heber angeschlossen ist, dessen Scheitelpunkt (*d*) tiefer liegt als der (*a*) des Haupthebers, so daß durch vollständiges Eintauchen dieses Nebenhebers in die Fl. der auf der Gefäßwand aufzusetzende Hauptheber ohne weiteres in Tätigkeit tritt.

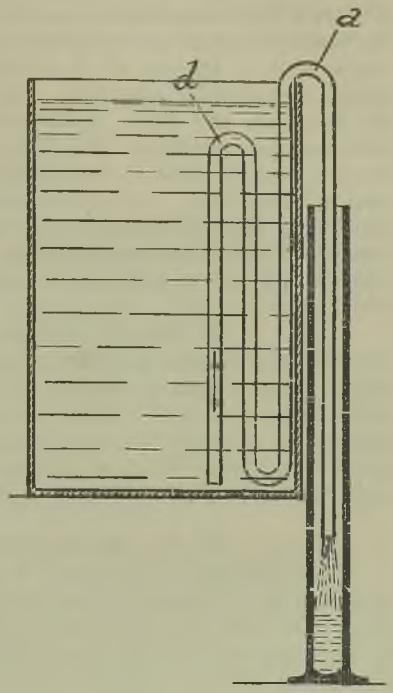


Fig. 21.

Kl. 79c. Nr. 212417
vom 4/12. 1908. [31/7. 1909].

Société anonyme des tabacs désintoxiqués en faillite, Genf, *Verfahren zum Entnicotinisieren von Tabaklauge, bei welchem alle löslichen, im Tabak enthaltenen und für dessen Wohlgeschmack unentbehrlichen Stoffe, die aromatischen inbegriffen, der Tabaklauge erhalten bleiben.* Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß einem alkalisch gemachten, wss. Tabakauszuge das *Nicotin* durch ein Lösungsmittel (PAe., Lg., Bzn.) u. diesem das gel. Nicotin wieder durch eine, z. B. mittels Schwefel- oder Oxalsäure angesäuerte Tabaklauge entzogen wird, wobei die alkal. und die saure Tabaklauge und das Lösungsmittel des Nicotins immer wieder von neuem verwendet werden können.

Kl. 80b. Nr. 212495 vom 10/5. 1908. [3/8. 1909].

Grünzweig & Hartmann, G. m. b. H., Ludwigshafen a. R., *Verfahren zur Herstellung poröser keramischer Waren.* Dieses Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß zur Unterhaltung des Brennvorganges, bei dem die dem Ton o. dgl. beigemengten organischen Körper ausgebrannt werden, und um eine Überhitzung des Ofens durch die Verbrennungswärme der organischen Körper zu verhindern, ein aus Kohlendioxyd oder Wasserdampf oder aus Kohlendioxyd und Wasserdampf mit oder ohne Beimengung von Sauerstoff bestehendes, erhitztes Gasgemisch, das durch indifferente Gase, wie Stickstoff, verd. sein kann, in der Weise verwandt wird, daß die Ver-

brennung atherm und nicht, wie bisher, exotherm verläuft und die entstehenden brennbaren Gase (Kohlenoxyd, Wasserstoff und Destillate) aus dem Ofen abgeführt werden, wonach sie zur Unterhaltung eines kontinuierlichen Ofenbetriebes, z. B. im MENDHEIMschen Gasringofen durch Verbrennung mit Luft, oder zu Trocknereizwecken weiter verwendet werden können.

Kl. 80b. Nr. 212496 vom 30/9. 1908. [2/8. 1909].

Chemisches Laboratorium für Tonindustrie und Tonindustrie-Zeitung, Prof. Dr. H. Seger & E. Cramer, G. m. b. H., Berlin, *Schmelzkörper aus Silicatgemischen für Temperaturermittlungen.* Die bisher benutzten *Segerkegel* bestehen aus Silicatgemischen von verschiedenen F.F. und enthalten unter anderem kohlensauren Kalk u. Bleioxyd als Flußmittel, welche häufig bewirken, daß die Schmelzkörper unregelmäßig schmelzen. Das Bleioxyd erleidet durch verschiedene Zuss. der Feuergase eine Zers., welche dadurch zum Ausdruck kommt, daß sich die Schmelzkörper aufblähen. Die Beurteilung, ob ein Schmelzkörper schm., ist dadurch erschwert. Eine ähnliche Erscheinung ruft der kohlensaure Kalk hervor, u. zwar bei den Tempp., bei welchen die Kohlensäure abgespalten wird. Die Kohlensäure bläht dann die schmelzende M. auf. Diese Übelstände werden nun dadurch vermieden, daß in den Schmelzkörpern *Bleioxyd* und *Kalk* durch ein Gemisch von *Calciumoxyd* und *Magnesiumoxyd* ersetzt werden.

Kl. 85c. Nr. 212740 vom 10/6. 1908. [9/8. 1909].

Wilhelm Rothe & Comp., Berlin, *Verfahren zur Reinigung von Abwässern mittels feinst zermahlener humoser Kohle (z. B. Braunkohle, Torf).* Bei dem *Kohlebreiverfahren* wird bereits zwecks schnelleren Niederschlagens der feinen Schlammflocken dem Braunkohle- oder Torfbrei ein Schwermetall- (meist Eisen-) salz zugesetzt; um diese Wrkg. zu erhöhen, wird gemäß vorliegenden Verf. außerdem noch *feinst vermahlene Steinkohle* in Breiform zugesetzt.

Kl. 89c. Nr. 212700 vom 29/5. 1906. [9/8. 1909].

Karl Philipp, Magdeburg, *Verfahren und Vorrichtung zur stetigen Saftgewinnung.* Die bisherigen kontinuierlichen Diffusionsverff. benutzten zumeist ein kommunizierendes Rohr als Auslaugegefäß, und es fand die Einführung der Schnitzel an der höchsten Stelle des einen Schenkels dieses Rohres statt; dies bringt manche Übelstände mit sich. Das vorliegende Verf. ist unabhängig von einem kommunizierenden Rohr und macht dieses überflüssig, da Fördervorrichtungen verwendet werden, durch die ein Ausgleich der Druckwrkgg. verhindert wird und jeder beliebige Überdruck in der Saftsäule geschaffen werden kann, der Diffuseur daher einschenklig oder ungleichschenklig sein kann und die Schnitzel an der tiefsten Stelle eingeführt oder entnommen, der Saft an der tiefsten oder letzten Stelle mit großem Überdruck abgezogen werden kann. Das Kennzeichnende dieser Fördervorrichtungen besteht darin, daß sie mit Rückschlag- oder Abschlußorganen versehen sind, die ein Kommunizieren oder Rückfließen der M. oder Fl. verhindern und die in der Regel und zweckmäßig automatisch arbeiten. Derartige Vorrichtungen sind z. B. eine Kolbenpumpe, ein Montejus, eine Zentrifugalpumpe, eine Preßschnecke mit Rückschlag- oder Abschlußorgan oder pfropfenbildender Halsverengung u. dgl. Mit Hilfe dieser Organe kann die M. aus einem höheren Flüssigkeitsniveau heraus- und in ein niedrigeres hinein- oder umgekehrt befördert werden. Die vorteilhafteste Form einer solchen Fördervorrichtung ist die einer Kolbenpumpe. Die frischen, durch Vermischen mit Rübensaft pumpfähig gemachten Schnitzel werden unten in einen einschenkligen Diffuseur hineinbefördert, um ihre Bewegung geradlinig im freien Diffusionsraume von unten nach oben dem Über-

drucke der Schnitzel und der Saftsäule entgegen zu bewirken. Dadurch werden die Schnitzel je nach ihrem Zuckergehalte und dem Grade der Auslaugung, die Säfte je nach dem Grade der Konzentration in natürliche Lage zueinander gebracht. Auch entspricht der Überdruck an der Abzugstelle der ganzen Länge der Saftsäule, und der Flüssigkeitsdruck auf die einzelnen Schnitzelteilchen nimmt entsprechend dem Grade der Auslaugung von unten nach oben ab. Auf den im untersten Teile des Diffuseurs befindlichen frischen (noch festen) Schnitzeln lastet der gesamte Druck der Schnitzel und der Saftsäule; die ausgelaugten (weichen) Schnitzel, die sich im oberen Teile befinden, sind keinem Drucke ausgesetzt. Es stuft sich also zum Unterschiede von der nicht stetigen Diffusion der Druck mit zunehmender Auslaugung ab, und es bieten somit die Schnitzel überall gleichen Widerstand für den durchströmenden Saft.

Bibliographie.

Abderhalden, E., Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden. (3 Bände.) Band I: Allgemeiner Teil. 1. Hälfte. Berlin 1909. gr. 8. mit 527 Figuren. Mark 18.

Abel, G., Chemie in Küche und Haus. 2., umgearbeitete Auflage, von **J. Klein**. Leipzig 1909. 8. 158 SS. mit 1 farbigen Tafel. Mark 1.

Abhandlungen aus dem Institut von **E. Beckmann**, Laboratorium f. angewandte Chemie der Univ. Leipzig. Band II. (Veröffentlicht im Jahre 1907.) Leipzig 1908. gr. 8. 442 SS.

Annales des Falsifications. Bulletin international de la répression des fraudes alimentaires et pharmaceutiques. Publiées sous la direction de F. Bordas et E. Roux. Année 1 (2 nos.: Novembre de décembre 1908). Paris. gr. in-8. 160 pg. Mark 4.

Continuation de la „Revue internat. des falsifications et d'analyse des Matières alimentaires".

Baron, H., Chemical Industry on the Continent. London 1909. 8. 96 pg. cloth. Mark 1,20.

Crato, E., Maßanalyse. Bearbeitet unter Berücksichtigung der Methoden des Arzneibuches. Leipzig 1909. 8. 313 SS. Mark 6,80.

Freundlich, H., Kapillarchemie. Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete. Leipzig 1909. gr. 8. VIII u. 591 SS. mit 75 Figuren. Mark 16,30.

Henke, M., Der elektrische Betrieb eines Kaliwerkes. Halle 1909. 8. mit 4 Figuren. Mark 1,50.

Krause, H., Chemisches Auskunftsbuch für Fabrikanten, Gewerbetreibende und Landwirte. Wien 1909. 8. 256 SS. Mark 4.

Lorscheid, J., Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 18. Auflage, herausgegeben von **F. Lehmann**. Freiburg 1909. 8. 339 SS. mit 1 Spektraltafel u. 145 Figg. Mark 3,60.

Lunge, G., Handbuch der Sodaindustrie u. ihrer Nebenzweige. 3., umgearbeitete Auflage. (3 Bände.) Band II: Sulfat, Salzsäure, Leblanc-Verfahren, kaustische Soda. Braunschweig 1909. gr. 8. XVIII u. 868 SS. mit 326 Fig. Mark 34.
Band I. 1903. 1139 SS. mit 512 Figuren. Mark 36.

Münster, H., Die Vermehrung der Kaliwerke und der Kaliabsatz. Halle 1909. 8. 84 SS. mit 7 graphischen Tafeln. Mark 3,60.

Nernst, W., Theoretische Chemie vom Standpunkte der AVOGADROschen Regel u. der Thermodynamik. 6. Auflage. Stuttgart 1909. gr. 8. XVI u. 794 SS. mit 50 Figuren. Mark 20.

Orloff, J. E., Formaldehyd. Der bisherige Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis u. technischen Verwendung, sowie neue Untersuchungen über seine Herstellung und über pyrogenetische Kontaktreaktionen. Ins Deutsche übertragen von **C. Kietaibl.** Leipzig 1909. gr. 8. 335 SS. mit 3 Tafeln u. Figuren. Mark 10.

Ostwald, W., Energetische Grundlagen der Kulturwissenschaft. (Rohe Energien, Lebewesen, Mensch, Beschreibung fremder Energien, Sprache, Wissenschaft etc.) Leipzig 1909. 8. 190 SS. Mark 5.

— Große Männer. (Biologische Bedingungen des Genies, entwickelt an 6 biographischen Darstellungen berühmter Naturforscher etc.) Leipzig 1909. gr. 8. 433 SS. Mark 14.

Ostwald, Wo., Grundriß der Kolloidchemie. Dresden 1909. gr. 8. XIV u. 525 SS. mit 1 Bildnis (v. GRAHAM). Mark 12.

Poulenc, C., Les Nouveautés chimiques pour 1909. Paris 1909. 8. 336 pg. av. 172 figures. Mark 3,50.

Pozzi-Escot, E., La théorie des Ions et ses applications. Paris 1909. 8. 96 pg. Mark 1,50.

Samter, V., Einrichtung von Laboratorien u. allgemeine Operationen. Halle 1909. gr. 8. mit 53 Figuren. Mark 2,70.

Schiele, A., Abwässerbeseitigung von Gewerben u. gewerbereichen Städten, unter hauptsächlicher Berücksichtigung Englands. Berlin (Mitt. Prüf.-Anst. Wasserversorg.) 1909. gr. 8. LVIII u. 932 SS. mit 179 Figuren. Mark 24.

Schucht, L., Die Fabrikation des Superphosphats mit Berücksichtigung der anderen gebräuchlichen Düngemittel. Handbuch für den Düngerchemiker im Betriebe und im Laboratorium. Braunschweig 1900. gr. 8. 468 SS. mit 4 Tafeln und 153 Figuren. Mark 18.

Sidersky, D., Manuel du Chimiste de Sucrerie. Paris 1909. 8. 450 pg. avec 100 figures. cart. Mark 4,50.

Stoermer, R., Die Oxydations- und Reduktionsmethoden der Organischen Chemie. Hilfsbuch für die praktischen Arbeiten im Laboratorium. Leipzig 1909. gr. 8. 266 SS. Mark 7.

Tillmann, S. E., Descriptive General Chemistry. 4. edition, enlarged. New-York 1908. 8. cloth. Mark 15.

Wagner, P. A., Die diamantführenden Gesteine Südafrikas, ihr Abbau und ihre Aufbereitung. Berlin 1909. gr. 8. XVIII u. 207 SS. mit 2 Tafeln u. 29 Figuren. Mark 7.

Wendt, G., v., Zur Variabilität der Milch. Einfluß verschiedener Salzbeigaben auf die Zusammensetzung und Menge der Milch. Leipzig 1909. 8. 67 SS.

Will, H., Anleitung zur biologischen Untersuchung und Begutachtung von Bierwürze, Bierhefe, Bier und Brauwasser, zur Betriebskontrolle, sowie zur Hefenreinzucht. München 1909. 8. 500 SS. mit 3 Tafeln u. 84 Figuren. Leinenband. Mark 12.

Wilson, E. B., Cyanide Processes. 4. edition. New-York 1908. 8. with Figures. cloth. Mark 7,50.

Zoellner, A., Zur Frage der chemischen und physikalischen Natur des Porzellans. Charlottenburg 1908. 8. 71 SS. mit 7 Tafeln. Mark 2.

Schluß der Redaktion: den 16. August 1909.