

Chemisches Zentralblatt.

1909 Band II.

Nr. 12.

22. September.

Apparate.

Gebrüder Jacob, Vorrichtungen zur sicheren Befestigung von Gasschläuchen
Beschreibung einer neuen Schlauchklemme, die das Abgleiten der Schläuche von den Tüllen der Gasanschlußhähne verhindert, sowie von Gummimuffen u. Gummieinlagen für Metallanschlußstücke, die im Inneren mit Rillen versehen sind. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 715—16. 14/8. Zwickau in Sachsen.)
HENLE.

A. Breuer, Saugheber. Einen Saugheber, den man nicht am Ablaufrohr anzusaugen braucht, erhält man, indem man an den senkrecht aufgesetzten Teil eines T-Rohres ein kurzes, an das eine Ende des durchlaufenden Teiles ein längeres Stück Gummischlauch steckt. Den kürzeren Schlauchteil taucht man ein, den längeren verschließt man luftdicht, und an dem noch freien Ende des T-Rohres saugt man die Fl. an. (Pharm. Post 42. 691. 27/8. Arco.)
BUSCH.

Albert Kahlert & Co., Automatischer Abfüllheber. Der für Ballons, Fässer, Akkumulatoren etc. sehr bequeme Abfüllheber enthält einen trichterförmigen Hartgummitteil mit daraufgesetzter Gummimembrane, die das Ansaugen erzielt. Die Heberschenkel können aus Hartgummi, Metall, Glas oder dem säurebeständigen Gummischlauch bestehen. — Beim Gebrauch werden die Heberenden in die Gefäße getaucht, die Membrane einmal heruntergedrückt und sofort wieder zurückgezogen, wodurch die Fl. angesogen wird und dann ohne weiteres Pumpen weiterläuft. Von der Öffnung der Gefäße ist der Heber vollständig unabhängig u. kann überall, wo nur ein geringer Höhenunterschied vorhanden ist, angewendet werden, gleichviel, ob die Gefäße mehr oder weniger gefüllt sind. Zu beziehen von KAHLERT & Co., Berlin N. 58. (Chem.-Ztg. 33. 913. 28/8.)
BUSCH.

A. Stähler, Ein Intensivtrockenschrank für Temperaturen bis zu 460° C. Der vom Vf. konstruierte Schrank, bei dem die Heizgase möglichst ausgenutzt, die Wärme gleichmäßig verteilt, und ein Überhitzen des Bodens möglichst vermieden werden sollte, ist mit doppelten Wandungen versehen. Der innere Kasten besteht aus starkwandigem Aluminiumblech; die Heizgase strömen von unten nicht direkt auf den Aluminiumboden, sondern verteilen vorher ihre Wärme auf eine starke Kupferplatte, wodurch ein Schmelzen des Al durch lokale Überhitzung vermieden wird; das Ganze ist in ein Gehäuse aus dickwandigem Asbestschiefer gestellt. Die Heizgase gelangen von der Kupferplatte aus in den Raum zwischen dem Aluminiumboden und dem Asbestgehäuse, umstreichen den ersteren und entweichen oben durch regulierbare Abzugsöffnungen. Der innere Kasten hat unten zwei Zuleitungen aus Kupferrohr (15 mm Durchmesser), die durch den Heizraum ins Freie münden und ein ständiges Zuströmen trockner, vorgewärmter Luft ermöglichen. An der Decke befinden sich zwei korrespondierende Abzugskanäle, von denen einer regulierbar ist, der andere zur Aufnahme eines Thermometers dient; die Tür ist gleich

falls doppelwandig u. mit Asbestwolle gefüllt. In diesem Schrank, der die lichten Dimensionen $18 \times 15 \times 15$ cm besitzt, konnte mit einer gewöhnlichen, 8–10 cm hohen Bunsenflamme in kurzer Zeit eine konstante Temp. von $250\text{--}260^\circ$, mit einem Allihn-Brenner bis zu 460° C. erzielt werden; die Temperaturunterschiede zwischen Boden (1 cm oberhalb) und Decke (1 cm unterhalb) betragen bei 300° ca. 20° , sind also sehr gering. — Der Schrank, dem mit möglichst verschieden großen Löchern versehene starke Aluminiumplatten beigegeben sind, wird von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N hergestellt. (Chem.-Ztg. **33**. 903. 26/8.)

BUSCH.

Rodolfo Fritsch, *Ein neuer Ätherreinigungs- und Extraktionsapparat*. Vf. empfiehlt zum Entfernen des Alkohols aus dem Äther anstatt des Waschens mit

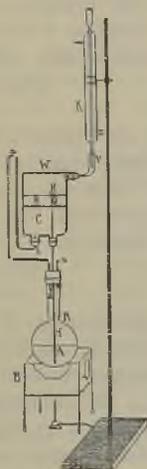


Fig. 35.

CaCl_2 -Lsg. im Scheidetrichter die Anwendung des in Fig. 35 abgebildeten App., den man sich leicht selbst zusammensetzen kann. — In die WOLFFESCHE Flasche *W* kommt die CaCl_2 -Lsg. *C*, die bis zu einer Höhe von 3–4 mm unterhalb des Endes der Hebevorrichtung *H* eingefüllt wird. Der Rundkolben *R* wird mit dem zu reinigenden Äther *A* beschickt und durch ein Wasserbad zum Sieden gebracht. Die aufsteigenden Ätherdämpfe strömen durch *a*, treten bei *b* in die CaCl_2 -Schicht *C* ein, passieren diese in Dampf-Form, gelangen durch den Vorstoß *V* in den Kühler *K* u. werden kondensiert; der kondensierte Ä. sammelt sich als Schicht *A* über *C* so lange an, bis die Höhe der Abhebevorrichtung *H* erreicht ist, und fließt dann durch diese in den Rundkolben *R* ab. — Auch zur Extraktion kann der App. benutzt werden, wobei die zu extrahierende Fl. an Stelle der CaCl_2 -Lsg. *C* in *W* eingefüllt und der Ä. in *R* gebracht wird. — Um beim Abstellen ein Zurückhebern der CaCl_2 -Lsg., bezw. der zu extrahierenden Fl. durch *b* u. *a* zu vermeiden, wird nach dem Entfernen des Wasserbades der Quetschbahn *Q* geöffnet und *R* mit k. W. abgekühlt. Durch die innige Berührung der Ätherdämpfe mit der CaCl_2 -Schicht, bezw. mit der zu extrahierenden Fl. ist die Ätherreinigung, bezw. die Extraktion binnen kurzer Zeit eine gründliche; die Ätherverluste sind bei dieser Arbeitsweise nur sehr geringe. — Selbstverständlich können auch andere Extraktionsmittel verwendet werden, vorausgesetzt, daß ihre D. kleiner ist, als die der zu extrahierenden Lsg. (Chem.-Ztg. **33**. 759–60. 14/7. Wien. III. Chem. Lab. der Univ.)

BUSCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Otto N. Witt, *Die Entwicklungslehre in ihren Beziehungen zur angewandten Chemie*. Vortrag, gehalten in der II. allgem. Sitzung des VII. internationalen Kongresses für angewandte Chemie zu London am 31/5. 1909. (Chem. Ind. **32**. 423 bis 429. August.)

BUSCH.

G. D. Hinrichs, *Über die zweckmäßige Methode der gleichzeitigen Berechnung der Atomgewichte: allgemeine Resultate*. (Vgl. S. 113.) Vf. hat nach seiner Rechenmethode seit 1892 nach 60 chemischen Operationen 182 genaueste Atomgewichts-

werte berechnet und gibt nun eine tabellarische Zusammenstellung derselben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1760—63. [28/6.*]) GROSCHUFF.

G. D. Hinrichs, *Über eine vorgeschlagene Lösung der Bedingungsgleichung für die Berechnung der Atomgewichte*. Nach der von DUBREUIL (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 629; C. 1908. II. 1554) gegebenen Lösung der Bedingungsgleichung müßten die gesuchten Abweichungen von den runden At.-Geww. direkt proportional den Änderungen im Atomverhältnis derselben Elemente sein. Diese Schlußfolgerung ist aber der Bedingungsgleichung selbst diametral entgegengesetzt. Auch die Zusammenstellung des Vf. (vgl. vorst. Ref.) spricht nicht zugunsten der Gleichungen von DUBREUIL. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 124—25. [12/7.*]) GROSCHUFF.

Philippe-A. Guye, *Neuere in Genf ausgeführte Arbeiten über die Revision der Atomgewichte*. Vf. beschreibt den Ursprung, den Plan u. die allgemeinen Resultate seiner Unterss., die physikalisch-chemische, rein chemische und technisch-experimentelle Arbeiten erfordert. Zu den ersteren gehören außer der theoretischen Begründung die Dichtemessungen, die Bestat. der kritischen Konstanten und der Kompressibilitäten. An Hand genauer Abbildungen erörtert Vf. seine Versuchsanordnungen; ebenso für die chemischen Aufgaben analytischer Art, wie der Analyse von *Stickoxyd* u. der Best. des *At.-Gew. von Chlor* durch Analyse des Nitrosylchlorids. Weitere Angaben beziehen sich auf die Reinigung u. Aufbewahrung der Gase, Luftpumpen usw. Diese genauen Beschreibungen können nur aus dem Original verwertet werden. Die experimentellen Ergebnisse hat Vf. bereits in früheren Veröffentlichungen (*Mémoires de la société de physique et d'histoire naturelle de Genève* 35. 547; C. 1909. I. 713. 976; *Bull. Soc. Chim. de France* [4] 5. 339; C. 1909. I. 1792; frühere Arbeiten s. C. 1909. I. 713) mitgeteilt. (*Arch. Sc. phys. et nat. Genève* [4] 27. 557—92. 15/6.) LÖB.

A. Beychler, *Die chemische Mechanik und der kolloidale Zustand*. Vf. leitet für den Vorgang der Adsorption der *arsenigen Säure* durch *Eisenhydroxyd* drei Konstanten ab, die sich auf Betätigung der drei Basizitäten von $\text{As}(\text{OH})_3$ beziehen unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Gleichgewichtsbeziehungen zwischen den beiden Komponenten. Bezeichnet x die adsorbierte arsenige S., $a-x$ die noch freie S. in g , c einen Faktor, um diese Mengen in Äquivalente von $\text{As}(\text{OH})_3$ umzurechnen, cn diejenige Menge der S., welche durch eine konstante Menge Eisenhydroxyd neutralisiert werden kann, so wird:

$$k_1 = \frac{x^3}{a-x} : (3n-x); \quad k_2 = \sqrt{\frac{x^3}{a-x}} : (1,5n-x) \quad k_3 = \sqrt[3]{\frac{x^3}{a-x}} : (n-x).$$

An Hand von Messungen werden die Formeln geprüft. k_1 zeigt sich nicht konstant, besser k_2 und am besten k_3 , so daß hier $\text{As}(\text{OH})_3$ mit allen Basizitäten reagiert zu haben scheint. Die Arbeit schließt sich an die frühere Unters. von BLTZ (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 37. 3138; C. 1904. II. 1195) über den gleichen Gegenstand an. (*Journ. de Chim. physique* 7. 362—68. 19/7.) LÖB.

Warren Rufus Smith, *Quantitative Bestimmung einer gelösten Substanz in Gegenwart von suspendiertem Material*. Die Menge x der insgesamt gelösten Substanz berechnet sich in solchem Falle nach der Gleichung: $x = \frac{m^2}{m-n}$, worin m die Menge gelöster Substanz in s ccm der Lsg. bedeutet und n die Menge gelöster Substanz in s ccm nach Verdünnen der ersten auf das ursprüngliche Volumen.

Die Ableitung der Formel s. im Original. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 935—37. Aug. [25/5.] Chicago. LEWIS' Inst.) LEIMBACH.

Arthur E. Hill und John P. Simmons, *Die Löslichkeit von Salzen in konzentrierten Säuren*. Es wurde die Löslichkeit von Silberacetat, Silberchloracetat, Silberoxalat, Silberjodat u. Silbersulfat, sowie von Thallochlorid in hochkonzentrierter Salpetersäure bei 25° bestimmt u. in nachstehende Kurventafel eingetragen (Fig. 36).

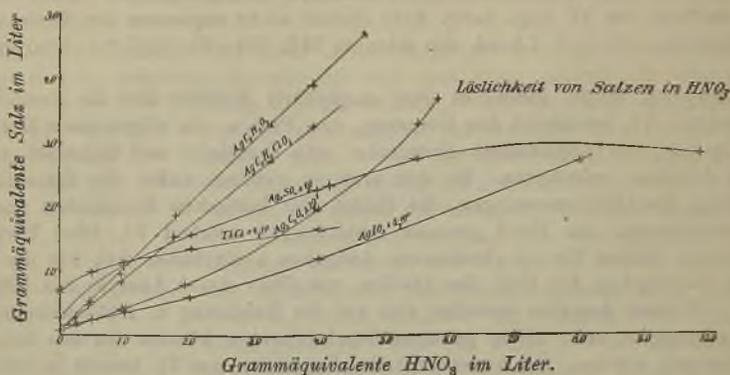


Fig. 36.

Ein Vergleich der experimentellen Befunde mit den mathematisch abgeleiteten zeigt, daß die Gesetze verd. Legg. auch gelten für außerordentlich konz. Legg. von Salzen einer schwachen S. in einer starken S., während die Löslichkeit eines Salzes einer starken S. unter denselben Bedingungen stark herabgedrückt wird durch gewisse Faktoren, welche mit dem sogen. „Neutralsalzeffekt“, wie ARRHENIUS die Wirkg. eines Salzes auf die Dissoziation eines anderen bezeichnet hat, zusammenhängen, aber noch nicht quantitativ gefaßt werden können. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 821—39. Juli. [19/5.] New-York. Univ. HAVEMEYER Chem. Lab.) LEIMBACH.

E. Löwenstein, *Über Hydrate, deren Dampfspannung sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung ändert*. (Vgl. TAMMANN, Ann. der Physik [3] **63**. 16; Ztschr. f. physik. Ch. **27**. 323; **C**. **98**. I. 302; II. 1079.) Vf. bestimmte für eine Reihe von kristallisierten Hydraten, die bei der Wasserabgabe klar bleiben, die Dampfdrucke in ihrer Abhängigkeit von dem Wassergehalt der Hydrate nach dem Verf. von VAN BEMMELN (Ztschr. f. anorg. Ch. **13**. 233; **C**. **97**. I. 314) bei 25° im Thermostaten und fand, daß bei diesen Hydraten die Dampfspannungen mit abnehmendem Wassergehalt kontinuierlich sinken. Dies zeigte sich namentlich bei den natürlichen Zeolithen und ihren Substitutionsprodd., welche sämtlich auch nach ca. 30-tägigem Aufbewahren über 97%ig. H_2SO_4 bei 25° völlig klar blieben, z. B. Chabasit (22,22% W., nach Aufbewahren über 5%ig. H_2SO_4) Wasserverlust bei 25° über 30%ig. H_2SO_4 0,64% (= 0,20 g-Mol.), über 60%ig. 1,73% (= 0,53), über 80%ig. 4,76% (= 1,46), über 97%ig. 7,24% (= 2,22). — Desmin 18,70% W.; Wasserverlust über 97%ig. H_2SO_4 4,87% (= 1,70 g-Mol.). — Heulandit, 16,47% W.; Wasserverlust über 97%ig. H_2SO_4 4,50% (= 1,53 g-Mol.). — Bei der Substitution des Ca der natürlichen Zeolithe durch K (ca. 100-stdg. Digerieren der gepulverten Minerale bei 100° mit einer häufig erneuerten 10%ig. KCl-Lsg.) nahm der Wassergehalt stets ab, während die Dampfspannung bei gleichem Wassergehalt stets wuchs.

Durch Behandeln mit CaCl_2 -Lsg. wurden die *Kalizeolithe* wieder in die Ca-Salze zurückverwandelt; die so dargestellten *künstlichen Calciumzeolithe* erwiesen sich innerhalb der Versuchsfehler bezüglich Wassergehalt und Dampfspannung als identisch mit den natürlichen. — *Kalichabasit* 18,37% W. — *Kalidesmin* 15,44% W. — *Kalihenlandit* 14,50% W. — *Ammoniakdesmin* (aus Kalidesmin durch Behandeln mit 10% ig. NH_4Cl -Lsg.) 14,79% W.; die Dampfspannung war bei gleichem Wassergehalt höher als beim Kaliumsalz.

Die *Dampfspannungskurven* von *hydratischen Kiesensäuren*, die durch Zers. verschiedener Mineralien dargestellt waren (vgl. TSCHERMAK, Ztschr. f. physik. Ch. 53. 349; C. 1905. II. 1408; Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 225; C. 1908. I. 1919; VAN BEMMELEN, Ztschr. f. anorg. Ch. 62. 1; C. 1909. I. 1308; MÜGGE, Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 129; C. 1908. I. 1367) verliefen sämtlich ebenfalls kontinuierlich, woraus geschlossen werden muß, daß die aus den Mineralien abgeschiedenen Kieselsäuren keine Hydrate bilden, in denen das Verhältnis $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ ganzzahlig ist, wie es das Gesetz der multiplen Proportionen verlangt. Die Dampfdrucke verschiedener Kieselsäurepräparate waren bei gleichem Wassergehalt verschieden. Ob diese Verschiedenheit auf chemische Unterschiede oder auf Umwandlungen im Bau des Gels zurückzuführen ist, konnte Vf. nicht entscheiden.

Die *Tone* enthalten das W. meist in zwei verschieden fest gebundenen Anteilen. Das locker gebundene hydratische W. wird über H_2SO_4 ansteigender Konzentration bei kontinuierlich sich änderndem Dampfdruck abgegeben, während das Konstitutionswasser selbst über 97% ig. H_2SO_4 nicht entweicht. Vf. unterscheidet mindestens folgende 6 Gruppen: 1. *feuerfeste, plastische Tone; Lehm, sedimentäre Tone*; Zus. $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{aq.}$ [z. B. Ton von Groß-Almerode bei Kassel (Gesamtgehalt an W. 26,82%, davon 1,6 g-Mol. fest gebunden; befreit man den Ton durch Abschlämmen von Beimengungen, so steigt der fest gebundene Anteil auf 2 g-Mol.); plastischer Ton vom Kreuzberg bei Bonn, feuerfester Ton von Lannesdorf bei Bonn, Ornatenton von Backhausen an der Hunte, Ton aus dem unteren braunen Jura, Wealdentonschiefer von Osnabrück, roter u. weißer Bolus]; 2. *Halloisit* (von Laurion), Zus. $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{aq.}$; 3. *Kaolin*, Zus. $4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{aq.}$; 4. *Collyrit* (von Laubach in Hessen), Zus. $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{aq.}$; 5. *Pyrophyllit* (von Nordkarolina), Zus. $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (schön kristallisiert; leicht spaltbare, grünliche Lamellen, die beim Glühen anschwellen und silberweiß werden); 6. *Montmorillonit* (von Montmorillon in der Dordogne), Zus. $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{aq.}$ — Dem *Speckstein* (von Göpfersgrün bei Wunsiedel; derb, fast weiß, sehr fettig im Gefühl) gibt Vf. die Formel $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{aq.}$ — *Weißer Bauxit* von Brignoles enthielt statt 34,5% W. (entsprechend der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) nur 17,10%, davon 3,84% lose gebunden; weißer Bauxit von Linwood (Barton Co., U. S. A.) enthielt 35,85% W., davon 4,28% lose gebunden.

Bei der Entwässerung der *Nitrate von Cer, Lanthan, Yttrium, Zirkonium*, sowie des *Uranynitrats*, ferner der *Sulfate von Cer, Lanthan, Yttrium, Didym, Zirkonium* u. *Thorium* über H_2SO_4 verschiedener Konzentration änderte sich die Dampfspannung in allen untersuchten Fällen diskontinuierlich: die Kristalle wurden (infolge B. einer neuen, festen Phase, eines wasserärmeren Salzes) trüb. Da einer Diskontinuität auf der Dampfspannungskurve stets ein Hydrat entspricht, so kann mit Hilfe dieser Methode die Zus. einer Reihe von Hydraten bestimmt werden. — *Ceronitrat*: Vf. fand bei der Entwässerung folgende Hydrate: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — *Lanthannitrat*: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — *Yttriumnitrat*: $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. — *Zirkoniumnitrat*: $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$. — *Uranynitrat*: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — *Cerosulfat*: $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — *Lanthansulfat*: $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. — *Yttriumsulfat*: $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. — *Didymsulfat*: $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3$. — *Thoriumsulfat*: das Gleichgewicht stellt sich sehr langsam ein; es wurden Hydrate mit 9, 8, 6, 4 und $2\text{H}_2\text{O}$ erhalten. — *Zirkoniumsulfat*: $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Das *basische Zirkoniumsulfat* ist amorph und gibt das W. kontinuierlich ab; ein bestimmtes Hydrat existiert nicht; durch Glühen wurde eine M. mit dem Verhältnis $3,1\text{ZrO}_2 : 1,9\text{SO}_3$ erhalten.

Bei den *Oxalaten von Cer*, $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, *Lanthan*, $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, *Erbium*, $\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, *Yttrium*, $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ u. *Thorium*, $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (sämtlich kleine Krystalle), nimmt die Dampfspannung mit abnehmendem Wassergehalt kontinuierlich ab. — Das *basische Zirkonoxalat*, $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{Zr}(\text{OH})_2 + \text{aq.}$, bildet bis zu 2 mm große, pyramidenartige, doppeltbrechende Krystalle, die einerseits ihr W. kontinuierlich verlieren, ohne sich zu trüben, andererseits aber, ähnlich dem krystallisierten Eiweiß, unter Aufquellen W. aufnehmen (über 30% ig. H_2SO_4 aufbewahrte Krystalle vergrößerten sich über 5% ig. auf das Doppelte der früheren Größe.) — Ein gemischtes *Gadolinium-Samariumhydrat* gab das W. ebenfalls kontinuierlich ab.

Bei den nach WYROUBOW hergestellten Doppeloaxalaten *Natriumammoniumaluminiumoxalat*, $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_3\text{Al}_2 \cdot 6(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, und *Natriumammoniumferrioxalat*, $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_3\text{Fe}_2 \cdot 6(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, änderte sich die Dampfspannung bei der Abgabe der beiden ersten Mol. H_2O kontinuierlich, wobei die Krystalle völlig klar blieben. Erst wenn die folgenden 4 Mol. H_2O entzogen wurden, trübten sich die Krystalle, u. der Dampfdruck blieb konstant; das letzte Mol. H_2O wurde auch über 97% ig. H_2SO_4 nicht abgegeben. Dieser Erscheinung weisen nur die Oxalate, welche 3 Basen enthalten, auf. — Bei *Natriumferrioxalat*, $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, *Ammoniumferrioxalat*, $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Kaliumferrioxalat*, $\text{K}_3\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Kaliumoxalat*, $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Ammoniumoxalat*, $\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, der *krystallisierten Oxalsäure*, $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ferner *Borax*, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, und *Phosphorsalz*, $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ändert sich die Dampfspannung mit abnehmendem Wassergehalt diskontinuierlich unter B. wasserärmerer Hydrate, bezw. der Anhydride. — *Borsäure*, H_3BO_3 , gibt bei 25° auch über 97% ig. H_2SO_4 kein W. ab. — *Ferrocyanzink*, $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, und *Ferrocyankupfer*, $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, sowie *Strychninsulfat*, $(\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (durchsichtige Quadratoktaeder), geben das gesamte W. bei 25° kontinuierlich ab, ohne ihr Aussehen zu verändern.

Die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht zwischen dem Dampf u. den Schwefelsäurelsgg. einstellt, ist bei den Hydraten, deren Dampfspannung sich kontinuierlich mit abnehmendem Wassergehalt ändert, im allgemeinen (namentlich bei den Zeolithen u. Tonen) größer, als bei denen, deren Dampfdruck diskontinuierlich bei der Wasserabgabe sinkt. Die Kerngröße hat bei den ersteren keinen erheblichen Einfluß, wohl aber bei den letzteren, was auf die B. einer Hülle des wasserärmeren Salzes oder auf eine geringere Beweglichkeit des W. in dem betreffenden Hydrat zurückzuführen ist. Die Wiederwässerungsverss. führten, mit Ausnahme der hydratischen Kieselsäure, zu den früheren Hydraten. Die Form der Dampfspannungskurven ist bei den krystallisierten und den amorphen Hydraten verschieden; bei ersteren ist der zweite Differentialquotient des Druckes nach der Konzentration, $\frac{d^2 p}{d c^2}$, positiv, bei letzteren negativ. (Ztschr. f. anorg. Ch. 63. 69 bis 139. 23/7. [7/6.] Göttingen. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

The Svedberg, *Diffusionsgeschwindigkeit und Teilchengröße disperser Systeme*. (Vgl. S. 494.) EINSTEIN (Ann. der Physik [4] 17. 549; 19. 371) gibt auf molekular-kinetischer Grundlage für den Diffusionskoeffizienten (R Gaskonstante, T absol.

Temp., N wirkliche Anzahl Mole im g-Mol., η Viscosität des Dispersionsmittels, P Radius des kugelförmig gedachten Teilchens) den Wert:

$$D = \frac{RT}{N 6 \pi \eta P}$$

Eine ähnliche Formel (der Bruch ist noch mit $\frac{64}{3}$ zu multiplizieren) gibt auch v. SMOLUCHOWSKI (Ann. der Physik [4] 21. 756; C. 1907. I. 203). Nach Diffusionsverss. des Vfs. an Goldsolen verschiedener Teilchengröße ist die EINSTEIN-SMOLUCHOWSKISCHE *Beziehung zwischen Diffusionskoeffizienten und Radius der kolloidalen Teilchen* sowohl relativ als absolut gültig. Die Berechnung von Moleküldurchmessern (H_2 , O_2 , Cl_2 , Br_2 , J_2) aus den Diffusionskoeffizienten ergab eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit früher nach der kinetischen Gastheorie berechneten Werten. (Ztschr. f. physik. Ch. 67. 105—11. 6/7. [April.] Upsala. Chem. Univ.-Lab.)
GROSCHÜFF.

J. Kowalski und U. Rappel, Entladungspotentiale bei Wechselstrom; Einfluß der Krümmung der Elektroden auf dieselben. Die bisherigen mit Wechselstrom ausgeführten Messungen der Entladungspotentiale haben einen mehr technischen Charakter. Dieser Umstand veranlaßte die Vff., jene Messungen mit den gegenwärtigen vollkommeneren Methoden zu wiederholen, u. zwar um die verschiedenen vorgeschlagenen Erklärungen der Abhängigkeit der Entladungspotentiale von der Krümmung der Elektroden näher zu prüfen. — Bekanntlich wird allgemein angenommen, daß die Entladung immer dann eintritt, wenn die maximale Feldstärke zwischen den Elektroden eine gewisse Grenze überschritten hat. Da aber diese Annahme zur Erklärung der beobachteten Tatsachen nicht ausreicht, so wird von A. RUSSELL (Philos. Magazine [6] 11. 237; C. 1906. I. 813) die weitere Annahme gemacht, daß bei Berechnung der maximalen Beanspruchung für Entladungsentfernungen die 0,1 cm überschreiten, von dem gemessenen Entladungspotential die sogenannte *Verlustspannung* abzuziehen ist, welche für Luft 800 Volt betragen soll. Nun hatten die Messungen der Vff. ergeben, daß diese RUSSELLSCHE Zahl keine konstante Größe darstellt, und daß sie für eine bestimmte Schlagweite durch ein Minimum zu geben scheint. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 707—24. 2/6. Fribourg. Univ.-Lab.)
V. ZAWIDZKI.

A. Becker, Über Quecksilberfallelektrizität und den Kontakteffekt zwischen Metallen und Gasen. Nach einer Beobachtung von LENARD tritt bei der Berührung von Gasen mit sich verändernden flüssigen Oberflächen eine Elektrizitätserregung ein (Ann. der Physik [3] 46. 584). Der Vf. hat die Erscheinung näher untersucht und als Flüssigkeit *Quecksilber* gewählt, das in einem feinen Strahl einen vertikalen, mit dem Gase gefüllten Cylinder durchfließt. Das gereinigte und getrocknete Gas tritt oben ein und passiert nach seinem Austritt unten ein Wattefilter und darauf einen zylindrischen Kondensator. Das mit dem Wattefilter verbundene Elektrometer zeigt die in diesem festgehaltenen elektrischen Ladungen an. Der Kondensator gestattet zu bestimmen, ob in dem Gase unipolare Leitung stattfindet, oder ob sich in dem Gase Elektrizitätsträger verschiedenen Vorzeichens gebildet haben. In allen untersuchten Gasen (Wasserstoff, Luft, Kohlendioxyd) läßt sich das Wattefilter positiv auf, während die Kondensatorverss. das Vorhandensein von Trägern beiderlei Vorzeichens, allerdings mit Überwiegen der positiven Ladungen zeigen. Diese Verhältnisse wurden allerdings nur beobachtet, falls der Quecksilberstrahl auf eine Eisenplatte auffiel. Fällt er auf eine Quecksilberwanne, so nimmt der Wasserstoff eine positive, Luft u. Kohlendioxyd dagegen eine negative Ladung auf. Ein

Ersatz der Eisenplatte durch andere Metalle verändert nach Verss. mit Kohlendioxyd ebenfalls das Vorzeichen der Ladung.

Die Verss. lassen sich durch folgende Theorie deuten: An der *Berührungsstelle von Quecksilber und Gas tritt eine elektrische Doppelschicht* auf, u. zwar ladet sich Quecksilber gegen *Kohlensäure* und *Luft* positiv, gegen *Wasserstoff* negativ auf. Bei steter Erneuerung der Oberfläche werden die im Gas vorhandenen Ladungen durch den Gasstrom fortgeführt. Auch an der Berührungsstelle von Gas mit festen Metallen entsteht diese Doppelschicht, deren Belegungen nachweisbar werden, falls die Ladungen des festen Metalles durch den auffallenden und stetig abfließenden Hg-Strahl fortgeführt werden. Es lassen sich daher auch die Gase in die *VOLTA'sche* Spannungsreihe einordnen, und man erhält nach den bisherigen Verss. des Vf. folgende Reihe: + Zn, Al, H, Hg, Luft, CO₂, Fe, Cu, Pt —. Wie Verss. mit Amalgamen zeigen, verändert die Auflösung von Metallen im Hg ebenfalls das Vorzeichen der Ladung. (Ann. der Physik [4] 29. 909—40. 10/8. [5/6.] Heidelberg. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Paul Dutoit und Ernst Gyr, *Elektrische Leitfähigkeiten von sehr verdünnten Lösungen in Schwefligsäureanhydrid*. Die Leitfähigkeit von SO₂-Gas, die nach WALDEN und CENTNERSZWER, Bull. Acad. St. Pétersbourg [5] 15. 17; Ztschr. f. physik. Ch. 39. 513; Ztschr. f. anorg. Ch. 30. 145; C. 1902. I. 345. 556. 1039) bei 0° 0,9·10⁻⁷ beträgt, vermehrt sich in Ggw. von feuchter Luft rasch und erreicht dann 10⁻⁶ und sogar 10⁻⁵. Die Vf. haben einen App. konstruiert, bei welchem die Leitfähigkeit während der ganzen Dauer des Vers. auf 10⁻⁷ blieb. Ist SO₂ absolut wasserfrei, so findet die Rk. 2SO₂ + O₂ = 2SO₃ auch bei Belichtung nicht statt, selbst in Ggw. von Platinelektroden. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit von fl. SO₂ und von verd. Lsgg. darin ist positiv, er wird 0 und dann negativ für konz. Lsgg. Sein absoluter Wert ist sehr gering, so daß Änderungen von ±0,1° die Leitfähigkeit nicht beeinflussen. Es wurden bei -15° und Verdünnungen von *v* 31,25 bis *v* 64000 die Werte bestimmt für *Tetramethylammoniumjodid*, (CH₃)₄NJ, *Ammoniumjodid*, NH₄J, *Kaliumjodid*, KJ, *Rubidiumjodid*, RbJ, *Tetramethylammoniumbromid*, N(CH₃)₄Br, *Ammoniumbromid*, NH₄Br, *Kaliumbromid*, KBr, u. *Rubidiumbromid*, RbBr. Es ergibt sich, daß die molekulare Leitfähigkeit binärer Elektrolyte in SO₂ bei steigender Verdünnung sich einer Grenze nähert. In 1/64000-Normal-lsg. ist diese Grenze noch nicht erreicht, aber *Λ* wächst von dieser Verdünnung ab nur sehr schwach. Die Endleitfähigkeiten *Λ*_∞ bei -15° sind für:

	N(CH ₃) ₄	NH ₄	K	Rb
Br	194	208	203	211
J	199	208	207	215.

Die Werte stimmen mit dem Gesetz von KOHLRAUSCH überein. — Die Dissoziation der 8 Salze ist verschieden und scheint auch eine additive Eigenschaft zu sein. Die Jodide sind in konz. Lsg. stärker dissoziiert als die Bromide, die Salze des Tetramethylammoniums sind viel stärker dissoziiert, als die der Alkalimetalle. Keine der gebräuchlichen Formeln (VAN'T HOFF, BARMWATER) gestattet, die Dissoziation für alle Volumina zu berechnen. Für KJ gilt zwischen *v* 30 u. *v* 100 die Formel: log₁₀ *v* = -4,897 + 3,809 log₁₀ *Λ*. In sehr verd. Lsg., von *v* 8000 aufwärts läßt sich die Formel von OSTWALD anwenden, ohne aber genau mit dem Experiment übereinzustimmen. — Die Werte der Affinitätskonstanten sind im Original angegeben.

Fl. SO₂ ist nach diesen Verss. ein Lösungsmittel von sehr schwachem Dissoziationsvermögen, wenn die für die elektrolytische Dissoziation wss. Lsgg. gültigen

Gesetze auf es Anwendung finden. (Journ. de Chim. physique 7. 189—203. 30/4. Lab. Chimie Phys. Univ. Lausanne.)

BLOCH.

E. H. Riesenfeld, *Berechnung der Ionenhydratation aus der Überföhrungszahl und der Ionenbeweglichkeit*. Der Inhalt der in Gemeinschaft mit B. Reinhold ausgeföhrten Arbeit ist schon fröher (S. 496) referiert worden. Vortrag, gehalten auf der XVI. Hauptvers. der Dtsch. BUNSEN-Ges. f. angew. physikal. Chemie in Aachen, 23.—26. Mai. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 654—57. 1/9.)

BUSCH.

V. Posejpal, *Über den Einfluß des magnetischen Feldes auf die Voltaschen Potentialdifferenzen und auf die elektromotorischen Kräfte der Magnetisierung*. Ausföhrliche experimentelle und theoretische Darlegung der bereits fröher (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 711; C. 1909. I. 1636) mitgeteilten Resultate. (Ann. Chim. et Phys. [8] 17. 478—501. August.)

LÖB.

U. Gouttefangeas, *Über die elektrische Leitfähigkeit salzhaltiger Flammen*. Auf Grund seiner Verss. (Anordnung s. Original) kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: 1. Salzlgg. mit gleichem Alkali- oder Erdalkalimetall erteilen in gleichen molekularen Konzentrationen der Flamme ungefähr gleiche Leitfähigkeiten, die aber mit dem Mol.-Gew. des Salzes wachsen. Der Einfluß des Metalls ist vorherrschend, der des Radikals aber nicht Null, jedoch im allgemeinen geringer als 0,01 des vom Metall ausgehenden Effektes. — 2. Für ein Salz wächst die Leitfähigkeit mit der Konzentration nach einem Gesetz, das komplizierter scheint, als das von WILSON u. ARRHENIUS. — 3. Organische Salze verhalten sich im allgemeinen wie anorganische; jedoch ist die von gleichen molekularen Konzentrationen der ersteren der Flamme erteilte Leitfähigkeit etwas geringer, als die durch anorganische Salze veranlaßte. (Ann. Chim. et Phys. [8] 17. 515—25. August.)

LÖB.

A. Chassy, *Leitfähigkeit eines Gases bei Atmosphärendruck unter dem Einfluß einer hohen Wechselstromspannung*. Wird ein Gas einem starken Feld ausgesetzt, so wird es selbstleitend, indem durch die direkte Einw. des Feldes Ionen erzeugt werden. Der Vf. hat das Verhalten von Luft und Wasserstoff unter dem Einfluß einer starken Wechselstromspannung näher untersucht. Nur im letzten Fall wurden regelmäßige Resultate erhalten, bei der Anwendung von Luft traten Unregelmäßigkeiten auf, die durch chemische Rkk. veranlaßt werden. Der benutzte App., ein „Gaskondensator“, besteht aus zwei konzentrischen Glaszylindern, deren Zwischenraum mit dem zu untersuchenden Gas ausgefüllt wird. Dadurch werden die Nachteile, welche die Verwendung von Elektroden mit sich bringt, vermieden. Bei niederen Spannungen verhält sich das Gas wie ein vollkommenes Dielektrikum, bis zu einem bestimmten Wert der Spannung, der „kritischen Spannung“. Dieser Wert hängt von den Dimensionen des App. ab. Die Leitfähigkeit wächst dann kontinuierlich mit zunehmender Spannung; nur für hohe Spannungen oberhalb der „kritischen Spannung“ ist die Kapazität des Gaskondensators ebenso groß wie die eines entsprechenden flüssigen Leiters. Es soll noch untersucht werden, ob unter diesen Bedingungen das Gas dem OHMSchen Gesetz folgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 28—30. [5/7.*].)

BUGGE.

Gyözö Zemplén, *Untersuchungen über die innere Reibung der Gase*. Die vom Vf. und anderen Autoren zur Best. der inneren Reibung von Gasen benutzte Schwingungsmethode gestattet keine größere Genauigkeit als höchstens 1% (Ann. der Physik [4] 19. 805; C. 1906. I. 1394). Der Vf. benutzt daher zur Erzielung größerer Genauigkeiten die sogenannte „Ablenkungsmethode“: An einem vertikalen

Draht hängt eine Kugel, die von einer konzentrischen Hohlkugel umgeben wird; das zu untersuchende Gas nimmt den Zwischenraum der beiden Kugeln ein. Wird die äußere Kugel in gleichförmige Rotation versetzt, so übt das Gas durch seine innere Reibung ein konstantes Drehungsmoment auf die innere Kugel aus, die daher um einen konstanten Winkel abgelenkt wird. Diese Ablenkung kann mit einer Spiegelablesung sehr genau bestimmt werden. Der Vf. entwickelt auch die mathematische Theorie, die zur Berechnung des Reibungskoeffizienten führt. Derselbe ergibt sich für trockene Luft zu $\eta = 1,9114 \cdot 10^{-4}$, vorausgesetzt, daß die Rotationszeit der äußeren Kugel nicht kleiner als 22 Sek. ist. Für größere Geschwindigkeiten erhält man einen zu großen Wert für η , weil dann die entwickelten Formeln nicht streng richtig sind. Mit Wasserdampf gesättigte Luft besitzt bei großen Umdrehungsgeschwindigkeiten einen um 0,8% größeren Reibungskoeffizienten als trockene Luft bei derselben Geschwindigkeit, obwohl sich aus der für Gasgemische gültigen Formel ein kleinerer Wert ergeben würde. (Ann. der Physik [4] 29. 869 bis 908. 10/8. [24/5.] Budapest. Phys. Inst. d. Univ.) SACKUR.

E. H. Amagat, *Über eine Hypothese über die Natur des inneren Druckes von Flüssigkeiten.* (Forte. von S. 673.) Theoretische Ableitung einer Formel nebst Daten zu ihrer Prüfung. Die mathematischen Deduktionen u. das Tabellenmaterial entziehen sich der auszugsweisen Wiedergabe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1359—66. [24/5.*]) LÖB.

A. Leduc, *Über den inneren Druck in den Gasen.* Während AMAGATS (vgl. S. 673 und vorst. Ref.) experimentelle Prüfungen der Theorie sich auf sehr hohe Drucke beziehen, gibt Vf. Theorie u. Daten für unterhalb 3 Atm. liegende Drucke. Er kommt zu dem Resultat, daß für jedes Gas bei konstanter Temp. der innere Druck umgekehrt proportional dem Quadrat des spezifischen Volumens ist.

Bei Ammoniak u. den Methylaminen führt jede Substitution von H durch CH₃ bei 15° eine Erhöhung des Druckes von 21,1 Tausendstel einer Atmosphäre herbei. Die Arbeit enthält noch Daten über die inneren Drucke mehrerer Gase unter n. Bedingungen und für C₂H₂ und C₆H₆ bei erhöhter Temp. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1391—94. [24/5.*]) LÖB.

M. Thiesen, *Die Dampfspannung über Eis.* SCHEEL u. HEUSE (S. 576) haben ihre sehr genauen Bestet. über den Dampfdruck von Eis nicht durch eine Formel wiedergeben können. Der Vf. hat vor einiger Zeit (Ann. der Physik [3] 67. 694) für die Dampfspannung p des Eises die Formel abgeleitet:

$$\log \frac{p}{p_0} = C \cdot \frac{t}{T}.$$

p_0 bedeutet die Dampfspannung bei 0°, T die absolute und t die Celsius-temp. Diese Formel genügt den Beobachtungen von SCHEEL und HEUSE ausgezeichnet, allerdings nur dann, wenn man C nicht als konstant, sondern als Temperaturfunktion annimmt, und zwar $C = 9,632 \cdot (1 - 0,00035 t)$. Auch die Formel:

$$\log \frac{p}{p_0} = 8,891 \cdot \frac{t}{252 + t}$$

entspricht den Beobachtungen. (Ann. der Physik [4] 29. 1057—62. 10/8. [27/6.] Charlottenburg. Phys. Techn. Reichsanstalt.) SACKUR.

Ch. Féry, *Die Strahlungsgesetze und ihre korrekte Anwendung.* (Vgl. auch S. 56.) Zusammenfassender Bericht über eigene und fremde Unterss. (Ann. Chim. et Phys. [8] 17. 267—89. Juni.) BUGGE.

J. Dzierzbioki und J. Kowalski, *Über die Phosphoreszenz von organischen Substanzen bei niedrigen Temperaturen.* Da schon sehr geringe Verunreinigungen einer Substanz durch eine andere die den Verunreinigungen zukommende, charakteristische Phosphoreszenz hervorbringen, haben Vff. verd. äthylalkoh. Lsgg. untersucht, da zu erwarten stand, daß bei sorgfältiger Reinigung der Substanz die Verunreinigungen dann nur noch in unwirksamen Mengen vorkommen. — Die zu untersuchenden alkoh. Lsgg. wurden in Porzellannäpfen längere Zeit in fl. Luft getaucht, dann von oben ca. 15 Sek. mit einer Quecksilberquarzbogenlampe von HERAEUS belichtet, dann der Strom unterbrochen und eine Vergleichsunters. über Intensität, womit immer die unmittelbar nach der Belichtung beobachtete gemeint ist, und Dauer der Phosphoreszenz ausgeführt. Auf diese Weise wurden folgende Resultate erhalten:

Lsgg. der *p*-, *m*- u. *o*-Verb. von Xylol, Kresol und Kresolmethyläther zeigten violette, von Nitranilin kurze, aber intensive goldgelbe, von Toluidin intensive und andauernde blaviolette, von Nitrophenol erst in äußerster Verdünnung eine schwachgelbliche, sehr kurz andauernde, desgleichen von Nitrobenzoesäure und Nitrotoluol, von *o*-Aminobenzoessäure hellblaue, von der *m* Verb. eine gelbgrüne, von der *p*-Verb. eine violettblaue Phosphoreszenz; Brenzcatechin zeigte dunkelviolette, Resorcin grünliche und Hydrochinon hellblaue Phosphoreszenz. In allen diesen Fällen gibt die *p*-Verb. die intensivste Phosphoreszenz, und auch die Zeitdauer der Lichterscheinung ist bei diesen Verb. am längsten. In einigen Fällen konnte auch ein Unterschied zwischen den *m*- und *o*-Verb. in dem Sinne festgestellt werden, daß Intensität und Dauer bei der *o*-Verb. schwächer war.

Weiter wurden Lsgg. von Benzol, Phenol, Toluol, Benzoesäure, die violette, Anilin, Anilinchlorhydrat, die blaviolette und Mesitylen, Pseudocumol, Nitrobenzol, Chlorbenzol, *o*-, *m*- u. *p*-Chlortoluol und *o*- u. *p*-Chloranilin, die auch Phosphoreszenz zeigten, untersucht u. in verschiedenen Kombinationen miteinander u. mit obigen Verb. verglichen. — Aus den Resultaten sei folgendes erwähnt: Die nach der Intensität und nach der Dauer der Phosphoreszenz geordneten Reihen waren nicht immer gleich. Die Einführung einer CH_3 -Gruppe in den Benzolkern vermehrt die Intensität, die von zwei Gruppen bewirkt eine Vermehrung nur dann, wenn dieselben in *p*-Stellung erscheinen, eine dritte CH_3 -Gruppe vermehrt noch die Intensität der Phosphoreszenz. Die Einführung der NH_2 -Gruppe verstärkt die Phosphoreszenz, eine weitere Einführung der CH_3 -Gruppe nur dann, wenn sie zur NH_2 -Gruppe in *p*-Stellung steht. Die Gruppe NH_2 vergrößert die Intensität mehr als die Gruppe OH , am schwächsten wirkt die Methylgruppe; in bezug auf die Dauer der Phosphoreszenz jedoch phosphoresciert am längsten von den folgenden die Lsg. des Toluols, dann die des Benzols, dann die des Anilins u. am kürzesten die Phenollsg. Auch die Einführung der NO_2 -Gruppe in den Benzolkern vermehrt die Phosphoreszenzintensität. Die Einführung von Chlor dagegen bringt eine Schwächung der Intensität hervor, und zwar ist diese am geringsten, wenn sich die schwächende Gruppe zu anderen in der *o*-Stellung befindet, am größten dagegen in der *p*-Stellung.

Da Verss. mit Lsgg. von *p*-Chinon eine vollständige Abwesenheit der Phosphoreszenz zeigten, glauben Vff., daß dies Verhalten nicht für eine *chinoide Konstitution der Nitroaniline* spricht, für die sie ebenso wie für Nitrophenole mit Sicherheit die Phosphoreszenzfähigkeit bewiesen haben. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 724—31. Mai. [3/5.].) BUSCH.

W. Voigt, *Bemerkungen zu der Bernoullischen neuen Methode der Bestimmung der optischen Konstanten von Metallen.* Die von BERNOULLI kürzlich beschriebene Methode (vgl. S. 255) liefert keine exakten, sondern nur angenäherte Werte für die

optischen Konstanten der Metalle. Hierfür gibt der Vf. einen kurzen theoretischen Beweis. Auch die Beurteilung, welche BERNOULLI über des Vfs. Methode ausspricht, muß in einigen Punkten beanstandet werden. (Ann. der Physik [4] 29. 956–58. 10/8. [17/6.] Göttingen.) SACKUR.

Stanislaw Loria, *Bestimmung der Dispersion des Lichtes in nicht leuchtendem, gesättigtem Natriumdampfe von der Temperatur 385°*. (Vgl. Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1908. 1059; 1909. 195; C. 1909. I. 1085. 1743.) Die von KUNDT 1880 entdeckte sogenannte *anomale Dispersion des Lichtes im Natriumdampfe* bildete Gegenstand zahlreicher Unterss. von WINKELMANN, BECQUEREL, JULIUS, EBERT, LUMMER u. PRINGSHEIM, SCHÖN u. a. Den ersten rationalen Vers. einer exakten Lösung dieses Problems hat aber erst R. W. WOOD (Philos. Magazine [6] 8. 324; C. 1904. II. 939) geliefert. Anbetracht des großen theoretischen Interesses, welches die optischen Eigenschaften des nicht leuchtenden Natriumdampfes darbieten, hatte Vf. von neuem unternommen, eine möglichst exakte Messung seiner Dispersion im sichtbaren Spektrum bei bekannter D. und Temp. auszuführen. Als Untersuchungsmethode wurde die heutzutage empfindlichste von L. PUCCIANTI (Mem. della Soc. degli Spettroscopisti 32. 133. [1904]) angewandt, welche auf der Verwendung horizontaler Interferenzstreifen im kontinuierlichen Spektrum beruht, deren Verlauf unmittelbar die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge widerspiegelt und daher äußerst empfindlich auf jede sprunghafte Änderung der Dispersion reagiert.

Die Messungen selbst wurden bei 385° in dem Bereich des sichtbaren Spektrums in den Grenzen zwischen $\lambda = 6,145 \cdot 10^{-6}$ und $\lambda = 5,693 \cdot 10^{-6}$ ausgeführt, in welchem Spektralbezirk die Dispersion des Natriumdampfes aller Wahrscheinlichkeit nach nur durch die den beiden Linien D_1 und D_2 entsprechenden Eigenschwingungen bestimmt ist. Es wurden vom Vf. folgende Brechungsindizes ν beobachtet, denen die nach der vereinfachten Dispersionsgleichung $\nu - 1 = \sum \frac{M \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$ (vgl. NATANSON, Ztschr. f. physik. Ch. 61. 321; C. 1908. I. 1139) berechneten Werte dieser Größen nebengestellt sind:

λ in 10^{-6} cm	6,145	6,089	6,045	6,022	5,990	5,965	5,942
$\nu - 1$ (beobachtet)	1,018	1,283	1,640	1,927	2,541	3,40	4,98
$\nu - 1$ (berechnet)	1,023	1,295	1,656	1,943	2,560	3,433	5,012
λ in 10^{-6} cm	5,926	5,920	5,912	5,870	5,865	5,860	5,850
$\nu - 1$ (beobachtet)	7,35	8,98	12,91	10,77	8,77	7,39	5,63
$\nu - 1$ (berechnet)	7,420	9,059	12,94	10,45	8,568	7,275	5,57
λ in 10^{-6} cm	5,839	5,820	5,796	5,762	5,725	5,693	—
$\nu - 1$ (beobachtet)	4,45	3,25	2,44	1,79	1,38	1,15	—
$\nu - 1$ (berechnet)	4,42	3,252	2,435	1,786	1,38	1,149	—

Die Übereinstimmung beider Zahlenreihen ist ziemlich gut. Da aber obiger Dispersionsgleichung die unwahrscheinliche Voraussetzung zugrunde liegt, daß der Natriumdampf in optischer Hinsicht eine mono-elektronische Substanz sei, so wurde eine exakte Kontrolle den Konsequenzen der elektromagnetischen Lichttheorie unter Anwendung der vollständigen dielektronischen Dispersionsformel mit den Eigenschwingungen $\lambda_{01} = 5,896 \cdot 10^{-6}$ cm u. $\lambda_{02} = 5,890 \cdot 10^{-6}$ cm durchgeführt. Auch diese Prüfung ergab eine genügende Übereinstimmung der von NATANSON entwickelten Theorie mit der Beobachtung.

Weiterhin berechnet Vf. das Verhältnis der Anzahl der Dispersionselektronen (N_1, N_2) pro Volumeneinheit des gesättigten Dampfes zu der Zahl der Natrium-atome (N) und findet für dasselbe: $N : N_1 \cong 200 : 1$ u. $N : N_2 \cong 400 : 3$. Dieses

Verhältnis, das als „optische Ionisation“ bezeichnet wird, ist also bei nicht leuchtendem Natriumdampf viel größer als z. B. beim leuchtenden Wasserstoff (50000 : 1). Auch zeigt sich, daß tatsächlich $N_2 > N_1$ ist, wie dies von NATANSON vorausgesehen wurde. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 39—60. 7/7. Berlin. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

L. Janicki, *Die Beschaffenheit der Spektrallinien der Elemente. I.* Über die Beschaffenheit und das genauere Aussehen der einzelnen Spektrallinien und ihrer Trabanten liegen bisher nur wenige Unterss. vor. Dies liegt daran, daß die neueren App. hoher Auflösungskraft nur dann mit Erfolg benutzt werden können, wenn die Linien der Spektren beträchtliche Schärfe besitzen. Dies ist in einem in Luft brennenden, elektrischen Bogen oder Funken nicht der Fall. Der Vf. erzeugt daher im Vakuum elektrische Bogen an metallischen Anoden. In sehr gut evakuierten Röhren erhält man bei Verwendung von WEHNELT'schen Kathoden beträchtliche Ströme, die, wie WIEDEMANN und WEHNELT bemerkt haben (Physikal. Ztschr. 6. 690; C. 1905. II. 1655), das Spektrum des Anodenmaterials in großer Helligkeit erzeugen. Zur Auflösung der Spektren diente ein LUMMER-GEHRCKESches Platten-spektroskop. Die Verss. wurden mit den Metallen, Aluminium, Magnesium, Silber, Zink, Zinn, Kupfer, Mangan, Calcium, Chrom, Thallium, Quecksilber ausgeführt. Die Ergebnisse werden in Tabellen mitgeteilt und mit den bisher vorliegenden Beobachtungen verglichen. (Ann. der Physik [4] 29. 833—68. 10/8. [24/5.] Charlottenburg. Physik.-techn. Reichsanstalt.)

SACKUR.

Harry C. Jones und W. W. Strong, *Die Absorptionsspektren gewisser Salzlösungen.* Vff. haben die Absorptionsspektren von Ferri- und Ferrocyankalium, Kaliumchromat, Kaliumdichromat, Uranylchlorid, -nitrat, -bromid, -sulfat, -acetat, Neodymchlorid, Uransulfat u. -chlorid in einem oder mehreren Lösungsmitteln photographisch aufgenommen und haben alle Salze mit Ausnahme der beiden letzten auf die Gültigkeit des BEER'schen Gesetzes hin untersucht. Es fand sich, daß das Gesetz in allen Fällen galt, wenn die Lsgg. verd. waren. In konz. Lsgg., bei denen aber auch nur Kaliumchromat, Uranylnitrat u. -acetat beträchtliche Abweichungen zeigten, war die Absorption immer größer, als es nach dem BEER'schen Gesetz hätte sein sollen. Eine Ausnahme bildete nur Uranylacetat in W. und in Methylalkohol. Die Unterss. über den Einfluß von Temperaturänderungen auf die Absorptionsspektren gelöster Salze erstrecken sich auf wss. Lsg. verschiedener Konzentration von Kobaltchlorid, -nitrat, -acetat, -sulfat u. -sulfocyanat, Nickelchlorid, -acetat, -sulfat, Chromchlorid, -sulfat, -acetat, Chromalaun, Kupferniträt u. -bromid, Uran-, Erbium-, Praseodymchlorid u. -nitrat, Uranylsulfat, -acetat, -chlorid u. -nitrat, Neodymchlorid, -bromid und -nitrat.

Eingehend werden die Absorptionsbanden der verschiedenen Uranylsalze beschrieben, in erster Linie des Uranylnitrats und Uranylchlorids in Lsgg. in W. u. Methylalkohol und miteinander verglichen. Eigentümliche Erscheinungen werden bei Temperaturerhöhungen beobachtet, wenn die Salzlsg. auch noch einen Zusatz von Calcium- oder Aluminiumchlorid erhält. (Physikal. Ztschr. 10. 499—503. 1/8. [Mai.] JOHNS HOPKINS Univ.)

LEIMBACH.

B. König und J. Zupanec, *Eine Quecksilberdampfampe für Schulversuche.* Um das Licht, das durch glühenden u. stromleitenden Hg-Dampf im Vakuum entsteht, zu demonstrieren, empfehlen Vff. einen App. (vgl. auch Chem.-Ztg. 33. 12; C. 1909. I. 486), der auch das Prinzip der Quecksilberluftpumpe zur Darstellung bringt. Er besteht aus einer Lichtröhre A und einem Quecksilberbehälter B, die beide mit einer Eisenelektrode versehen, durch einen dickwandigen Vakuumschlauch mit-

einander verbunden und längs der Säulen eines entsprechenden Stativs auf und ab verschiebbar sind. Nach dem Füllen des App. mit Hg wird der Strom geschlossen und durch entsprechende Verschiebung von *A* u. *B* in *A* das Reißen des Quecksilberfadens und ein Vakuum erzielt, wobei zwischen den Enden von *A* ein intensives bläulichweißes Licht entsteht. — Näheres ist aus der Beschreibung und den Abbildungen des Originals zu ersehen. Der App. ist zu beziehen von PAUL HAACK, Wien IX/3. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 22, 243—45. Juli. Göding u. Brünn.) BUSCH.

H. Rebenstorff, *Versuche über Molekularanziehung mit Farbstofflösungen*. In kleine Bechergläschen gießt man zu diesem Zweck Farblsgg. und hängt Streifen von Filtrierpapier hinein. Dabei zeigt sich nicht nur ein mehr oder weniger schnelles capillares Auf- u. Über-den-Rand-Steigen der meisten Fl., sondern auch eine besondere Oberflächenanziehung zwischen Papierstoff und Farbstoff, in dem das W. weiter als die Färbung auf dem Papierstreifen vordringt. — Auch mit Mischungen der Lsgg. kann man experimentieren. Das stärker absorbierte Fuchsin z. B., sowie Methylviolett bleiben hinter Eosin, mehr noch hinter Pikrinsäure zurück. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 22, 246—47. Juli. Dresden.) BUSCH.

Richard Kempf, *Zur Demonstration der Wassersynthese* (vgl. Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 21, 35; Chem.-Ztg. 33, 413; C. 1908. I. 704; 1909. I. 1374). Während man mit Hilfe des früher beschriebenen Vorlesungsapp. neben der B. von W. und CO₂ auch die von Schwefelsäure und Salpetersäure (oder salpetriger S.) bei der Verbrennung von Leuchtgas zeigen kann, indem man das synthetisierte W. auf diese SS. prüft, läßt sich, wenn man nur die Wassersynthese in den Kreis der Betrachtung ziehen will, der Versuch dadurch einfacher gestalten, daß man die Zuglöcher des BUNSENSCHEN Zehnbrenners mittels der Metallhülsen verschließt und reinen Wasserstoff in dem App. verbrennt; in 1/2 Stde. erhält man so ca. 1/4 l krystallklares W.; auch wird das Metall des App. weniger angegriffen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 22, 247—48. Juli. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Anorganische Chemie.

W. Nernst, *Thermodynamische Behandlung einiger Eigenschaften des Wassers*.

I. Die Abweichungen des Wasserdampfes von den Gasgesetzen dürfte auf die B. und den Zerfall von Doppelmolekeln zurückzuführen sein. Eine Diskussion der bisherigen Messungen (s. nachst. Ref.) ergibt die Wärmetönung der Rk. zu 2519 cal. pro Grammmolekül (H₂O)₂. Durch einige Kunstgriffe macht der Vf. die CLAPEYRON-CLAUSIUSsche Gleichung auch für den vorliegenden komplizierteren Fall integrierbar. — Der Dissoziationsgrad des gesättigten Wasserdampfes spielt zwischen 0 und 100° nur die Rolle einer kleinen Korrekptionsgröße. In diesem Gebiet ist der Temperatureinfluß auf die Differenz zwischen den Molekularwärmen von fl. W. u. Wasserdampf sehr klein. Der Vf. berechnet folgende, die Beobachtungen sehr gut wiedergebende Formel für die *Dampfspannung des Wassers zwischen 0 und 100°* (Dampfspannung der einfachen Molekeln):

$$\log p' = \frac{-29363.9}{T} - 4.94 \log T + 23,44837 = \log p + \log \frac{1+\gamma}{2\gamma},$$

wobei *p* der Gesamtdampfdruck u. γ der *Dissoziationsgrad des Wasserdampfes* ist (bei 0° 0,99896, bei 20° 0,99730, bei 40° 0,99400, bei 60° 0,98818, bei 80° 0,97895, bei 100° 0,96550). Die *Verdampfungswärme des Wassers* ist $\lambda' = (13422 - 9,806 T)$

$(1 - \frac{v'}{v_0})$, wo sich die mit dem Index versehenen Buchstaben auf die einfachen Moleküle des Dampfes beziehen. Bei etwa 40° ist C_p für Wasserdampf = 8,19. C_p ändert sich in dem betrachteten Temperaturgebiet nur wenig. Die wirkliche Verdampfungswärme ist von λ' um die Assoziationswärme der sich bildenden Doppelmolekeln im Dampfzustande verschieden. Die Übereinstimmung der beobachteten u. der nach obiger Formel u. mit dem Wert 2519 cal. (s. o.) berechneten Werte ist erstaunlich. Sie ist eine gute Prüfung des zweiten Hauptsatzes oder der in Rechnung gesetzten Konstanten [$T_0 = 273,09$, $V_0 = 22412$ ccm, 1 g cal. = $41,89 \times 10^6$ Ergs.; mit 41,875 oder 41,88 (siehe Verh. d. Dtsch. phys. Ges. 10. 584; C. 1908. II. 1004) würde die Übereinstimmung noch besser sein]. Die *Dampfdruckkurve für Eis* wird berechnet, wobei die *Verdampfungswärme des Eises* = $11938 + 3,5 T - 0,0096 T^2$ gesetzt wird (bei 0° 12178 cal.). Messungen mit einem empfindlichen Metallmanometer bei -30° , -40° , -50° ergaben die Werte 0,291, 0,0962 und 0,0301 mm, die mit den Werten von SCHEEL u. HEUSE (S. 576) gut übereinstimmen. Deren Werte fallen bis $T = 213^\circ$ mit den von der Formel geforderten fast zusammen. Schließlich berechnet der Vf. unter Benutzung seines Wärmetheorems eine Interpolationsformel für den *Dampfdruck des Wassers bei tiefen Temperaturen*. Die „chemische Konstante“ des Wasserdampfes ergibt sich zu 3,65, während früher auf ganz anderem Wege 3,6 als Näherungswert abgeleitet war. (Verh. d. Dtsch. Physik. Ges. 11. 313–27. 15/8. [2/7.*] Berlin. Physik. chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Herbert Levy, *Thermodynamische Behandlung einiger Eigenschaften des Wassers. II*. Ist δ die beobachtete D. des Wasserdampfes, γ der Dissoziationsgrad, so stellt die Formel: $\ln \frac{\gamma^2 \delta P}{(1-\gamma^2) \cdot T} = -\frac{2519}{RT} + 0,1384$ (s. vorsteh. Ref.) die Beobachtungen sehr gut dar. Die Gleichung wird zur Berechnung der wahren *Molekularwärme des Wasserdampfes* bei konstantem Druck benutzt. Die berechneten Werte werden mit den von KNOBLAUCH u. JACOB beobachteten verglichen; die Übereinstimmung ist namentlich bei höheren Drucken und Temp. sehr gut. In Tabellen werden zusammengestellt die D.D. des Wasserdampfes bei höheren Drucken und Temp. (1–8 Atm., 100–500°), die *Dichten des gesättigten Wasserdampfes* (0–180°) und die *Molekularwärmen des Wasserdampfes*, auf das Molekül (H_2O)₂ bezogen (100–500°, 0–20 Atm.). Die berechneten Werte der Tabellen sind wohl genauer als jede einzelne Messung. (Verh. d. Dtsch. Physik. Ges. 11. 328–35. 15/8. [2/7.*].) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Nernst, *Thermodynamische Behandlung einiger Eigenschaften des Wassers. III*. Zusammenfassung der beiden vorstehend referierten Arbeiten. Die Annahme des Vfs. erklärt das Minimum der spezifischen Wärme, das Wasserdampf von nicht zu kleinem Druck zeigt, wenn man ihn bei konstantem Druck erwärmt, sowie den komplizierten Verlauf der spez. Wärme des fl. W. (Verh. d. Dtsch. Physik. Ges. 11. 336–38. 15/8. [2/7.*].) W. A. ROTH-Greifswald.

Frank F. Rupert, *Die festen Ammoniumhydrate*. Es werden die EE. einer Reihe wss. Ammoniaklsgg. bestimmt u. als Kurve in die Tafel (Fig. 37) eingetragen. *Ammoniumhydroxyd* bildet sehr kleine, farblose Krystalle, welche denen von Natrium- und Kaliumhydroxyd ähneln; die von $2NH_3 \cdot H_2O$ oder $(NH_4)_2O$, sog. Ammoniumsemihydrat oder Ammoniumoxyd sind etwas größer, durchsichtig und nadelförmig.

Lsgg. mit ca. 25–60% Ammoniak sind bei Temp. unter -60° sehr zähe, bei -100° kann die 33%ige Lösung kaum geführt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 866–68. August. [17/4.] Lawrence. Kansas Univ)

LEIMBACH.

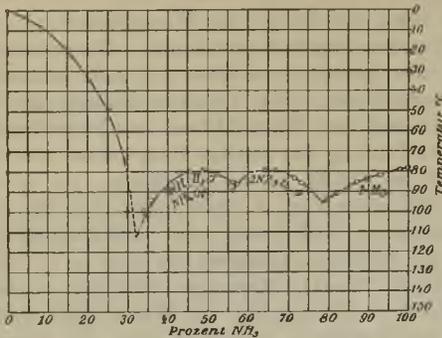


Fig. 37.

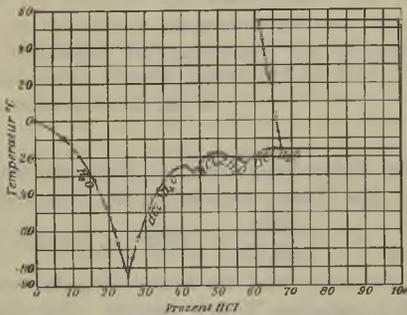


Fig. 38.

Die Dichte der Lsgg. u. ihrer Dämpfe sind bis zum Sättigungspunkte bei den Temp. $-15, 0, 20$ u. 35° , u. die Dichten des fl. u. gasförmigen Chlorwasserstoffs bei Temp. von $+51$ bis -50° bestimmt worden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 851–66. Aug. [21/4.] Lawrence. Kansas Univ.)

LEIMBACH.

H. Kamerlingh Onnes, Die Verflüssigung des Heliums. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 14. 289–308. — C. 1908. II. 1091.)

HENLE.

G. Rudorf, Die molekularen und einige anderen Konstanten der Edelgase. Die einatomigen Gase besitzen vom Standpunkte der kinetischen Theorie besonderes Interesse; daher hat der Vf. auf verschiedenen Wegen einige Konstanten dieser Gase ausgerechnet und die erhaltenen Werte miteinander verglichen. Die Berechnungen erstrecken sich auf die mittlere Molekulargeschwindigkeit, die mittlere freie Weglänge, die molekularen Dimensionen, die LOSCHMIDTSche Zahl N u. schließlich auf die Brechungsindices der verflüssigten Gase. Die Übereinstimmung zwischen den nach verschiedenen Methoden erhaltenen Werten ist wenig befriedigend, was auf die Mangelhaftigkeit der kinetischen Theorie schließen läßt.

Die D. des fl. Neon wird zu 1,24 berechnet; sein Atomvolumen ist daher 16. Aus der periodischen Kurve der Atomvolumina folgt 20,2. (Philos. Magazine [6] 17. 795–813. Juni. [Januar.] London.)

SACKUR.

Barre, *Über einige Doppelsulfate*. (Vgl. S. 502.) *Strontiumkaliumsulfat*, $\text{SrSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ (vgl. ROSE, POGG. Ann. Phys. Chem. 93. 594 [1854]). Zur Darst. des Doppelsalzes braucht man SrSO_4 nur kurze Zeit mit einer Lsg. von K_2SO_4 zu schütteln. Die in der Fl. im Gleichgewicht mit den festen Phasen Doppelsalz und SrSO_4 enthaltenen Mengen K_2SO_4 sind bei $17,5^\circ$ 1,27 Tle. in 100 Tln. Lsg., bei 50° 1,88, bei 100° 3,90. Ein anderes Doppelsalz wird also zwischen 0 u. 100° nicht gebildet. Der krystallinische Nd. des Doppelsalzes entsteht auch aus einer Lsg. von SrSO_4 u. einer solchen von K_2SO_4 ; SrSO_4 ist deshalb in K_2SO_4 -haltigem W. noch schwerer l. als in reinem. — *Strontiumammoniumsulfat*, $\text{SrSO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{SO}_4$ (vgl. ROSE, POGG. Ann. Phys. Chem. 110. 296 [1860]), weißes, krystallinisches Pulver, sehr ähnlich dem Doppelsalz $\text{SrSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$. Das Existenzgebiet dieses Doppelsalzes ist sehr wenig ausgebreitet; es ist nur in fast gesättigten Lsgg. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ beständig. Die Zahlen für $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sind: bei 50° 43,99 Tle. in 100 Tln. Lsg., bei 75° 45,40, bei 100° 45,27. — Die beiden Doppelsalze stimmen in nichts mit den Doppelsulfaten des Ca mit K u. NH_4 überein. — *Bleikaliumsulfat*, $\text{PbSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ (vgl. BECQUEREL, C. r. d. l'Acad. des sciences 63. 1 [1866]; DITTE, Ann. Chim. et Phys. [5] 14. 190 [1878]). Sein Existenzgebiet, einerseits begrenzt durch die Kurve der Löslichkeit von K_2SO_4 in W., hat als untere Grenze die Werte: bei 7° 0,56 Tle. K_2SO_4 in 100 Tln. Fl., bei 50° 1,09, bei 100° 1,69. — *Bleiammoniumsulfat*, $\text{PbSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (vgl. WÖHLER, LITTON, LIEBIGS Ann. 43. 126; DITTE, Ann. Chim. et Phys. [5] 14. 190 [1878]), wird sogar in der Kälte durch eine Lsg. zers., welche 100 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ im Liter enthält. Zus. der Lsg.: bei 20° 12,17 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in 100 Tln. Lsg., bei 50° 16,15, bei 75° 19,52, bei 100° 22,74. Auf der anderen Seite ist das Existenzgebiet begrenzt durch die Löslichkeitskurve von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. — Doppelsalze des SrSO_4 und PbSO_4 mit Na_2SO_4 hat der Vf. unter diesen Bedingungen nicht erhalten können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 292—95. [26/7.*]) BLOCH.

F. E. Weston und H. R. Ellis, *Über die Wirkung von Aluminiumpulver auf Kieselsäure und Borsäureanhydrid*. (Schluß.) Im Anschluß an ihre früheren Verss. (S. 417) prüfen Vf. eine Reihe weiterer Mischungen von Al und SiO_2 auf ihre Reaktionsfähigkeit bei Zündung mit BaO , u. Mg u. verschiedenen Temp. (Elektrochem. Ztschr. 16. 101—3. Juli.) LÖB.

Eberh. Rimbach und Alwin Schubert, *Löslichkeit einiger schwerlöslicher Salze seltener Erdmetalle*. Es wurde versucht, die Löslichkeit einiger schwerlöslicher Salze der wichtigsten seltenen Erdmetalle, des Cers, Lanthans, Praseodyms, Neodyms, Yttriums, Samariums u. Ytterbiums, nach der bekannten Methode von KOHLRAUSCH (Ztschr. f. physik. Ch. 12. 234; 44. 197; C. 1903. II. 275) aus der elektrischen Leitfähigkeit ihrer gesättigten Lsg. abzuleiten.

Bei manchen der untersuchten Salze zeigte sich, daß die Leitfähigkeit der mit einem und demselben Bodenkörper nacheinander hergestellten gesättigten Lsgg. nicht die gleiche blieb, sondern infolge hydrolytischer Einflüsse ständig abnahm. Im großen und ganzen verlief die Hydrolyse wie zu erwarten, abgesehen von der spezifischen Wrkg. des Anions, in Übereinstimmung mit der für gewöhnlich angenommenen Basizitätsreihe der betreffenden Metalle. Die Chromate und Ferrocyanide sämtlicher angewendeter Erden u. die Jodzahl des Praseodyms u. Neodyms verfielen starker Hydrolyse. Noch mehr zerfielen die Jodate der schwächeren Basen Y, Sm, Yb, während die Jodate des Lanthans und Cers wasserbeständig waren. Unbeständig zeigten sich weiter bei den meisten Erden die Tartrate und Formiate; nur wiederum beim Lanthan und Cer trat keine Hydrolyse zutage und bei den Formiaten nur dann, wenn die Temp. nicht über etwa 22° stieg. Die Oxalate waren hingegen bei allen untersuchten Erden innerhalb der Temperaturgrenzen

19–27° gegen die Einw. des W. unempfindlich, und so konnte bei diesen Körpern eine vollständige Messungsreihe durchgeführt werden. Da zur Ableitung der Konzentration einer gesättigten Salzlösung aus ihrer Leitfähigkeit noch die Kenntnis der Abhängigkeit des Leitvermögens der einzelnen Ionen von der Konzentration bis hinauf zu unendlicher Verdünnung nötig ist, wurde aus Messungen für Ce-, Pr- und Nd-Chlorid von AUFRECHT (Inaug.-Diss. Berlin 1904) und für La- und Y-Chlorid von LEY (Ztschr. f. physik. Ch. 30. 193. 257) u. aus eigenen Messungen für Sm- und Yb-Chlorid unter Benutzung der KOHLRAUSCHSchen Extrapolations-

formel $\Lambda = \Lambda_{\infty} - a/\sqrt{1000 \eta}$ der Leitfähigkeit dieser Chloride bei unendlicher Verdünnung berechnet:

$\frac{1}{2}$	CeCl ₃	LaCl ₃	PrCl ₃	NdCl ₃	SmCl ₃	YCl ₃	YbCl ₃
Λ_{∞}^{25}	147,7	142,9	147,0	146,7	147,3	135,2	156,0

für die Metallionen aber berechnet sich dann, wenn man die Beweglichkeit des Cl-Ions bei 25° = 75,6 setzt:

$\frac{1}{2}$	Ce'''	La'''	Pr'''	Nd'''	Sm'''	Y'''	Yb'''
Λ_{∞}^{25}	72,1	67,3	71,4	71,1	71,7	59,6	80,4.

Die Leitfähigkeitsmessungen zur Ermittlung der Löslichkeit in W. wurden durchgeführt mit Cerooxalat, Cerotartarat, Cerojodat, Lanthanoxalat, Lanthantartarat, Lanthanjodat, Praseodymoxalat, Neodymoxalat, Samariumoxalat, Yttriumoxalat, Ytterbiumoxalat u. sind samt dem Ergebnis der daran angeschlossenen Rechnungen in nachfolgender Tabelle wiedergegeben.

Bodenkörper	$\alpha \cdot 10^6$ der gesättigten Lösung	Sättigungsgehalt von einem Liter in		1 g Äquiv. ist gelöst in Litern ϑ	Λ_v	Λ_{∞}	Diss.-Grad $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_{\infty}} \cdot 10^4$
		mg-Äquiv.	mg				
Oxalate.							
Ce ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · 10H ₂ O	0,651	0,0045	0,41	220 200	144,8	144,8	100
La ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · 10H ₂ O	0,954	0,0068	0,62	147 000	140,0	140,0	100
Pr ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · 10H ₂ O	1,165	0,0081	0,74	123 500	144,1	144,1	100
Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · 10H ₂ O	0,765	0,0053	0,49	188 700	143,8	143,8	100
Sm ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · 10H ₂ O	0,820	0,0057	0,54	175 500	144,4	144,4	100
Y ₂ (C ₂ H ₄) ₃ · 9H ₂ O	1,741	0,0135	1,00	74 000	123,8	132,3	97
Yb ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · 10H ₂ O	4,853	0,0330	3,34	30 310	146,8	153,1	96
Tartrate.							
Ce ₂ (C ₄ H ₄ O ₆) ₃ · 4 $\frac{1}{2}$ H ₂ O	51,66	0,4143	50,01	2414	124,7	139,4	89
La ₂ (C ₄ H ₄ O ₆) ₃ · 3H ₂ O	58,55	0,4900	58,80	2088	119,5	134,6	89
Jodate.							
Ce(JO ₃) ₃ · 2H ₂ O	636,8	7,379	1636	135,6	86,1	111,8	77
2La(JO ₃) ₃ · 3H ₂ O	692,6	8,456	1871	118,3	81,7	107,0	76

Für die Jodate des Cers und Lanthans konnten die elektrischen Bestst. der Konzentration gesättigter Lsgg. noch durch titrimetrische Messungen kontrolliert und befriedigend bestätigt werden:

Gefunden in 100 ccm bei 25,0° gesättigter Lsg.

	auf chem. Wege	aus der Leitfähigkeit
Cerjojodat, Ce(JO ₃) ₃	0,1456 g	0,1636 g
Lanthanjodat, La(JO ₃) ₃	0,1681 g	0,1871 g.

Bei der geringeren Konzentration der gesättigten Lsgg. der Tartrate u. Oxalate ist zu erwarten, daß dort die Übereinstimmung zwischen wirklicher Löslichkeit u. elektrisch gefundener noch größer ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 67. 183—200. 23/7. [5/4.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) LEIMBACH.

Corrado Bongiovanni, Über die Reaktion zwischen Ferriverbindungen und Sulfoeyaniden. Vf. weist die Auffassung BRIONIS (Gaz. chim. ital. 38. II. 638; C. 1909. I. 508) in eingehender Weise zurück. (Boll. Chim. Farm. 48. 483—85. Juli. [Februar.] Modena. Chem. Lab. d. K. Univ.) HEIDUSCHKA.

Léon Kolowrat, Tabelle von Exponentialfunktionen, gültig für die Radiumemanation. Die mitgeteilten Tabellen sollen dazu dienen, Berechnungen, die bei Unterss. über Radiumemanation vorkommen, zu erleichtern. Die erste Tabelle gibt an, wieviel von einer bestimmten Emanationsmenge nach einer gewissen Zeit t noch vorhanden ist, wenn sich die Emanation spontan im geschlossenen Gefäß zersetzt. Die zweite Tabelle gestattet, für eine beliebige Zeit t die Emanationsmenge aufzufinden, die sich in dieser Zeit im geschlossenen Gefäß angesammelt hat, wenn von einer radioaktiven Substanz, die anfangs frei von Emanation war, pro Stunde eine Menge Emanation = 1 entwickelt wird. (Le Radium 6. 193—95. Juli. [20/6.] Paris. Fac. des sciences, Lab. CURIE.) BUGGE.

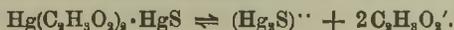
Sidney Ruß und Walter Makower, Die Ausstoßung radioaktiver Materie bei den Umwandlungen des Radiums. (Physikal. Ztschr. 10. 361—74. 1/6. — C. 1909. I. 1970.) BUGGE.

Otto Hahn und Lise Meitner, Die Ausstoßung radioaktiver Materie bei den Umwandlungen des Radiums. Bemerkung zu der Arbeit von SIDNEY RUSS und WALTER MAKOWER, (vgl. vorst. Ref.). Die Vf. kritisieren einige Stellen der erwähnten Arbeit, die den von ihnen gefundenen Resultaten nicht gerecht werden. (Physik. Ztschr. 10. 422. 15/6. [8/6.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BUGGE.

Sidney Ruß und Walter Makower, Die Ausstoßung radioaktiver Materie bei den Umwandlungen des Radiums. Erwiderung auf die Bemerkung von OTTO HAHN und LISE MEITNER (vgl. vorst. Ref.). Die Beanstandungen von HAHN u. MEITNER sind u. a. verursacht durch ein Mißverständnis bei der Übersetzung der englischen Arbeit ins Deutsche. (Physikal. Ztschr. 10. 568. 15/8. [5/7.] Manchester.) BUGGE.

D. Gernez, Langsamkeit der spontanen Umwandlung der instabilen Form gewisser dimorpher Körper bei niederen Temperaturen. (Ann. Chim. et Phys. [8] 17. 290—96. — C. 1909. I. 1795.) BUGGE.

Vincenzo Borelli, Über die Konstitution einiger Quecksilberverbindungen mit komplexen Kationen. III. Komplexsalze des Mercurisulfids. Auch beim Quecksilber steigt die Neigung zur Komplexbildung mit sinkender Elektroaffinität der Halogenionen (vgl. Gaz. chim. ital. 38. I. 361; II. 421; C. 1908. II. 288. 1987); also muß man annehmen, daß auch das HgS starke Neigung zur Komplexbildung besitzt. Die Konstitution der in der Literatur zitierten Salze ist unbekannt; es müßten nach ABEGG-BODLÄNDER Chloride, Jodide etc. von komplexen Kationen des Schemas $[\text{Hg}_m + n\text{S}_n]^{m\cdots}$ sein. Da die meisten Salze unl. sind, eignen sie sich wenig zur physikalisch-chemischen Unters. Beim Acetat liegen die Verhältnisse günstiger. Das Komplexsalz dissoziiert nach der Gleichung:



Daß das Sulfat, das Chlorid etc. schwerer l. ist, als das Acetat und das (sehr zersetzliche) Formiat, ist eine neue Ausnahme von der Regel, daß die Löslichkeit der Salze mit der Elektroaffinität ihrer Ionen steigt.

Zur Darst. leitet man einen schwachen H_2S -Strom in eine k. konz. Acetatlg. ein. Der sich anfangs bildende schwarze Nd. wird beim Durchmischen weiß und löst sich auf. Es bildet sich eine bräunliche, an dem Komplexsalz übersättigte Lsg., die, wenn man sie einige Zeit gut durchrührt, das weiße Salz von der obigen Zus. fallen läßt. Das in kleinen, weißen Plättchen kristallisierende Salz hält sich in verschlossenen Gefäßen gut, während es an der Luft basische Salze bildet. K. A. und Ä. verändern es nicht. In k. und w. W. ist es unl., h. W. zers. es. In längerer Berührung mit k. W. scheint es ein Salz von der Formel $2Hg(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3HgS$ zu bilden. Das ursprüngliche Salz $Hg(C_2H_3O_2)_2 \cdot HgS$ ist in k. und w. SS. unl., l. in Königswasser. Ammoniak verwandelt die weiße Farbe über Gelbrot langsam in Schwarz, NaOH über Gelb in Schwarz. Beim Erwärmen auf 100° werden die Krystalle gelb und dann grauschwarz.

Eine frühere Angabe, daß das Salz sich auch aus HgS u. $Hg(CH_3COO)_2$ direkt bildet, erscheint unwahrscheinlich, da die Hydrolyse in neutraler Lsg. stark stören muß. In der Tat stimmen die Analysen des so erhaltenen Salzes auf das Salz $2H_3(C_2H_3O_2)_2 \cdot HgO : HgS$ (ganz kleine, weiße Nadeln; Rkk. analog dem ersten Salz).

Die Mutterlaugen, die HgS neben Acetat enthalten, sind in der Kälte haltbar, da sie Essigsäure enthalten. Mit Chloriden erhält man den bekannten Nd. von $2HgS \cdot HgCl_2$. Mit Kaliumcyanid vollzieht sich die Rk.:



Die *Mercuriacetat* u. -sulfid enthaltenden Lösungen geben beim Konzentrieren kein Komplexsalz mehr, sondern Gemische von wechselnder Zus.; auch das mit A. abgeschiedene Komplexsalz enthält leicht basische Salze beigemischt.

Kryoskopische Messungen ergeben bei Zusatz von frisch gefällttem HgS zu einer 0,6-n. Acetatlg. eine erhebliche Verkleinerung der Gefrierpunktserniedrigung; sie ist etwa 4° für 1 Mol. HgS . Das würde der Rk.:



entsprechen. Das spezifische Leitvermögen der Acetatlg. steigt der zugesetzten HgS -Menge ungefähr proportional. Das Leitvermögen wird durch einfache plausible Annahmen über den Dissoziationsgrad, den Hydrolysegrad etc. der in der Lösung vorhandenen Salze zahlenmäßig erklärt. Das Kation dürfte die Formel $[Hg_4S]^{+++}$ haben.

Die Konzentrationsveränderungen beim Stromdurchgang werden untersucht, wobei sich an den Platinelektroden eine $Zn(NO_3)_2$ - oder eine Zinkacetatlg. befindet. Die Wanderung von HgS zur Kathode wird nachgewiesen. Im einzelnen werden die Resultate durch die B. von Ndd. an den Membranen unscharf.

Zum Schluß resümiert der Vf. die Resultate seiner drei Arbeiten über die kathodischen Quecksilberkomplexe. (Gazz. chim. ital. 39. I. 455—77. 31/5. Turin. Elektrochem. Lab. d. Polytechn.)

W. A. ROTH-Greifswald.

S. C. Lind und F. W. Bliss, *Die Geschwindigkeit der Hydrolyse eines anorganischen Salzes, des Kaliumrutheniumchlorids*. Kaliumrutheniumchlorid erleidet in wss. Lsg. eine Hydrolyse, wohl im Sinne der folgenden Gleichung:



Der Grad der Hydrolyse kann gemessen werden in der Verstärkung der elektrischen Leitfähigkeit, die von der frei gewordenen HCl herrührt. Der schließlich

erreichte Stand der Rk. stellt kein wahres Gleichgewicht dar, insofern als er durch Verdünnung, Zusatz von S. oder Wechsel der Temp. keine Veränderung erfährt. Das Prod. der Hydrolyse [wahrscheinlich $\text{Ru}(\text{OH})_2\text{Cl}$] hat einen positiven katalytischen Einfluß auf die Rk. In HCl-Lsgg. ist der Grad der Hydrolyse ungefähr proportional der Säurekonzentration. Eine mögliche Erklärung dieser Tatsache liegt darin, daß die Hydroxylionenkonzentration den Betrag der Hydrolyse bestimmt u. direkt das hydrolysierende Agens ist. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse hat in wss. Lsg. am Anfang ein Maximum, während in saurer Lsg. eine deutliche Induktionsperiode beobachtet wird, ähnlich der, wie sie GOODWIN für FeCl_3 gefunden hat. Auch hier hängt sie mit der Autokatalyse zusammen.

Der Temperaturkoeffizient zwischen 22 und 30° ist 3,27 für 0,005-mol. Lsg.; 2,96 für 0,0025, 2,63 für 0,00125 und 5,40 für 0,0025 in 0,01-n. HCl. Verdünnung erhöht gleichfalls den Grad der Hydrolyse. Der Koeffizient für die vierfache Verdünnung von 0,005—0,00125-molar ist 2,23 bei 22°, 2,17 bei 25°, 1,80 bei 30°. In 0,01-n. HCl ist er bei 25° 1,08, oder die Verdünnung hat praktisch keinen Einfluß, wenn die Säurekonzentration konstant bleibt. Wenn die Konzentration von Salz und S. um das Vierfache vermindert wird, von 0,005-molarem Salz in 0,04-n. HCl auf 0,00125-molares Salz in 0,01-n. HCl, ist bei 25° der Koeffizient 5,15. Der beschleunigende Einfluß von jedem Anwaschen in der Temp. und Verdünnung zeigt sich stärker bei der langsameren Rk. Sonnenlicht hat keinen Einfluß auf die Rk. Platin und Platinmohrelektroden haben einen positiven katalytischen Einfluß. Für Pt-Mohr beträgt er bis 50% in der OSTWALDschen Zelle. Verdopplung der Verdünnung bringt ungefähr dieselbe Beschleunigung hervor wie eine Erhöhung der Temp. um 3°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 868—85. August. [16/6.] Univ. of Michigan. Chem. Lab.)

LEIMBACH.

G. Tammann, *Über die Konstitution der Metallegierungen*. Zusammenfassender Vortrag über die neueren Ergebnisse der wissenschaftlichen Metallographie (vgl. auch TAMMANN, Ztschr. f. Elektrochem. 14. 789; C. 1909. I. 54). (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 486—89. 15/7. [24/5.*]; Physikal. Ztschr. 10. 519—24. 1/8. [9/7.] Göttingen u. Aachen. 16. Hauptversammlung d. Deutschen BUNSEN-Gesellsch. f. angew. physik. Chem.)

GROSCHUFF.

Rudolf Vogel, *Über Gold-Magnesium-Legierungen*. Zur Herst. der Legierungen schmolz Vf. zuerst Mg unter H_2 in einem Kohleschmelzrohr im elektrischen Ofen und fügte dann bei ca. 800° allmählich Au in Blech- oder Drahtstücken von höchstens 1 g zu. Die Heftigkeit der Rk. läßt bedeutend nach, sobald etwa 25 At.-% Au gel. sind. Das Thermolement, dessen Porzellanschutzhohr mit Ruß überzogen war, wurde (zur Aufnahme der Abkühlungskurven) erst, wenn alles Au gel., in die Schmelze eingetaucht. Bei mehr als 27% Mg (= ca. 75 At.-%) wurde das Porzellanschutzhohr von der Schmelze unter B. von MgSi_2 (als blaue Kryställchen auf den Schliffen sichtbar; cf. VOGEL, Ztschr. f. anorg. Ch. 61. 46; C. 1909. I. 435) angegriffen. Bei höherem Mg-Gehalt enthielten die Reguli blasenartige Hohlräume; außerdem waren sie meist mit etwas Magnesiumnitrid bedeckt. — Mg und Au bilden drei chemische Verbb.: AuMg (F. 1160°), AuMg_2 (F. 796°), AuMg_3 (F. 830°). Au (F. 1064°) bildet Mischkrystalle von 0—18 At.-% Mg, AuMg von 36—50 und 50 bis ca. 60 At.-% Mg und AuMg_2 von ca. 73—75 At.-% Mg; die Mischkrystalle von AuMg_3 zerfallen bei ca. 713° in AuMg_2 u. AuMg_3 . Eutektika: (Mischkrystall 18 At.-% Mg + Mischkrystall 36 At.-% Mg) bei 28 At.-% Mg und 833°; (Mischkrystall ca. 60 At.-% Mg + AuMg_2) bei ca. 64,7 At.-% Mg und 782°; (AuMg_2 + Mischkrystall ca. 73 At.-% Mg) bei ca. 70 At.-% Mg u. 774°; (AuMg_3 + Mg) bei 91 At.-% Mg und 576°.

Die Au-Mg-Legierungen zeigen bis 18 At.-% Mg eine gelbliche, darüber hinaus ziemlich gleichmäßig silbergraue Farbe. Zwischen 30 u. 66 At.-% sind sie spröde, von glasigem Bruch u. zeigen eine maximale Härte (5 der MOHSSchen Skala). Mit wachsendem Au-, bezw. Mg-Gehalt werden sie etwas dehnbar, während der Bruch körniger wird, u. die Härte abnimmt. Bei gewöhnlicher Temp. sind alle Au-Legierungen außer den, welche freies Mg (zwischen 75 u. 100 At.-%) enthalten, an der Luft beständig; Legierungen von 66—75 At.-% Mg beginnen beim Erhitzen von etwa 600° ab unter Aufquellen zu einer krümeligen, braunen M. zu zerfallen. Legierungen von 0—50 At.-% Mg werden nur durch Königswasser, von 50—60 At.-% schon von konz. HNO₃, Mg-reichere auch von anderen verd. SS. angegriffen.

Die Heftigkeit der Rk. bei der *Vereinigung von Gold mit Cadmium, Zink, resp. Magnesium* nimmt mit abnehmendem At.-Gew. ganz deutlich zu. Das Zustandsdiagramm des Systems Au-Mg ist zwischen 0 und 64 At.-% Mg dem des Systems Au-Zn, zwischen 75 u. 100 At.-% Mg dem des Systems Au-Cd (cf. VOGEL, Ztschr. f. anorg. Ch. 48. 319 u. 333; C. 1906. I. 1148 u. 1149) ganz analog. (Ztschr. f. anorg. Ch. 63. 169—83. 16/8. [8/5.] Göttingen. Inst. f. physik. Chem. d. Univ.)
GROSCHUFF.

Organische Chemie.

G. Ter Gazarian, *Über Beziehungen zwischen den orthobaren Dichten von Homologen*. Der Vf. kommt im Anschluß an seine früheren Verss. (Journ. de Chim. physique 6. 492; C. 1908. II. 582) auf Grund zahlreicher Beobachtungen zu dem Gesetz: Bei gleich weit von ihren kritischen Temp. entfernten Temp. besitzen die Homologen, bis auf einen Faktor, dieselbe absol. Viscosität. Wenn η und η' die absol. Viscositäten zweier Homologen sind, so gilt die Beziehung $\eta' = \eta + \beta t$. Die mitgeteilten Daten beziehen sich auf *Diisobutan, Diisopropan, Methyloisobutyrat, Äthylpropionat, Propylacetat, Hexan, Heptan, Octan*. (Journ. de Chim. physique 7. 273—83. 31/5. Genf. Physik.-chem. Lab. d. Univ.)
LÖB.

F. Schwerts, *Über die Dichte von Gemischen von Wasser mit Äthylalkohol*. Im Anschluß an die Unterss. über die D. wss. Lsgg. von Äthylenglykol und von Glycerin (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 42; C. 1909. I. 515) wurden wss. Lsgg. von *Äthylalkohol* wechselnder Konzentration hergestellt, deren D. bei verschiedenen Temp. ermittelt und daraus die Kontraktion in Prozenten des ursprünglichen Volumens berechnet. Die Kurven, welche die Kontraktion in Abhängigkeit von der Temp. zum Ausdruck bringen, zeigen zwischen 55 und 65° die gleiche Erscheinung, welche bei den Gemischen von W. mit Glykol und mit Glycerin beobachtet wurde; sie ist am ausgeprägtesten beim Glycerin, am wenigsten deutlich beim Äthylalkohol. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 261—66. 15/8. Lüttich. Inst. f. allg. Chem.)
HENLE.

Maurice Van Aerde, *Über 3,3-Dimethylallylcarbinol*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 171—79. 15/8. — C. 1909. I. 832.)
HENLE.

Fréd. Swarts, *Über die Bildungswärme einiger organischer Fluorverbindungen*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 143—54. 15/8. — C. 1909. I. 1977)
HENLE.

Fréd. Swarts, *Über Difluoräthylbromid und Tetrafluoräthylphosphorsäure*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 166—70. 15/8. — C. 1909. I. 1977.)
HENLE.

A. J. Ultée, *Beitrag zur Kenntnis der Cyanhydrine*. II. Mitteilung. *Darstellung und Eigenschaften einiger Aldehydcyanhydrine*. Nach der kürzlich (Rec.

trav. chim. Pays-Bas 28. 1; C. 1909. I. 1538) für Ketocyanyhydrine angegebenen Methode wurden die folgenden Aldehydecyanhydrine dargestellt: *Methylencyanhydrin*, $\text{CH}_3(\text{OH})\cdot\text{CN}$, $n_D^{19} = 1,41168$, $D^{19} 1,1039$. — *Äthylidencyanhydrin*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CN}$, farblose Fl., l. in W. u. organischen Lösungsmitteln außer PAe. und CS_2 , $Kp_{17} 90^\circ$, $D^{14} 0,9959$, $n_D^{14} = 1,40644$. — *Propylidencyanhydrin*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CN}$, farblose Fl., $Kp_{23} 102\text{--}103^\circ$, $D^{16} 0,969$, $n_D^{16} = 1,41745$. — *Butylidencyanhydrin*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CN}$, $Kp_{20,5} 110,5\text{--}111^\circ$, $D^{16,5} 0,9434$, $n_D^{16,5} = 1,42285$. — *Isobutylidencyanhydrin*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CN}$, $Kp_{23} 106\text{--}106,5^\circ$, $D^{16} 0,9453$, $n_D^{16} = 1,42215$. — *Önanthylidencyanhydrin*, $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_6\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CN}$, F. -10° , $Kp_{19} 143,5\text{--}144^\circ$, $D^{14,5} 0,9099$, $n_D^{14,5} = 1,43787$. — *Benzaldehydcyanhydrin*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CN}$, prismatische Krystalle, F. $21,5\text{--}22^\circ$. — Bestst. des Dissoziationsgrades ergaben, daß sich bei 25° äquimolekulare Mengen Benzaldehyd und Cyanwasserstoff zu $95,87\%$ miteinander vereinigen; für die übrigen genannten Cyanhydrine wurden Zahlen von $99,54\text{--}99,69$ ermittelt, ihre Dissoziation ist also sehr gering. — Furfurol und HCN vereinigen sich bei Ggw. eines Katalysators zu einem nicht destillierbaren Prod., welches mit Anilin reagiert unter B.

von *Furfurolocyanhydrinanilid*, $\text{O}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, Krystalle aus CCl_4 , F. 74° , ll. in Bzl., A., swl. in PAe. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 248—56. 15/8.)
HENLE.

A. J. Ultée, *Beitrag zur Kenntnis der Cyanhydrine*. III. Mitteilung. *Darstellung und Eigenschaften des Diacetoncyanhydrins und seiner Homologen*. Erwärmt man ein mit HCl-Gas gesättigtes Gemisch äquimolekularer Mengen von Aceton und Acetoncyanhydrin auf dem Wasserbade, so entsteht *Diacetoncyanhydrin*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CN}$, Nadeln aus Bzl., F. $162\text{--}163^\circ$. — Methyläthylketon und Acetoncyanhydrin vereinigen sich bei Ggw. von HCl zu *Methyläthylketon-acetoncyanhydrin*, $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CN}$, Nadeln aus Bzl., F. $116\text{--}117^\circ$. — Aus Cyclohexanon und Cyclohexanoncyanhydrin erhält man in gleicher Weise *Dicyclohexanoncyanhydrin*, $(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{OH})\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{CN})\text{C}(\text{CH}_2)_5$, Krystalle aus A., F. 194° , swl. in A. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 257—60. 15/8. Utrecht. Organchem. Univ.-Lab.)
HENLE.

Walther Löb, *Über die Aufnahme des Stickstoffs durch Alkohol unter dem Einfluß der stillen Entladung*. BERTHELOT (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 616; C. 1898. I. 778) hatte aus der Absorption des N durch A. bei der stillen Entladung auf B. eines komplizierten Amidins auf Grund von Gasanalysen geschlossen. Vf. zeigt, daß der Absorption des N eine B. von NH_3 vorangeht, und daß durch B. von Formaldehyd, Ameisensäure und Buttersäure Stoffe entstehen, die das NH_3 als *Hexamethylentetramin* und Ammoniumsalze der SS. fixieren. Ein Amidin konnte nicht gefunden werden. Die Arbeit enthält Beschreibung der Versuchsanordnung und einer Anzahl von Vers., durch welche die Werte der N-Absorption festgestellt wurden. Diese wachsen mit der Versuchsdauer u. stehen in keinem quantitativen Zusammenhang mit der Größe der Zers. des A., welche schneller verläuft, als die B. des die Absorption des N ermöglichenden Ammoniaks. (Biochem. Ztschr. 20. 136—42. 23/8. [6/7.] Berlin. Chem. Abt. d. VIRCHOW-Krankenhauses.)
LÖB.

Walther Löb, *Über die Bildung von Buttersäure aus Alkohol unter dem Einfluß der stillen Entladung*. Die bei einer Reihe von Entladungsrrk. beobachtete B. von Buttersäure läßt sich auf das intermediäre Auftreten von *Acetaldehyd* oder dessen Bildungskomponenten in der Entladung, CO u. CH_4 , zurückführen. So konnte bei allen Substanzen, die diese Prodd. vorübergehend liefern, die B. von Butter-

säure beobachtet werden. Als Ausgangsprod. eignet sich A., der zunächst nach der Gleichung: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$ zerfällt. Die weitere Umsetzung $2 \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ kann dann zur Buttersäure führen. Die Ausbeuten sind selbst bei längere Zeit durchgeführten Verss. schlecht. Außer theoretischen Darlegungen enthält die Arbeit die Beschreibung der Versuchsanordnung, der Versuche und Analysen. (Biochem. Ztschr. 20. 126 bis 135. 23/8. [6/7.] Berlin. Chem. Abt. d. VIRCHOW-Krankenhauses.) LÖB.

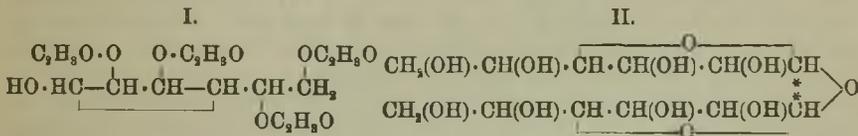
Frederic Ferraboschi, *Die Oxydation der Schleimsäure in Gegenwart von Eisen*. FENTON und JONES (Journ. Chem. Soc. London 77. 76; C. 1900. I. 326) fanden, daß Schleimsäure u. Zuckersäure bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Ggw. von Eisen Prodd. liefern, die mit FeCl_3 und NaOH tief rotviolett gefärbt werden und mit Phenylhydrazin Ndd. geben. Bei der Oxydation der Schleimsäure entstehen nun mindestens zwei Prodd., da eine krystallisierte S. der Zus. einer Dioxydschleimsäure isoliert werden konnte, die die Rk. mit FeCl_3 nicht gibt. Die beiden mit Phenylhydrazin erhaltenen Derivate sind zwei isomere Dihydrzone, die sich wahrscheinlich nur durch die Konfiguration unterscheiden. Da das aus Schleimsäure erhaltene Dihydrzon bei einer Zus. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_4$ sich Basen gegenüber wie eine zweibasische S. verhält, so dürfte es ein Lacton des Dihydrzons der α, α' -Dioxydschleimsäure sein; als möglicherweise noch in Betracht kommendes Pyrazolonderivat könnte das Dihydrzon nur eine einbasische S. sein. — Zur Oxydation der Schleimsäure kocht man diese mit viel W. und löst in der Lsg. für je 10 g S. 0,05 bis 2 Mol. H_2O_2 , wobei man jedesmal wartet, bis die auftretende Braunfärbung wieder verschwindet. In dieser Lsg. erzeugt Phenylhydrazinacetat einen orange Nd., der nach 40 Stdn. gesammelt wird und aus seiner Lsg. in h., wss. Na_2CO_3 durch HCl wieder gefällt wird; *Dihydrzon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_4$, gelbe Nadeln aus einem Gemisch von A. und Toluol, F. 256° (Zers.) bei schnellem Erhitzen, ll. in Bzl., Toluol, Pyridin, wl. in A., Ä., Chlf., swl. in W.; zweibasische S.; beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lsg. entsteht ein Ester, orange Nadeln aus A., F. 158° (bei schnellem Erhitzen). — *Dioxydschleimsäure* isoliert man, indem man die Lsg. der Oxydationsprodd. bei 60–80° zum Sirup konz., diesen mit A. auszieht, die alkoh. Lsg. mit Ä. versetzt und das Filtrat über H_2SO_4 im Vakuum eindunstet; oder indem man die Lsg. der Oxydationsprodd. mit Bleiacetat fällt, die Pb-Salze in äth. Suspension mit H_2S zers. und das Filtrat eindunstet; $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_{10}$, Krystalle, F. 205–207°, l. in W., A., Aceton, wl. in Ä.; sehr unbeständig, so daß sie nicht umkrystallisiert werden konnte; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. und FEHLINGSche Lsg. in der Kälte; mit FeCl_3 entsteht keine Färbung. — Bei dem eben erwähnten Extrahieren der Oxydationsprodd. mit A. entsteht *saurer Schleimsäureäthylester*, F. 175–181° (vgl. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem Ges. 24. 2142). — Das aus Zuckersäure erhaltene *Dihydrzon* ist eine orangegelbe, mikrokrystallinische Substanz, F. 242–244° (Zers.), die einen Ester, orange Nadeln, F. 164–165°, liefert. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1248–53. Juli. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

G. Bertrand und F. Ducháček, *Über die Einwirkung des Bacillus bulgaricus auf verschiedene Zuckerarten*. (Biochem. Ztschr. 20. 100–13. 23/8. [30/6.] Paris. Lab. für biolog. Chemie an der Sorbonne, Inst. PASTEUR. — C. 1909. II. 117.) BUSCH.

Emil Fischer und Konrad Delbrück, *Synthese der Disaccharide vom Typus der Trehalose*. Schüttelt man eine äth. Lsg. von β -Acetobromglucose mit Silbercarbonat und fügt allmählich W. zu, so wird der größte Teil des Br durch OH ersetzt, und es entsteht eine *Tetraacetylglucose* (I). Sie zeigt in bezug auf Multi-

rotation ganz das Verhalten des Traubenzuckers oder der Tetramethylglucose (PURDIE, IRVINE, Journ. Chem. Soc. London 85. 1049; C. 1904. II. 891) und ist verschieden von den früher als Tetraacetylglucose beschriebenen Prodd. Daneben spielt sich eine zweite Rk. ab, bei welcher das Halogen durch O ersetzt wird; sie führt nach $2C_4H_{10}O_6Br + H_2O = C_8H_{18}O_{10} + 2HBr$ zum *Octacetylderivat eines Zuckers* $C_{12}H_{24}O_{11}$. Die Vff. haben dieses in zwei Formen, krystallisiert u. amorph, isoliert. Die krystallisierte Form halten sie für ein einheitliches Individuum, die amorphe für ein Gemisch von Isomeren. Beide Acetylkörper lassen sich leicht verseifen zu Disacchariden. Das aus der krystallisierten Acetylverb. gewonnene Präparat halten sie für einheitlich; es reduziert FEHLINGSche Lsg. gar nicht, wird aber durch Erwärmen mit verd. SS. leicht in d-Glucose verwandelt, gleicht also der Trehalose, unterscheidet sich aber scharf von ihr durch das Drehungsvermögen. Die Vff. nennen es daher vorläufig *Isotrehalose* (II.). Da die beiden in der Formel mit Sternchen bezeichneten C-Atome asymmetrisch sind, so läßt die Theorie drei verschiedene stereoisomere Formen voraussehen, die sich alle von der d-Glucose ableiten. Behält man die bei den isomeren Acetohalogenglucosen üblichen Zeichen α u. β bei, so würden die drei Disaccharide die Zeichen $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$ u. $\beta\beta$ erhalten. Welches Zeichen der Isotrehalose zugehört, ist noch nicht festzustellen. — Bei der Verseifung des amorphen Octacetylderivats entsteht ebenfalls ein Disaccharid, welches die Vff. für ein Gemisch halten. Es hat ein viel geringeres Drehungsvermögen wie die Isotrehalose. — Für Formel II. spricht auch eine zweite Bildungsweise der Octacetylverb. Sie entstehen auch aus Tetraacetylglucose in Chlf.-Lsg. und P_2O_5 .

Durch diese Rkk. ist der Synthese von Polysacchariden ein neuer Weg eröffnet; sie dürften nicht nur auf die Verwandten der Acetobromglucose, sondern auch auf die entsprechenden Derivate der Maltose und des Milchzuckers zu übertragen sein. Die Acetylkörper lassen sich wegen ihrer geringen Löslichkeit in W. leicht isolieren, und die Umwandlung in die Zucker geht recht glatt von statten.



Experimentelles. *Tetraacetyl-d-glucose*, $C_{14}H_{20}O_{10}$ (Mol.-Gew. 348,15) (I.); aus 20 g völlig trockener Acetobromglucose (aus absol. Ä. krystallisiert), 100 g absol. Ä., 10 g trockenem Ag_2CO_3 und 0,30 ccm W., bis sich keine CO_2 mehr entwickelt; man läßt 1 Stde. in Eis stehen. Die Mutterlauge hinterläßt einen dicken, fast farblosen, in k. W. wl. Sirup, der FEHLINGSche Lsg. stark reduziert und vermutlich die stereoisomere Tetraacetylglucose in großer Menge, auch etwas Octacetylisotrehalose enthält. Aus der M. erhält man bei der Digestion mit 500 ccm h. absol. Ä. nach der Aufarbeitung die Tetraacetylglucose; Krystalle; F. 117° (korr. 118°); zers. sich bei stärkerem Erhitzen unter Abspaltung von Essigsäure und Braunfärbung; swl. in k., reichlich l. in h. W., wobei sie sich rasch in die isomere Form umlagert; ll. in h. A.; nach längerem Stehen findet auch in dieser Lsg. Umlagerung statt; l. in 90 Volumteilen Ä.; l. in Bzl. zu $1\frac{1}{2}$ —2%; sl. in verd. NaOH unter Gelbfärbung, reduziert dann FEHLINGSche Lsg. stark und zeigt ebenso großes molekulares Reduktionsvermögen wie Glucose; $[\alpha]_D^{25} =$ von $+2,19^\circ$ (nach 10 Min.) bis $+82,7^\circ$ nach 38 Stdn.; die Enddrehung in was. Lsg. tritt nach 15 Stdn. ein u. ist geringer als in alkoh. Lsg. — *Octacetylisotrehalose*, $C_{26}H_{38}O_{16}$ (Mol.-Gew. 678,29); feine, biegsame Nadelchen (aus A.), F. 178° (korr. 181°); unl. in h. W., recht ll. in h. A.;

zll. in Bzl., wl. in Ä., swl. in PAe.; $[\alpha]_D^{23}$ in Benzollsg. (0,1000 g gel. zu 4,5064 g) = -17,2°. — *Amorphe Octacetylverb.*; weiße Flocken; erweicht bei 80° und ist bei 115° geschm., zers. sich gegen 240°; swl. in h. W., zll. in k. A., Bzl. und Ä. — *Isotrehalose*, $C_{18}H_{32}O_{11}$ (II., 342,17); aus 1 g kryst. Octacetylverb. bei 24-stündigem Schütteln mit 4 g $Ba(OH)_2$, gel. in 60 ccm W.; farbloses, amorphes, hygroscopisches Pulver (aus wenig Methylalkohol + viel Ä.); all. in W., ll. in Methylalkohol, swl. in A., unl. in Ä.; $[\alpha]_D^{23}$ in wss. Lsg. (0,1097 g gel. zu 4,1456 g) = -39,4°. — *Disaccharid aus der amorphen Acetylverb.*; eine wss. Lsg. von 9,68% Gehalt drehte bei 22° und Na-Licht 0,13° nach links. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 2776—85. 24/7. [14/7.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

N. Castoro, *Über die Färbung der Teilchen von kolloidaler Stärke und von vollkommen löslicher Stärke mit Jodjodkalium*. Vf. fand bei Unterss. mit *Erbsen-* und *Kartoffelstärke* die Resultate von MAQUENNE und ROUX (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**, 542; C. **1908**, I. 1534), sowie von GATIN-GRUZEWSKA (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**, 540; C. **1908**, I. 1534) hinsichtlich Amylopectin und Amylose bestätigt. Die zur Trennung dieser Bestandteile von der genannten Forscherin angegebene Methode läßt sich u. Mk. verfolgen. Die Amylose besteht aus einem durch die Dialysatormembran diffundierenden und einem nicht diffundierbaren kolloidalen Anteil. Die verschiedenen Färbungen mit Jodjodkalium hängen nach Vf. ebenfalls von der Struktur der Lsgg. ab, d. h. von der Größe ihrer Teilchen, und zwar sind die der Pseudolsgg. größer als die der vollkommenen Stärkelsgg. Die verschiedenen Färbungen der kolloidalen und der vollkommen l. Stärke mit Jodjodkalium entsprechen ganz den von ZIGMONDY beobachteten Verhältnissen bei kolloidalen Goldlsgg. (Gazz. chim. ital. **39**, I. 603—7. 13/7. [1/2.]) ROTH-Cöthen.

Eugène Fouard, *Die Lösung der kolloidalen Stärke unter der Wirkung von Alkali*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **148**, 562; C. **1909**, I. 1987.) Die unter Einw. von verschiedenen Mengen KOH, von NH_3 u. Pyridin entstandenen Derivate der Stärke werden aus der wss. Lsg. mit absol. A. ausgefällt. Die durch Best. des Alkaligehaltes ermittelten Adsorptionsverhältnisse werden tabellarisch u. graphisch wiedergegeben. Die Adsorption zeigt sich abhängig von der absoluten Menge des vorhandenen Alkalis, von der Stärke der Base u. vom physikalischen Zustand der reagierenden Stoffe. Vollständig gel. Stärke adsorbiert eine größere Alkalimenge als eine kolloidale Pseudolsg. Bei der Zugabe des Alkalis zur Stärkelsg. ändert sich die bestehende elektrolytische Leitfähigkeit nicht. Es erfolgt demnach keine Salzbildung, die auf Absättigung saurer Funktionen des Stärkemoleküls beruht. Die beobachtete Umänderung der spezifischen Drehung beruht auf einer intramolekularen Verwandlung des Stärkemoleküls. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**, 828 bis 834. 5/8. Paris. Inst. PASTEUR, Biol.-chem. Abteil.) GUGGENHEIM.

Pierre Bruylants, *Beitrag zur Kenntnis der cyclischen Trimethylenverbindungen vom Typus $\overline{CH_2 \cdot CH_2} \cdot CH \cdot R$* . (Rec. trav. chim. Pays-Bas **28**, 180—239. 15/8. — C. **1909**, I. 1859.) HENLE.

Pierre Bruylants, *Darstellung von Trimethylenchlorobromid und von Trimethylenbromid*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **28**, 240—47. 15/8. — C. **1909**, I. 1860.) HENLE.

G. Schultz, *Über einige Bestandteile des Steinkohlenteers. I. Äthylbenzol*. (Mit A. Sander.) *Dinitroäthylbenzol* hat Kp_{10} 163°, Kp_{760} 195,5° (vgl. WEISSWELLER, Monatshefte f. Chemie **21**, 39; C. **1900**, I. 602). Durch Reduktion mit Schwefel-

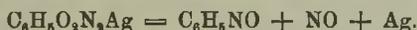
ammonium geht es über in *2,4-Nitroamino-1-äthylbenzol*, $C_8H_{10}O_2N_2 = C_6H_5(C_2H_5)(NO_2)(NH_2)$; lange, orangegelbe Prismen (aus Lg.), F. 43–44°; sl. in A., leicht diazotierbar. Gibt mit Essigsäureanhydrid in Eg. die *Acetylverb.* $C_{10}H_{12}O_2N_2$; gelbbraune Krystalle (aus Lg.), F. 100–101°, sl. in A. und Bzl. — Zur Darst. von *Trinitroäthylbenzol* läßt man in ein mit Eis gekühltes Gemenge von 40 g HNO_3 (1,52) und 105 cem rauchender H_2SO_4 (25% SO_3) unter kräftigem Rühren 10 g Äthylbenzol tropfen, rührt noch 1 Stde. bei dieser Temp. und beendigt die Rk. durch langsames Erwärmen auf dem Wasserbad. Fast farblose Nadeln (aus A.), F. 37°; etwas l. in W., gibt mit Alkalilauge Rotfärbung. Mit Schwefelammonium erhält man *symm. Dinitroaminoäthylbenzol*, $C_8H_9O_4N_2$, citronengelbe Prismen (aus Lg.), F. 110°; wl. in HCl, diazotierbar.

Trinitroäthylbenzol gibt mit Aminen und aromatischen KW-stoffen gefärbte Additionsverbindungen. Die *Anilinverb.*, $C_8H_7O_8N_3 \cdot C_6H_7N$, entsteht aus molekularen Mengen der Komponenten in A.; hellrote Prismen, F. 45°, in geschlossenem Gefäß haltbar. — *p-Toluidinverb.*, blutrote Nadeln (aus A.), F. 25°. — *o-Toluidinverb.*, blutrote Prismen (aus A.), F. 35°. — *Monomethylanilinverb.*, $C_8H_7O_8N_3 \cdot C_7H_9N$, rote Prismen (aus Aceton), F. 44°. — *m-Xylidinverb.*, $C_8H_7O_8N_3 \cdot C_8H_{11}N$, glänzende, rote Prismen (aus A.), F. 52°. — *Benzidinverb.*, $C_8H_7O_8N_3 \cdot C_{12}H_{13}N_2$, schwarze Prismen (aus A.), F. 73°. — *o-Tolidinverb.*, $C_8H_7O_8N_3 \cdot C_{14}H_{15}N_2$, schwarzviolette Prismen (aus A.), F. 85°. — α -*Naphthylaminverb.*, $C_8H_7O_8N_3 \cdot C_{10}H_9N$, weinrote Blättchen (aus A.), F. 72–73°. — β -*Naphthylaminverb.*, purpurrote, metallglänzende Nadeln (aus A.), F. 61–63°. — *Naphthalinverb.*, $C_8H_7O_8N_3 \cdot C_{10}H_8$, gelbliche Prismen (aus A.), F. 58°; gibt an der Luft leicht Naphthalin ab. Bei 80° entweicht alles Naphthalin. — *Trinitrotoluol* und *p-Toluidin* krystallisieren aus A. zum größten Teil unverbunden aus; aus Bzl. erhält man dagegen die *Verb.* $C_7H_5O_8N_3 \cdot C_7H_9N$ in langen, roten Nadeln, F. 69–70°; zers. sich an der Luft bald unter Entfärbung, in geschlossenem Gefäß längere Zeit haltbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2633–36. 24/7. [29/6.] München. Chem.-techn. Lab. d. Techn. Hochschule.)

HÖHN.

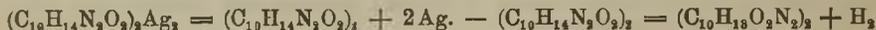
Fréd. Swarts, *Über die Bildungswärme des Anilins und einiger seiner Derivate.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 155–65. 15/8. — C. 1909. I. 1989.) HENLE.

A. Angeli, V. Castellana und B. Ferrero, *Über die Zersetzung einiger Silbersalze.* (Forts. von ANGELI und MARCHETTI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 695; C. 1908. II. 587.) Das aus dem entsprechenden Na-Salz bereitete Ag-Salz des *Nitrosophenylhydroxylamins* bräunt sich unter Abscheidung von metallischem Silber und B. von *Nitrosobenzol* unter Entw. von NO:

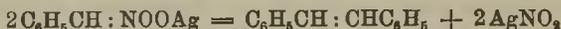


Sekundär entsteht, wenn man das feuchte Salz unter eine Glocke über Hg stellt, Stickstoff, indem nach BAMBERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 512) das sich bildende Diazobenzolnitrat, $C_6H_5NO + 2NO = C_6H_5N_2NO_2$, zers. Die nach BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 1587) bereitete *Menthonbisnitrosylsäure* liefert, mit NaOH neutralisiert, mit $AgNO_3$ ein Ag-Salz, das sich unter NO-Entw. und Silberabscheidung schwärzt und *Bisnitrosomenthon*, $(C_{10}H_{17}ONO)_2$, ergibt. Das Ag-Salz des *Pernitrosocamphers*, bereitet aus der Lsg. von 2,3 g Na in etwa 30 cem A., 19,6 g Pernitrosocampher und einer konz. wss. Lsg. von 17 g $AgNO_3$ in Ggw. von etwas Ä. unter Kühlung, gelber Nd., schwärzt sich in feuchtem Zustande bei gewöhnlicher Temp. unter B. der *Verb.* $(C_{10}H_{15}O_2N_2)_2$, große Prismen (aus Bzl.), F. 168° unter Zers., wl. in Ä. und A. Das durch Erhitzen dieser Verb., 6 g, in der genügenden Menge Bzl. mit 0,7 g Na in 30 cem absol. A. bereitete Na-Salz der Zus. $(C_{10}H_{14}O_2N_2)_2Na_2$, gelbe M.; leitet sich ohne Zweifel von einer isomeren

Form ab. Liefert in alkoh. Lsg. mit C_2H_5J den entsprechenden *Diäthylester*, $(C_{10}H_{14}O_2N_2)(C_2H_5)_2$, farblose Krystalle (aus PAe.), F. gegen 140° unter Zers.; mit CO_2 liefert das Na-Salz farblose Krystalle, F. 132° unter Zers., mit verd. H_2SO_4 ähnliche, wohl reinere Krystalle (aus Bzl.) der Zus. $C_{20}H_{30}O_2N_2$, bei 142° sich zers., deren B. der Gleichung: $(C_{10}H_{14}O_2N_2)_2 = C_{20}H_{30}O_2N_2 + HNO_2$ entspricht. Diese schwach basische Verb., l. in verd. H_2SO_4 , bildet in alkoh. Lsg. ein *Pikrat*, $C_{33}H_{35}O_{16}N_9$ (2 Mol. Pikrinsäure auf 1 Mol. Base), F. 147° . — Das Ag-Salz des *Pernitrosodicamphers* liefert, in W. suspendiert bei Ggw. von \bar{A} , wohl im Verlaufe folgender Rkk.:



eine Verb. $C_{30}H_{30}O_4N_4$, Krystalle, F. 153° . — Bei *Isonitrosocampher* und *Isopernitrosobromcampher* ließen sich analoge Beobachtungen nicht machen. Dagegen zers. sich das Ag-Salz des *Isophenylnitromethans*, $C_6H_5CH:NOOAg$, analog in met. Ag und die von J. SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 3537; C. **1901**. II. 1309) beschriebenen isomeren α - und β -*Dinitrodiphenyläthane*, $C_6H_5CH(NO_2)CH(NO_2)C_6H_5$. Daneben bildet sich sekundär nach dem Schema:



Stilben. Aus der alkoh. Lsg. des β -*Dinitrodiphenyläthans* wurde durch Einw. von Natriumäthylat und darauf folgendes Ansäuern, vielleicht nach dem Schema:



eine Verb. $C_{14}H_{10}O_3N$, farblose Nadeln (aus A.), F. gegen 125° , beständig gegen $KMnO_4$, erhalten, deren Natur noch aufzuklären ist. — Wegen der theoretischen Betrachtungen bezüglich der studierten Rkk. und der Konstitution der Nitronsäuren sei auf das Original verwiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. II. 38—46. 18/7. Florenz. K. Inst. für höhere Studien.) ROTH-Cöthen.

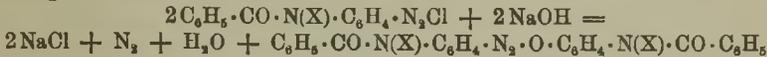
V. H. Veley, *Über die Geschwindigkeit der Entwicklung von Gasen aus homogenen Flüssigkeiten*. Es war früher (Philos. Magazine [6] **8**. 271; C. **1903**. II. 539) gezeigt worden, daß die bei Gasentw. oft zu beobachtende anfängliche Verzögerung entweder auf die B. von Zwischenprodd. oder auf Übersättigung zurückzuführen ist; der letztere Grund liegt nur dann allein vor, wenn die Zeiten für die Entw. des Einheitsvolumens oder die in der Zeiteinheit entwickelten Volumina gleichmäßig abnehmen. Bei neueren Unterss. auf diesem Gebiet scheint nun der Einfluß der Übersättigung beträchtlich überschätzt worden zu sein. — Die früher als dimolekulare Rk. erlangte Zers. der *Ameisensäure* durch H_2SO_4 hat neuerdings LAMPLOUGH (Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**. 591; C. **1909**. I. 736) für monomolekular erklärt; das letztere Resultat ist aber nur ein scheinbares, weil bei der großen Verdünnung, mit welcher LAMPLOUGH gearbeitet hat, die dimolekulare Rk. sich der monomolekularen Form nähert.

Die Zers. der *Diazoniumsalze* durch W. (unter Mitwirkung von J. C. Cain) (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2513; C. **1905**. II. 617) gilt allgemein für monomolekular; doch bestehen Differenzen bezüglich der sogenannten Induktionsperiode und der Wrkg. eines Säurezusatzes. Berechnungen des Übersättigungsfaktors des N, bezogen auf W., nach den Verss. von CAIN, sowie von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 2517; C. **1900**. II. 952) ergeben einen Wert von ca. 8, so daß der Wert bei weitem nicht so groß ist, wie LAMPLOUGH annimmt. Der nach $k_{t_1}/k_t = (T_1/T)^m$ berechnete Temperaturkoeffizient der Zers. der Diazoniumsalze aus Anilin und o- und p-Toluidin ist für alle drei Salze 40. — Die durch HCl bewirkte anfängliche Hemmung der N-Entw. aus Benzoldiazoniumchlorid kann in

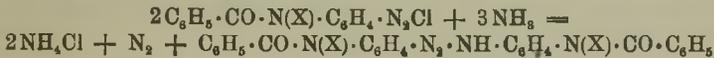
zwei Phasen aufgelöst werden: eine Anfangsphase mit einem gewissen Stickstoffdefizit und eine Übergangsphase, in welcher das Defizit nur noch halb so groß ist. (Chem. News 99. 174—75. 8/4. 183—85. 16/4. [2/3.*] Vortrag in der FARADAY Soc.)

FRANZ.

Gilbert T. Morgan und Mary Alcock, *Die Farbe und Konstitution von Diazoniumsalzen*. Teil I. Die große Beständigkeit der Benzoyl-p-aminobenzoldiazoniumsalze könnte vermuten lassen, daß vielleicht durch eine Verschiebung des Wasserstoffs der Benzoylaminogruppe zur Diazoniumgruppe: $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl \rightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot N : C_6H_4 : N_2 \cdot HCl$ eine besonders stabile Molekel gebildet wird; da aber die N-Alkylderivate derselben im wesentlichen dieselben Eigenschaften besitzen, muß eine solche Umlagerung für ausgeschlossen gelten, so daß die Beständigkeit dieser Verbb. nur auf die Einführung des schweren Substituenten zurückgeführt werden kann. Mit NaOH reagieren diese Diazoniumsalze nach der Gleichung:



unter B. von Diazoxyden; dagegen entstehen bei Einw. von NH_3 nach:



Diazoamine, nur wenn $X = H$ ist, entsteht auch bei dieser Rk. zum Teil Diazoxyd.

Experimentelles. *Unsymm. Benzoylmethyl-p-phenylendiamin*, $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, aus 12 g Methyl-p-nitroanilin bei 1-stdg. Erhitzen mit 750 ccm W., 6 ccm konz. HCl und 15 g Eisenfeile u. schnellem Filtrieren der noch h., mit Na_2CO_3 alkal. gemachten Lsg., farblose Nadeln aus PAe., F. 153—154°, swl. in PAe. — *Unsymm. Benzoyläthyl-p-phenylendiamin*, $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, analog dargestellt, farblose Nadeln aus PAe., F. 117°; sehr empfindlich gegen W., besonders in Ggw. von Alkalien. — *Benzoyl-p-phenylendiaminchlorhydrat*, $C_{13}H_{12}ON_2 \cdot HCl$, aus der freien Base beim Einleiten von HCl in die w. Lsg. derselben in Bzl. oder Toluol, unl. in Ä., ll. in A., W. — Nach dem Diazotieren mit Amylnitrit in Eg. fällt Ä. *Benzoyl-p-aminobenzoldiazoniumchlorid*, $C_{13}H_{10}ON_3Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl$, farblose Krystalle, zers. sich bei ca. 139°, all. in W., A., das beim Kochen mit W. in Stickstoff und Benzoyl-p-aminophenol, F. 206°, zerfällt. Das Acetat, $C_{15}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot O_2C \cdot CH_3$, entsteht beim Diazotieren der freien Base in Eg. mit Amylnitrit u. wird durch Ä. in farblosen Krystallen gefällt, die an der Luft gelb und schließlich braun werden. Perchlorat, $C_{15}H_{10}O_4N_3Cl = C_{13}H_{10}ON_3 \cdot ClO_4$, aus dem Chlorid und $KClO_4$ in w. wss. Lsg., farblose Nadeln, färbt sich gelb, explodiert beim Erhitzen oder durch Schlag. Cyanid, $C_{14}H_{10}ON_4 = C_{13}H_{10}ON_3 \cdot CN$, orange Nd. aus dem Chlorid und KCN, kuppelt nicht mit alkal. β -Naphthol. Das Chromat, Ferricyanid, Platino-cyanid sind gelbe, kristallinische, wl. Salze; das Wolframat u. Molybdat sind sehr unbeständig. — Auf Zusatz von wss. NaOH zur wss. Lsg. des Diazoniumchlorids tritt Gelbfärbung und hierauf allmähliche Abscheidung eines braunen Nd. unter N-Entw. ein; das kolloidale *Diazoxyd*, $C_{26}H_{20}O_2N_4$, wird mit NaCl koaguliert; es ist ll. in A. und zers. sich bei ca. 162°. Wss. NH_3 erzeugt unter ähnlichen Bedingungen einen gelblichbraunen Nd., der nach der Analyse ein Gemisch von Diazoxyd und Diazoamin, $C_8H_{21}O_2N_5$, ist; zers. sich bei ca. 135°. Reines *Dibenzoyl-4,4'-diaminodiazaminobenzol*, $C_{26}H_{21}O_2N_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, entsteht aus Benzoyl-p-phenylendiamin in A. u. seinem Diazoniumchlorid in W. auf Zusatz von Natriumacetat, orangebrauner Nd., zers. sich bei 186°; zers. sich schnell in Berührung mit seiner Mutterlauge.

Die meisten *Benzoylmethyl-p-aminobenzoldiazoniumsalze* sind nicht im festen Zustande zu erhalten. Molybdat, $C_{14}H_{12}ON_3 \cdot H_3(MoO_4)_3$, weißer Nd. — *Benzoylmethyl-p-aminobenzolazo- β -naphthol*, $C_{24}H_{16}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, dunkelrote Krystalle mit grünem Glanz aus A., F. 152°, ll. in A., unl. in W. — *Dibenzoyldimethyl-4,4'-diaminodiazaminobenzol*, $C_{28}H_{20}O_2N_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus Benzoylmethyl-p-aminobenzoldiazoniumchlorid in W. und NH_3 oder unsyam. Benzoylmethyl-p-phenylendiamin in A. und Natriumacetat, gelbliche, feste Substanz, zers. sich bei 146°, ll. in A. — *Diazooxyd*, $C_{26}H_{20}O_2N_4$, orangebraune Substanz aus Benzoylmethyl-p-aminobenzoldiazoniumchlorid in W. und $NaOH$, zers. sich bei ca. 145°, l. in A. — Die *Benzoyläthyl-p-aminobenzoldiazoniumsalze* sind den Methylverb. sehr ähnlich. Molybdat, $C_{15}H_{14}ON_3 \cdot H_3(MoO_4)_3$, weißer Nd. — *Benzoyläthyl-p-aminobenzolazo- β -naphthol*, $C_{28}H_{21}O_2N_3$, rote Krystalle aus Eg., F. 174—175°, l. in A., Essigester; die Lsg. in H_2SO_4 ist tief purpur gefärbt. — *Dibenzoyldiäthyl-4,4'-diaminodiazaminobenzol*, $C_{30}H_{20}O_2N_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, zers. sich bei ca. 104°. — *Diazooxyd*, $C_{30}H_{28}O_2N_4$, zers. sich bei ca. 90°, l. in A., Ä., Bzl. Diese Diazooxyde und -amine kuppeln mit β -Naphthol erst nach der Behandlung mit Mineralsäuren. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1319—29. Juli. London, South Kensington. Royal College of Science.)

FRANZ.

John Theodore Hewitt und William Thomas, *Die Farbe und Konstitution von Azokörpern*. Teil III. Nach den bisherigen Erfahrungen (vgl. hierzu HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2435; C. 1908. II. 689) war zu erwarten, daß das in neutralen Lsgg. gelbe *Aminobenzolazophenol* in Ggw. mittlerer Mengen Mineralsäure Lsgg. von der Art saurer Methylorangelsgg., in Ggw. konz. Mineralsäure aber Lsgg. ähnlich denen des Benzolazophenols liefern würde. In Übereinstimmung hiermit sind die mineral-sauren Lsgg. des Aminobenzolazophenols u. seiner O- u. N-Methyl-derivate rot; sie enthalten dann die einsäurigen Salze $CIN(R)_2 \cdot C_6H_4 : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OR$, die durch überschüssige konz. S. in die zweisäurigen $CIN(R)_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : O(R)Cl$ übergehen. Sobald aber der Aminostickstoff quartär geworden ist, kann der ihn tragende Benzolkern nicht mehr chinoid werden, womit erklärt ist, daß die neutrale Lsg. des p-Oxy- oder p-Methoxybenzolazodimethylaniliniodmethylats bei Zusatz von SS. nicht mehr rot, wohl aber bei genügender Menge konz. S. orange wird. Der Typus der Absorption ist für die beiden Gruppen : $O : C_6H_4 : N$ und : $NH : C_6H_4 : N$ annähernd derselbe; doch ist die Schwingungszahl für die Gruppe C : N kleiner als für C : O.

Experimentelles. *p-Acetylaminobenzolazophenol*, $C_{14}H_{13}O_2N_3$, aus diazotiertem p-Aminoacetanilid und Phenol in Ggw. von Na_2CO_3 , rötlichbraune Tafeln aus verd. A., F. 198° (unkorr.), liefert bei der Hydrolyse durch 2—3-stdg. Kochen mit 20 Tln. 20%ig. HCl *p-Aminobenzolazophenol*, $C_{12}H_{11}ON_3$, Krystalle, F. ca. 185°, das sich in neutralen Fl. mit gelber Farbe löst, die durch verd. HCl in Fuchsinrot, durch konz. HCl in Orange umgewandelt wird; Dichlorhydrat, $C_{12}H_{11}ON_3 \cdot 2HCl$, dunkelroter Nd. aus der Lsg. der Base in Bzl. durch trockenen HCl fällt. — *p-Dimethylaminobenzolazophenol*, $C_{14}H_{15}ON_3$, aus diazotiertem p-Aminophenol beim Kuppeln mit Dimethylanilin in essigsaurer Lsg., rote Blättchen aus A., F. 203 bis 204° (Zers.); beim Eindunsten der roten Lsg. der Base in verd. HCl bleibt das dunkelgefärbte Chlorhydrat $C_{14}H_{15}ON_3 \cdot HCl$ zurück. — *p-Dimethylaminobenzolazophenylacetat*, $C_{16}H_{17}O_2N_3$, aus vorstehendem Phenol bei 3½-stdg. Kochen mit 1 Tl. Natriumacetat u. 4 Tln. Essigsäureanhydrid, braune Tafeln aus A., F. 137° (unkorr.). — *p-Dimethylaminobenzolazophenoljodmethylat*, $C_{12}H_{11}ON_3J$, aus p-Dimethylaminobenzolazophenol bei 4-stdg. Erhitzen mit 1 Tl. Methylsulfat auf 100° u. Zusatz von KJ zur h. filtrierten Lsg. des Prod., schwarze Schuppen aus A., deren gelbe Lsg.

durch verd. SS. nicht verändert wird, aber bei B. des zweisäurigen Oxoniumsalzes orange wird. — *p*-Methoxybenzozodimethylanilin, $C_{10}H_7ON_3$, aus diazotiertem *p*-Anisidin beim Kuppeln mit Dimethylanilin in essigsaurer Lsg., orange Prismen aus Pyridin oder braune Tafeln aus A., F. 161° (unkorr.); die neutralen gelben Lsgg. werden durch verd. SS. violettrot, durch konz. SS. orange gefärbt. — *p*-Methoxybenzozodimethylanilinjodmethylat, $C_{10}H_7ON_3J$, liefert eine gelbe, wss. Lsg., die durch verd. SS. nicht verändert, aber durch konz. HCl orange gefärbt wird. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1292–98. Juli. East London College.)

FRANZ.

George Jerusalem, *Die morphotropischen Beziehungen zwischen den Derivaten der Pikrinsäure*. Die Diskussion der krystallographischen Konstanten zahlreicher Salze der *Pikrinsäure* und *Styphninsäure* mit primären, sekundären, tertiären und quaternären Aminen ergibt, daß die Krystallformen dieser Salze dem Gesetz von BARLOW u. POPE unterliegen (vgl. hierzu Proc. Royal Soc. London 80. Serie A. 557; C. 1908. II. 2010.) Die Molvolumina dieser Salze sind innerhalb der Grenzen von $\pm 4\%$ der Summe der Valenzen in den Molekeln direkt proportional, ein weiterer Beweis dafür, daß jedes Atom in der Molekel einen Teil des Gesamtvolumens einnimmt, der seiner Fundamentalvalenz direkt proportional ist. — *Ammoniumpikrat*, rhombisch, $a : b : c = 1,8914 : 1 : 1,3871$, D. 1,719. — *Pikrinsäure*, rhombisch, $a : b : c = 1,0305 : 1 : 1,0434$, D. 1,767. — *Styphninsäure*, hexagonal, $a : c = 1 : 1,3890$, D. 1,829. — *Monomethylaminpikrat*, rhombische ($a : b : c = 2,3361 : 1 : 1,1529$), strohgelbe Krystalle aus Essigester, F. 215° , D. 1,687. — *Dimethylaminpikrat*, rhombische ($a : b : c = 1,9222 : 1 : 0,90049$), gelbe Krystalle aus A., F. 158 bis 159° , D. 1,538. — *Äthylaminpikrat*, monokline ($a : b : c = 2,2768 : 1 : 1,5350$; $\beta = 92^\circ 27' 20''$), gelbe Krystalle aus Essigester, F. 170, D. 1,608. — *Triäthylaminpikrat*, (C_2H_5)₃N·C₆H₃O₇N₃, rhombische ($a : b : c = 2,9752 : 1 : 1,5751$), gelbe Krystalle aus A., F. 173° , sll. in Essigester, Aceton, wl. in k. W., D. 1,383. — *Tetraäthylammoniumpikrat*, (C_2H_5)₄N·O·C₆H₃(NO₂)₃, monokline ($a : b : c = 2,9909 : 1 : 1,6075$; $\beta = 92^\circ 55' 20''$), orange Krystalle aus Essigester, F. 254° , D. 1,393. — *Anilinpikrat*, monokline ($a : b : c = 3,7120 : 1 : 2,1048$; $\beta = 92^\circ 47' 50''$), dunkelgrüne Krystalle aus A. oder rote aus W., D. 1,558. — *Benzylaminpikrat*, C₇H₉N·C₆H₃O₇N₃, trikline Krystalle aus Essigester, F. 195–199°, D. 1,536. — *o-Toluidin-pikrat*, C₇H₉N·C₆H₃O₇N₃, monokline Krystalle aus A., F. $212-215^\circ$ (Zers.), fast unl. in W., D. 1,539. — *m-Toluidin-pikrat*, C₇H₉N·C₆H₃O₇N₃, monokline Krystalle aus A., zersetzt sich oberhalb 180° , D. 1,491. — *Naphthalin-pikrat*, C₁₀H₃·C₆H₃O₇N₃, D. 1,530.

Monomethylaminstyphnat, CH₃N·C₆H₃O₈N₃, monokline ($a : b : c = 0,5232 : 1 : 0,3716$; $\beta = 103^\circ 4' 10''$) Krystalle aus A., F. 191° , sll. in Aceton, zl. in W., A., wl. in Essigester, D. 1,692. — *Dimethylaminstyphnat*, C₂H₇N·C₆H₃O₈N₃, monokline ($a : b : c = 1,5897 : 1 : 1,2606$; $\beta = 68^\circ 5' 10''$) Krystalle aus A., F. 208° , wl. in W., l. in A., ll. in Aceton, Essigester, D. 1,575. — *Trimethylaminstyphnat*, C₃H₉N·C₆H₃O₈N₃, rhombische ($a : b : c = 2,9160 : 1 : 1,3494$) Krystalle aus Aceton, zers. sich oberhalb 200° , fast unl. in Essigester, wl. in A., l. in Aceton, D. 1,506. — *Monoäthylaminstyphnat*, C₂H₇N·C₆H₃O₈N₃, trikline Krystalle aus A., F. 138° , D. 1,612. — *Triäthylaminstyphnat*, C₆H₁₅N·C₆H₃O₈N₃, Krystalle aus Aceton, F. 170° , D. 1,452. — *Tetraäthylammoniumstyphnat*, (C_2H_5)₄N·O·C₆H₃O₇N₃, gelbe Nadeln aus Aceton, explodiert bei ca. 210° . (Journ. Chem. Soc. London 95. 1275–91. Juli. Cambridge. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

O. de Vries, *Homobrenzcatechin und seine Methyläther*. Es wurden Homobrenzcatechin (3,4-Dioxytoluol), C₆H₃(CH₃)¹(OH)₂^{3,4}, Kreosol (3-Methoxy-4-oxytoluol), C₆H₃(CH₃)¹(OCH₃)³(OH)⁴, Isokreosol (3-Oxy-4-methoxytoluol), C₆H₃(CH₃)¹(OH)³(OCH₃)⁴,

und Homoveratrol (3,4-Dimethoxytoluol), $C_8H_8(CH_3)(OCH_3)_2$ ^{3,4}, dargestellt und die physikalischen Konstanten dieser Verbb. ermittelt. — *Homobrenzcatechin* wurde erhalten durch Behandlung von käuflichem Kreosol mit Eg.-HBr; es krystallisiert aus Bzl. + Lg. in weißen Blättchen vom F. 65°, ist ll. in W. und den meisten organischen Lösungsmitteln, wl. in PAc., und hat D.^{78,6} 1,1287, $n_D^{73,6} = 1,5425$. — *Kreosol* krystallisiert bei starker Abkühlung in farblosen Prismen, hat F. 5,5°, $Kp_{22,5} 113,5^\circ$, D.²⁵ 1,0919, $n_D^{25} = 1,5353$ und ist wl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln; sein Pikrat, $C_8H_{10}O_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$, bildet orangegelbe Nadeln (aus A.) vom F. 112°. — *Isokreosol* wurde aus m-Nitro-p-kresol, $C_8H_8(CH_3)(NO_2)(OH)$ ⁴, in bekannter Weise bereitet; es bildet weiße Blättchen vom F. 35,5° und hat D.^{36,5} 1,0742, $n_D^{36,5} = 1,5269$. Sein Pikrat, $C_8H_{10}O_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$, krystallisiert aus A. in orangefarbenen Blättchen vom F. 87,5°. — *Homoveratrol* (aus Kreosol und Methylsulfat) krystallisiert aus Ä. in farblosen Prismen, hat F. 21°, $Kp_{22} 116-117^\circ$, D.²⁶ 1,0509, $n_D^{25} = 1,5257$ und ist unl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln. *m-Nitro-p-kresol*, Krystalle aus A. vom F. 32,5°, hat $Kp_{7,5} 114,5^\circ$, $Kp_{22} 125^\circ$, D.^{36,5} 1,2399, $n_D^{36,5} = 1,5763$, und ist wl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln; *m-Nitro-p-kresolmethyläther*, $C_8H_8(CH_3)(NO_2)(OCH_3)$ ⁴, erstarrt bei starker Abkühlung zu blaßgelben Krystallen vom F. 8,5° und hat $Kp_{15} 159^\circ$, D.²⁴ 1,2025, $n_D^{25} = 1,5536$. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 276—97. 15/8. Leiden. Organ.-chem. Univ.-Lab.)

HENLE.

C. Willgerodt, Darstellung von Säuren und Säureamiden durch Einwirkung von Schwefelammonium auf fettaromatische Ketone. Der Vf. zeigte früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2469; 21. 535; C. 87. 1309; 88. 402), daß fettaromatische Ketone mit gelbem Schwefelammonium bei hoher Temp. in SS. und Säureamide mit gleicher Zahl an C Atomen übergehen. 1887 wies PAUL E. FEIST nach, daß α -Naphthylmethylketon mit gelbem Schwefelammonium bei 210—230° in α -Naphthylacetamid übergeht, und ALBERT HEYER stellte aus α -Naphthyläthylketon das α -Naphthylpropionamid, $C_{12}H_{15}ON$, Nadelchen (aus h. W.), F. 140°, aus α -Naphthyl-n-propylketon das α -Naphthyl-n-butyramid, $C_{14}H_{15}ON$, vom F. 160°, dar. 1888 erhielt MORITZ OEHMIGEN aus *as-Methyl-m-xyllylketon* das *as-m-Xyllylacetamid*, $C_{10}H_{15}ON = C_6H_5(CH_2)_2 \cdot ^{1,3}(CH_2CONH_2)$ ⁴; feine, weiße Nadelchen (aus h. W.), F. 183°; sublimiert in weißen, fluorescierenden Blättchen; ll. in A., Ä., Chlf. u. Bzl., wl. in PAc. — 1889 erhielt LUDWIG LANG aus *Cymylmethylketon* bei 270—300° das *Cymylacetamid*, weiße, sich verflüchtende Nadeln (aus h. W.), F. 123°; ll. in A., Ä., CS₂ und Chlf., wl. in k. W.; *Cymylessigsäure*, $C_{12}H_{15}O_2$; weiße Nadelchen (aus A. + W.), F. 70°. — GEORG NASS erhielt aus *Pseudocumylmethylketon*, $C_6H_5(CH_2)_3$ ^{1,3,4}. $(CO \cdot CH_3)$ ⁶, bei 260—280° das *Pseudocumylacetamid*, $C_{11}H_{15}ON$; Blättchen (aus h. W.), F. 174°; ll. in A., Ä. und Chlf.; sublimiert unzersetzt; *Pseudocumylessigsäure*, $C_{11}H_{14}O_2$; sublimiert in Nadeln, F. 118°; l. in h. W., A. und Bzl. Aus *Mesitylmethylketon*, $C_6H_2(CH_2)_3$ ^{1,3,5} $(COCH_3)$ ⁶, erhielt NASS bei 260—280° *Mesitylacetamid*, $C_{11}H_{15}ON$; kleine, weiße Blättchen (aus h. W.), F. 208°; ll. in A., Ä., Bzl. u. Chlf. *Mesitylessigsäure*, $C_{11}H_{14}O_2$; sublimiert in dünnen Nadeln; Krystalle (aus h. W. oder A.), F. 164°.

1890 stellte LUDWIG BORNHÄUSER folgende Körper so dar: das *as-m-Xyllyl-n-butyramid*, $C_{12}H_{17}ON$; weiße, seidenglänzende Nadeln (aus h. W.), F. 123—124°; unzers. sublimierbar. *As-m-Xyllyl-n-buttersäure*, $C_{12}H_{15}O_2 = C_6H_5(CH_2)_3 \cdot ^{1,3}(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)$ ⁴; weiße, seidenglänzende Nadelchen, F. 70°; fast unl. in k. W. — *As-m-Xyllylpropionamid*; weiße, seidenglänzende Prismen oder Nadeln, F. 107°. *As-m-Xyllylpropionsäure* (*o,p-Dimethylhydrozimtsäure*); Nadeln, F. 105°. — Ag- $C_{11}H_{15}O_2$; weißes Pulver, bräunt sich am Licht. — *As-m-Xyllylisobuttersäureamid*; aus 4 g *m-Xyllylisopropylketon*, 12 ccm gelbem Schwefelammonium mit 1 g Schwefel bei 250° nach 5—6 Stdn. entsteht ein rotbraunes Öl, zum größten Teil einen KW-stoff dar-

stellend; bei 3—4-stünd. Erhitzen auf 235—240° entsteht das Amid; weiße Nadeln, F. 120°. *As-m-Xylylisobuttersäure*; weiße, seidenglänzende Nadeln, F. 70°. — *p-Xylyl-n-buttersäureamid*, $C_{13}H_{17}ON$; weiße, seidenglänzende Nadeln, F. 125°; l. in h. Wasser. — *p-Xylyl-n-buttersäure*, $C_{13}H_{15}O_2 = C_6H_5^{1,4}(CH_2)_3(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)^2$; weiße Nadeln, F. 70°; fast unl. in k. W. — 1890 erhielt GEORG RAPS aus *as-o-Cymylmethylketon* bei 250° *as-o-Cymylacetamid*, $C_{13}H_{17}ON$; weiße Nadelchen (aus h. W.), F. 112°. *As-o-Cymylessigsäure*, $C_8H_8(CH_3)^1(C_5H_7)^1(CH_2CO_2H)^2$; hellgelbes Öl. — $Ba \cdot C_8H_8O_4 + H_2O$; weiße, blätterige Masse; sll. in W. — 1891 erhielt HERMANN TERSTEGEN β -Naphthyllessigsäure aus β -Naphthylglyoxylessäure oder aus β -Naphthylxyessigsäure u. HJ, am besten jedoch aus β -Naphthylmethylketon (2 g) mit 12 g gelbem Schwefelammonium und S bei 220—225° nach 5 Stdn.; das Amid bildet durchsichtige, nach dem Trocknen silberglänzende Blättchen, F. 200°; ll. in A., l. in h. W.; die freie Säure, $C_{13}H_{10}O_2$, bildet kleine, weiße, silberglänzende Blättchen (aus W.), F. 142°. — Aus β -Naphthyläthylketon erhielt er bei 250—260° β -Naphthylpropionamid, weiße, silberglänzende Blättchen (aus h. W.), F. 168°. β -Naphthylpropionsäure, $C_{13}H_{10}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; durchsichtige Blättchen und Nadelchen (aus W.), F. 124°. — $Ag \cdot C_{10}H_{11}O_2$; weiß; unl. in Wasser. — 1891 erhielt RUDOLF WEHR aus *p-Tolylmethylketon* bei 250° das *p-Tolylacetamid*, weiße, perlmutterglänzende Blättchen aus konz. Lsg., lange Nadeln aus verd. Lsgg., F. 185°; *p-Tolylessigsäure*, farblose, glänzende Nadeln (aus h. W.), F. 91—92°.

1892 führte ERNST WIELAND Halogenarylalkylketone nach dieser Methode in SS. und Säureamide über; er erhitzte das Reaktionsgemisch 6 Stdn. lang auf 250 bis 270° und erhielt aus *2-Bromtolyl-5-methylketon* das *2-Bromtolyl-5-acetamid*, weißes, körnig-kristallinisches Pulver (aus W.), F. 168°. *2-Bromtolyl-5-essigsäure*, $C_8H_8(CH_3)^1Br^2(CH_2CO_2H)^2$; derbe, weiße Nadeln, F. 81°. — $Ba \cdot C_{10}H_{13}O_4Br_2$; weiße Nadeln. — *4-Bromtolyl-3-methylketon* lieferte *4-Bromtolyl-3-acetamid*, atlasglänzende, lange Nadeln (aus W.), F. 152°. *4-Bromtolyl-3-essigsäure*; kleine Nadeln (aus W.), F. 82°. — Ba -Salz; zu Wärzchen zusammengelagerte Nadelchen; sll. in W. — *2-Chlortolyl-5-methylketon* lieferte *2-Chlortolyl-5-acetamid*, gelbliches, körnig-kristallinisches Pulver (aus W.), F. 162°. *2-Chlortolyl-5-essigsäure*, $C_8H_8(CH_3)^1Cl^1(CH_2CO_2H)^2$; Nadeln (aus h. W.), F. 83°. — *4-Chlortolyl-3-methylketon* lieferte *4-Chlortolyl-3-acetamid*, atlasglänzende, brüchige Nadeln (aus h. W.), F. 141°. *4-Chlortolyl-3-essigsäure*; feine, weiße Nadeln (aus h. W.), F. 85°; ll. in A., Ä. und Bzl. — 1896 stellte HERMANN HAEFELIN fest, daß die Überführung des *as-m-Xylylheptadecylketons* und des *p-Tolylpentadecylketons* in die *as-m-Xylylsteearinsäure*, bzw. *p-Tolylpalmitinsäure* mittels gelbem Schwefelammonium nicht gelingt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 183—91. 2/8. [29/3.] Freiburg i. B.)

BLOCH.

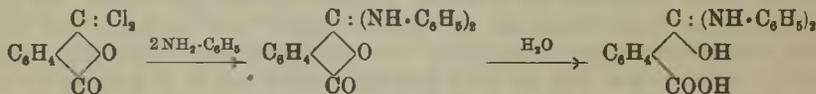
C. Willgerodt und Franz Hubert Merk, *Darstellung von Säuren und Säureamiden aus Phenylalkylketonen durch Behandlung mit gelbem Schwefelammonium*. Die Vff. suchten, bei dieser Rk. (vgl. auch vorstehendes Ref.) die günstigsten Bedingungen für den Verlauf und die Grenzen festzustellen. Es zeigte sich, daß das Reaktionsgemisch unterhalb 180° nur geringe Veränderungen erleidet, daß man die besten Ausbeuten bei 5—6-stdg. Erhitzen auf 200—220° erhält, und daß oberhalb dieser Temp. Verharzen der Ketone eintritt. Auf 2 g Keton sind 10 g gelbes Schwefelammonium anzuwenden. Die geeignetste Lsg. erhält man, wenn man H_2S in konz. wss. NH_3 bis zur Sättigung einleitet und in 10 g dieser Fl. 1 g S löst. Mehr S führt zur Spaltung des Ketons, ohne Zusatz von S entstehen neben SS. und Säureamiden Thiophene und KW-stoffe. — Erhitzt man z. B. 3 g *Acetophenon*, 3 cem W. und 5 g festes, farbloses Schwefelammonium auf 210°, so erhält man Phenylacetamid, Phenylelessigsäure, Äthylbenzol, *2,4-Diphenylthiophen*, $C_{18}H_{13}S$, glänzende Tafeln (F. 124°), leichter l. in A. u. Aceton als das auch u. in größerer

Menge entstehende *2,5-Diphenylthiophen*, glänzende Blätter, F. 150,5°. Aus Acetophenon, Na_2S , S und H_2O bei 220° entsteht wenig Phenylessigsäure u. Benzoesäure. Die Verss. bestätigen die Erklärung der Rk. von WILLGERODT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 534; C. 88. 402), wonach die Ketone sich zunächst zu Aldehyden umlagern, die durch $\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ zu SS. oxydiert werden.

Aus 2 g Acetophenon u. 10 g Schwefelammonium bei 200–220° entstehen nach 4 Stdn. 49,6% Phenylacetamid (mit Ä. aus der alkal. Fl. extrahierbar) vom F. 155° und 13,5% Phenylessigsäure (mit Ä. aus der angesäuerten Fl. extrahierbar) vom F. 76°. — Aus Phenyläthylketon entstanden bei 210° nach 5 Stdn. 41% Phenylpropionsäureamid, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}$; weiße Nadeln (aus W.); ll. in A. und Ä., und 95% β -Phenylpropionsäure, $\text{C}_9\text{H}_9 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$; farblose Nadeln (aus W.), F. 48,5°. — $\text{Ba} \cdot \text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4$; Blätter. — Aus Phenyl-*n*-propylketon bei 200° entstehen 32% γ -Phenylbuttersäureamid, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}$, weiße Blätter (aus h. W.), F. 84,5°; ll. in A. und Ä., und 5–6% γ -Phenylbuttersäure; flache, farblose Blätter (aus viel W.), F. 49°; ll. in A. und Ä. — Aus Phenylisopropylketon entstehen bei einer Temp. nicht über 200° 16% Phenylisobutyramid, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}$, silberweiße Nadeln (aus W.), F. 108°, ll. in A., Ä. und h. W., und 3% Phenylisobuttersäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$; Blättchen (aus verd. A.), F. 37,5°; ll. in A., Ä. und h. W. — $\text{Ba} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$; Blättchen, ll. in W. — Aus Phenylisobutylketon entstehen bei 190–200° nach 1 Tag 14–15% Phenylisovalerylamid, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ON}$, glänzende, gelblich schimmernde Blättchen (aus h. W.), F. 118°, ll. in A. und Ä., und 2% (bei 180° Temp. 6%) Phenylisovaleriansäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$; kleine, flache Blättchen (aus verd. A.), F. 67,5°. — $\text{Ba} \cdot \text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4$; farblose Blättchen, sl. in W. — $\text{Ag} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3$; unl., weißes Pulver, färbt sich am Licht rasch dunkel. — Aus Phenylhexylketon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}_3$, bei 180–190° nach 8 Stdn. entstand nicht das erwartete Phenylheptansäureamid, sondern Önanthensäureamid (Heptansäureamid), $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ON}$, vom F. 95°. — Aus Phenylpentadecylketon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{31}$, entstanden bei 170–180° Benzamid, Benzoesäure und eine S. vom F. 44–45°, vermutlich unreine Palmitinsäure, sowie viele Harze.

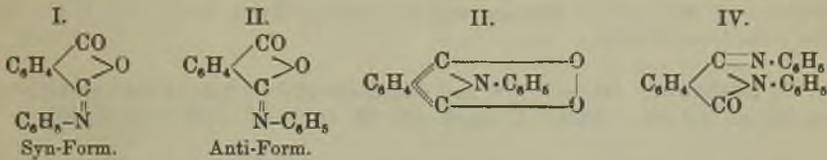
Die Darst. von Phenylcarbonsäuren aus fettaromatischen Ketonen mit Hilfe der WILLGERODT'schen Rk. ist demnach begrenzt. Steigende Kohlenstoffatomzahl in den Alkylen bedingt sinkende Ausbeute an Säureamiden und SS. u. führt schließlich zur Spaltung der Ketone u. zum gänzlichen Versagen der Rk. Phenylheptansäure und Phenylhexadecansäure konnten von den Vff. auf diesem Wege nicht mehr dargestellt werden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 192–200. 2/8. [29/3.] Freiburg i. B.)
BLOCH.

Mitsuru Kuhara und Shigeru Komatsu, Über isomere Phthalanile und einige verwandte Verbindungen. Während KUHARA und FUKUI (Amer. Chem. Journ. 26. 456; C. 1901. II. 1346) aus Phthalylchlorid und Anilin das α -Phthalanil erhielten, konnten Vff. bei der Wiederholung der Verss. jener dieses nicht erhalten. In der im experimentellen Teil beschriebenen Weise erhielten sie vielmehr aus den Komponenten ein Gemisch von drei Substanzen: Phthalanilid, norm. Phthalanil und α -Dianilinophthalsäure, welch letztere sich nach Ansicht der Vff. nach dem Schema:



bildet. Aus der gleichzeitigen B. dieser drei Verbb. schließen Vff., daß das Phthalylchlorid bei einer bestimmten, niedrigen Temp. als ein Gemisch der symmetr. und unsymmetrischen Form existiert. — Weiter haben Vff. die Verss. von VAN DEE MEULEN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 15. 286; C. 97. I. 237), der aus Phenylphthal-

amidsäure + Acetylchlorid das sogenannte *Phthalylphenylisoidimid* erhielt, wiederholt und sind dabei zu anderen Resultaten wie jener gekommen. Sie erhielten hierbei ein Gemisch von zwei mit dem Phthalanil isomeren Substanzen, die aber weder mit dem *a*-Phthalanil von KUHARA und FUKUI, noch mit dem Phthalylphenylisoidimid von VAN DER MEULEN identisch waren; die eine halten sie für ein *a*-Phthalanil, von dem zwei stereoisomere Formen, I. u. II., möglich sind. Entspricht diese Verb. der einen Formel, so kommt vielleicht dem *a*-Phthalanil von KUHARA und FUKUI (l. c.) oder dem Phthalylphenylisoidimid von VAN DER MEULEN, deren Existenz noch nicht sicher ist, die andere Formel zu. Das andere von den Vf. erhaltene, goldgelbe Prod. hat wahrscheinlich die Struktur III.; beim Erhitzen am Platindraht explodiert es ähnlich wie das Phthalsäuresuperoxyd; auch die farbige Natur ist vielleicht auf die *o*-chinoide Form seiner Konstitution zurückzuführen; beim Erhitzen in essigsaurer Lsg. im Rohr auf 120° verwandelt es sich in norm. Phthalanil unter teilweiser Zers. in Anilin und Phthalsäure.



Experimenteller Teil (vgl. auch den theoretischen Teil). *a*-Dianilinophthalsäure; B. aus 1 Mol. Phthalylchlorid + 4 Mol. Anilin in 95%ig. A. bei -10° neben Phthalanilid und Phthalanil; u. Mk. Aggregate von rhombischen Krystallen, aus A., F. 175—176°; unl. in W., Ä., Chlf., Bzl., wl. in A.; zers. sich leicht beim Behandeln mit h. A., Essigsäure oder Alkali oder beim Erhitzen auf 100° in Anilin und norm. Phthalanil; beim Erhitzen mit HCl wird es in Anilin, norm. Phthalanil und Phthalsäure gespalten. Unter Einw. von wasserentziehenden Mitteln wie PCl₅, Acetylchlorid, P₂O₅ etc. gibt es das schon von VON GERICHTEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 420) erhaltene Dianil (IV). Es verhält sich wie eine zweibasische Säure. — Ba·C₁₀H₁₀O₈N₂: schwachgelbliche Krystalle. Ag₂C₁₀H₁₀O₈N₂: weiße Krystalle. — *Phthalid*anil (IV.), B. ebenso wie aus *a*-Dianilinophthalsäure, auch aus dem Phthalanilid in Chlf.-Lsg. + PCl₅ etc. neben dem norm. Phthalanil; das Dianil bildet gelbliche Platten, F. 143°; l. in Ä., A., Bzl., Chlf., unl. in Lg. u. W. — *β*,*a*-Phthalanil (I. oder II.), B. aus Phenylphthalamidsäure + Acetylchlorid und möglichst schnelles Verdampfen der äth. Lsg. des gelblichen Reaktionsprod.; feine, farblose Nadeln, F. 83—84°; ll. in Ä., A., Aceton; verwandelt sich in äth. Lsg. oder beim schwachen Erwärmen sehr leicht in das norm. Phthalanil. — Wurde das ursprüngliche gelbliche Reaktionsprod. von Phenylphthalamidsäure u. Acetylchlorid in alkoh. Lsg. erhitzt, der A. abdestilliert und der Rückstand in Ä. gelöst, so krystallisierte beim Eindampfen zuerst das norm. Phthalanil aus, darauf die Verb. C₁₄H₉NO₂ (III?), goldgelbe, rhombische Prismen, F. 125—126°, ll. in A., Ä. (Memoirs of the Coll. of Science and Engineering. Kyoto Imp. Univ. 1. 391—405.)

BUSCH.

Shigeru Komatsu, Über Salze von Phthalamidsäure, Phthalanilsäure und Succinanilsäure mit Aminen. Während TINGLE u. LOVELACE (Amer. Chem. Journ. 38. 644; C. 1908. I. 360) bei der Einw. von Anilin auf Phthalanilsäure nur Phthalanil erhalten konnte, gelang es Vf., durch Mischen der Phthalanilsäure mit Aminen in absol. A. und Stehenlassen der Mischung während einiger Tage die Aminalsalze darzustellen. Während das früher von SOHON (Amer. Chem. Journ. 20. 275; C. 98. I. 1105) erhaltene benztoluidosulfosaure Toluidin gegen sd. W. beständig ist, sind die Aminalsalze der Phthalanilsäure, die eine schwächere S. ist als jene, unbeständig

und zers. sich beim Erhitzen in alkoh. oder was. Lsg. oder bei Behandlung mit S. oder Alkali in Phthalanil und Amin. In analoger Weise wurden Aminsalze der Phthalamid- u. Succinilsäure erhalten, die auch dasselbe Verhalten zeigten.

Phthalanilsaures Anilin, $C_6H_5NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH, NH_2 \cdot C_6H_5$; weiße, hexagonale Krystalle, F. 124—125°, l. in A., unl. in Ä., Chlf. — *Phthalanilsaures Methylamin*, $C_6H_5NHCO \cdot C_6H_4 \cdot COOH, NH_2 \cdot CH_3$; farblose Nadeln, F. 115°, l. in W., A., unl. in Ä. — *Phthalanilsaures β -Naphthylamin*, $C_6H_5NHCO \cdot C_6H_4 \cdot COOH, NH_2 \cdot C_{10}H_7$; weiße Krystalle, F. 170—173°, l. in A., unl. in Ä. — *Phthalanilsaures Benzylamin*, $C_6H_5 \cdot NHCO \cdot C_6H_4 \cdot COOH, NH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; farblose Nadeln, F. 138—159° (wohl Druckfehler; der Referent); l. in A., unl. in Ä. oder Bzl. — *Phthalamidsaures Methylamin*, $NH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH, NH_2 \cdot CH_3$; farblose Nadeln, F. 146—148°; l. in A., W., unl. in Ä. — *Phthalamidsaures Anilin*, $NH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH, NH_2 \cdot C_6H_5$, F. 185—187°, l. in A., unl. in Ä. — *Succinilsaures Methylamin*, $C_6H_5NHCO \cdot C_6H_4 \cdot COOH, NH_2 \cdot CH_3$; farblose Nadeln, F. 115—120°; l. in W., A., unl. in Ä., Bzl. (Memoirs of the Coll. of Science and Engineering, Kyoto Imp. Univ. 1, 431—36. Mai 1909. [Juni 1908].) BUSCH.

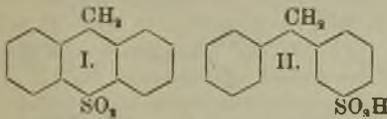
F. Rochussen, *Ätherische Öle und ihre Bestandteile*. Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiete. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1670—81. 20/8. [22/5.]) BUSCH.

Frederick B. Power und **Harold Rogerson**, *Chemische Untersuchung von Jalape*. Die wichtigsten Resultate der ausgeführten Unterss. sind folgende: Es hat sich gezeigt, daß das Jalapenharz eine viel kompliziertere Zus. hat, als man bisher annahm, und daß keins der erhaltenen amorphen Prodd. die Eigenschaften einer einheitlichen Substanz hat. Gleichzeitig wurde eine Anzahl von charakterisierbaren Stoffen erhalten, deren B. aber, soweit sie sich von den amorphen Substanzen ableiten, nicht durch eine einfache chemische Gleichung ausgedrückt werden kann.

Experimenteller Teil. I. Der Petroleum-(Kp. 40—60°) Extrakt des Harzes (1,9%) enthielt Palmitin- und Stearinsäure im freien Zustand. Nach der Hydrolyse wurden noch erhalten: Buttersäure, höher flüchtigere SS. und ein Gemisch von ungesättigten SS., das hauptsächlich aus Linolsäure zu bestehen schien. Ferner konnten im Phytosterin F. 134—135°, $[\alpha]_D = -32,4^\circ$, Cetylalkohol und eine Verb. $C_{18}H_{36}O$ F. 56—57°, die ähnliche Farbenrk. gab wie Phytosterin, isoliert werden. II. Der äth. Extrakt des Harzes (9,7%) enthielt einen neuen Alkohol, $C_{21}H_{42}O_4(OH)_2$, *Ipurganol*, farblose Nadeln, F. 222—225° $[\alpha]_D = -44,9^\circ$ in Pyridinlg., der ähnliche Farbenrk. wie Phytosterin erzeugte. *Diacetylipurganol*, $C_{21}H_{42}O_4(CH_3CO)_2$, bildet farblose Blättchen, F. 166—167°, $[\alpha]_D = -36^\circ$ in Pyridinlg. — Nach der Behandlung des äth. Extraktes mit Alkali u. verd. H_2SO_4 ergaben sich ferner Phytosterin, Cetylalkohol, flüchtige SS. und eine amorphe Substanz. III. Der Chloroformextrakt des Harzes (24,1%) enthielt β -Methylaesculetin, $C_9H_6(CH_3)_2O_4$. Nach der Behandlung mit Alkali und verd. H_2SO_4 ergaben sich ferner Ameisen-, Butter-, d-Methyläthyllessig-, Convolvulinolsäure, $C_{15}H_{30}O_8$, und augenscheinlich eine homologe S. der letzteren, außerdem noch Glucose. IV. Der Essigätherextrakt des Harzes (22%) ergab nach der Behandlung mit verd. alkoh. H_2SO_4 dieselben SS. wie bei III. V. Der alkoh. Extrakt des Harzes (38,8%) wurde nach der Behandlung mit Tierkohle als nahezu weißes Pulver erhalten, F. 150—160°, $[\alpha]_D = -37,1^\circ$. Nach dem Schmelzen mit KOH konnten Ameisen-, Essig-, Butter-, Baldrian-, höhere flüchtige SS., Azelain- und Sebacinäure nachgewiesen werden. — Bei Einw. von Baryt ergab sich außer Ameisen-, Butter-, d-Methyläthyllessigsäure, $C_6H_{10}O_8$, F. 174—176°, $[\alpha]_D +17,55^\circ$ eine Menge eines in W. ll. amorphen Produktes. Durch aufeinanderfolgende Extraktion mit Ä., Chlf., Essigäther und A. ließ sich dieser Substanz eine große Zahl von SS. und Zucker entziehen. Der alkoh. Extrakt davon enthielt

auch Convolvulinol- und *Ipurolsäure* (vgl. Amer. Journ. Pharm. 80. 251; C. 1908. II. 887). (Pharmaceutical Journ. [4] 29. 7—8. 3/7. Wellcome Chem. Research Lab. Vortrag v. d. Internat. Kongreß f. angew. Chemie.) HEIDUSCHKA.

Daniel Schenk, *Verhalten der Chlorsulfosäure gegen Diphenylmethan*. Nicht zu einem Gemisch von Disulfosäuren, wie LAPWORTH (Proceedings Chem. Soc. 1897/98. 112; Journ. Chem. Soc. London 73. 402; C. 98. II. 95. 346), sondern zu einer Monosulfosäure gelangt man, wenn man unter Eiskühlung zu einer Lsg. von Diphenylmethan in etwa der fünffachen Menge Chlf. Chlorsulfosäure im geringen Überschuß langsam zugibt und mit W. versetzt. Aus der Chlf.-Lsg. erhält man *Diphenylmethan-o-sulfon* (I), ein O-Derivat des Thioxanthens, wahrscheinlich ent-



standen durch Wasserabspaltung der als Nebenprod. gebildeten Diphenylmethan-o-monosulfosäure. Die Sulfosäure selbst führt man in ihr Ba-Salz über (leichtes, feinkörniges, weißes Pulver mit 1 Mol. H₂O) und setzt sie daraus mittels H₂SO₄

in Freiheit; lange, grauweiße Nadeln (aus Bzl.) mit 1½ Mol. Krystallwasser; sehr hygroskopisch, F. 94—96°. Sie ist nach der Kalischmelze als *Diphenylmethan-p-sulfosäure* (II.) anzusehen, denn es entsteht dabei p-Oxydiphenylmethan. Durch überhitzten Wasserdampf oder viel h. W. wird sie in Diphenylmethan und H₂SO₄ gespalten, enthält also die Sulfogruppe aromatisch gebunden. (Pharmaz. Ztg. 54. 592—93. 31/7. Essen a. Ruhr.) BLOCH.

P. A. Meerburg, *Über die Umwandlung des 4,4',4'',4'''-Tetrachlorbenzopinakons in β-4,4',4'',4'''-Tetrachlorbenzopinakolin und über die Geschwindigkeit dieser Reaktion*. In einer früheren Mitteilung (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 131; C. 1905. I. 1325) wurde gezeigt, daß es sich bei der genannten Umlagerung, wenn sie bei 70° in Acetylchlorid vor sich geht, wahrscheinlich um eine monomolekulare Rk. handelt, bei welcher keine Zwischenprodd. auftreten; bei 30° wurden dagegen unerwartete und unerklärbare Resultate erhalten. Eine Wiederholung der Bestst. bei 30° ergab von den früheren abweichende Kurven, ohne daß indes auch diesmal befriedigende Resultate erzielt worden wären. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 267—69. 15/8.)

HENLE.

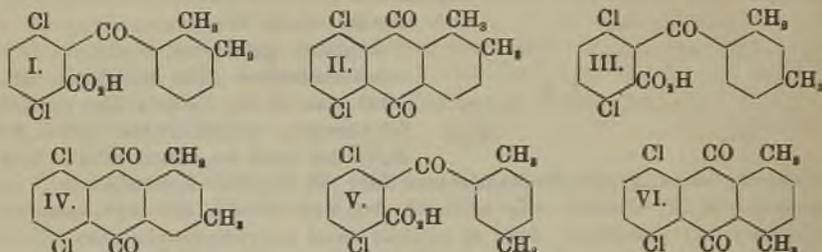
P. A. Meerburg, *Über die Umwandlung des α-4,4',4'',4'''-Tetrachlorbenzopinakolins in β-4,4',4'',4'''-Tetrachlorbenzopinakolin und über die Geschwindigkeit dieser Reaktion*. Es wurde die Geschwindigkeit der Umwandlung von α-4,4',4'',4'''-Tetra-

chlorbenzopinakolin, (C₆H₄)₂C·O·C(C₆H₄Cl)₂, in β-4,4',4'',4'''-Tetrachlorbenzopinakolin, (C₆H₄)₂C·CO·C₆H₄Cl (MONTAGNE, Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 411; C. 1907. I. 477), in der Weise gemessen, daß abgewogene Mengen Acetylchlorid und des α-Pinakolins im Thermostaten auf 60° erwärmt wurden u. die Menge des nach einer bestimmten Zeit gebildeten β-Pinakolins durch Verseifung mittels alkoh. KOH und Titration mit 1/20-n. Oxalsäure ermittelt wurde. Die Verss. lehren, daß es sich um eine monomolekulare Rk. handelt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 270 bis 271. 15/8. Utrecht. Lab. der städt. Sekundärschule) HENLE.

P. J. Montagne, *Über intramolekulare Atomverschiebungen*. IX. Mitteilung. *Über die Umwandlung der α-Glykole in Aldehyde*. Aus den Unters. von MEEBURG (vorst. Referate) folgt, daß bei der Umwandlung von 4,4',4'',4'''-Tetrachlorbenzopinakon, (C₆H₄)₂C(OH)·C(OH)(C₆H₄Cl)₂, in β-4,4',4'',4'''-Tetrachlorbenzopinakolin, (C₆H₄)₂C·CO·C₆H₄Cl, das α-4,4',4'',4'''-Tetrachlorbenzopinakolin als Zwischenprod.

nicht auftritt. Weitere Unters. müssen lehren, ob es sich hier um eine allgemeine Regel handelt oder nicht. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 23. 272—75. 15/8.) HENLE.

Dorothy Harrop, Roland Victor Norris und Charles Weizmann, Einige Derivate des Anthrachinons. In Fortsetzung der früheren Unters. (Journ. Chem. Soc. London 95. 279; C. 1909. I. 1480) wurde 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid mit den drei Xylole zu Dichlordimethylbenzoylbenzoesäuren kondensiert, aus denen Dichlordimethylantrachinone dargestellt werden; die Halogenatome der letzteren lassen sich durch die einwertigen Reste des Anilins, Phenols und Thiophenols ersetzen.



Experimentelles. 3,6-Dichlor-2',3'-dimethyl-2-benzoylbenzoesäure, $C_{16}H_{11}O_4Cl_2$ (I.), aus 100 g 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid und 150 g o-Xylol bei langsamem Zusatz von 200 g $AlCl_3$, Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der HCl-Entw., Zers. des Prod. durch Eis und verd. HCl und Abtreiben des überschüssigen Xylole mit Wasserdampf; das in alkal. Lsg. mit Tierkohle gereinigte Prod. bildet farblose Nadeln aus Eg., F. 181°, ll. in A.; bildet ein Monobromsubstitutionsprodukt; das Na-Salz ist gelb. — 5,8-Dichlor-1,2-dimethylantrachinon, $C_{16}H_{10}O_2Cl_2$ (II.), aus 50 g vorstehender S. beim Erhitzen mit 50 g Borsäure und überschüssiger, rauchender H_2SO_4 mit 10% SO_3 auf 120° während 10 Min., Aufgießen des Prod. auf Eis und Kochen; der Nd. wird mit verd. NaOH gekocht und mit verd. HCl gewaschen; grünlichgelbe Nadeln aus Eg., F. 269—270°, ll. in Bzl., Xylol, wl. in A.; die Lsg. in H_2SO_4 ist orangerot. — Beim Erwärmen des Chinons mit rauchender HNO_3 während 15 Min. und Eingießen des Prod. in W. erhält man 5,8-Dichlor-dinitro-1,2-dimethylantrachinon, $C_{16}H_8O_2N_2Cl_2$, gelbliche Nadeln aus Eg., 226°, unl. in A., Bzl., ll. in Xylol. — 5,8-Dianilino-1,2-dimethylantrachinon, $C_{28}H_{22}O_2N_2$ = $(C_6H_5 \cdot NH)_2C_6H_2 <(CO)_2> C_6H_2(CH_3)_2$, aus 5,8-Dichlor-1,2-dimethylantrachinon bei 12-stünd. Kochen mit Anilin in Ggw. von etwas Borsäure; der durch A. und HCl erhaltene Nd. bildet dunkelblaue Krystalle aus Xylol, ll. in Bzl., Xylol, Nitrobenzol; die Lsg. in H_2SO_4 ist grün. — 5,8-Diphenoxycarbonyl-1,2-dimethylantrachinon, $C_{28}H_{20}O_4$ = $(C_6H_5O)_2C_6H_2 <(CO)_2> C_6H_2(CH_3)_2$, entsteht beim Kochen von 10 g 5,8-Dichlor-1,2-dimethylantrachinon mit 10 g NaOH und einem großen Überschuß Phenol in 20 Min.; man fügt zum Prod. HCl und vertreibt das Phenol mit Wasserdampf; gelbe Nadeln aus Eg., F. 214°, ll. in Bzl., Xylol, Nitrobenzol, wl. in A.; die Lsg. in H_2SO_4 ist violett. — 5,8-Diphenylthiol-1,2-dimethylantrachinon, $C_{28}H_{20}O_2S_2$ = $(C_6H_5S)_2C_6H_2 <(CO)_2> C_6H_2(CH_3)_2$, analog der Phenoxyverb. dargestellt, dunkelrote Nadeln aus Eg., ll. in Xylol, Nitrobenzol, wl. in A.; die Lsg. in H_2SO_4 ist dunkelblau.

3,6-Dichlor-2',4'-dimethyl-2-benzoylbenzoesäure, $C_{16}H_{11}O_4Cl_2$ (III.), aus m-Xylol, F. 164°, liefert bei 20-stündigem Erhitzen mit Brom in Eg. auf dem Wasserbade 3,6-Dichlor-5'-brom-2',4'-dimethyl-2-benzoylbenzoesäure, $C_{16}H_{11}O_4Cl_2Br$, farblose Nadeln aus Xylol, ll. in A., Bzl., Xylol. Die Kondensation mit Borsäure und rauchender

H_2SO_4 (30% SO_3) bei 110° liefert nur schlechte Ausbeute an *5,8-Dichlor-1,3-dimethylantrachinon*, $C_{16}H_{10}O_2Cl_2$ (IV.), blaß grünlichgelbe Nadeln aus Eg., F. 208° . — Beim Erwärmen mit rauchender HNO_3 liefert das Chinon *5,8-Dichlornitro-1,3-dimethylantrachinon*, $C_{16}H_8O_4NCl_2$, gelbe Nadeln aus Eg. — *5,8-Dianilino-1,3-dimethylantrachinon*, $C_{26}H_{20}O_2N_2$, dunkelblaue Nadeln aus Xylol; die Lsg. in H_2SO_4 ist grün. — *5,8-Diphenoxy-1,3-dimethylantrachinon*, $C_{28}H_{18}O_4$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 186° ; die Lsg. in H_2SO_4 ist rötlichviolett. — *5,8-Diphenylthiol-1,3-dimethylantrachinon*, $C_{26}H_{20}O_2S_2$, dunkelrote Nadeln aus Eg., F. 207° ; die blaue Lsg. in H_2SO_4 wird beim Erwärmen grün.

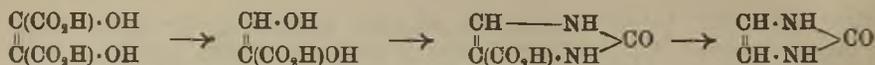
3,6-Dichlor-2',5'-dimethyl-2-benzoylbenzoesäure, $C_{16}H_{12}O_4Cl_2$ (V.), aus p-Xylol, farblose Nadeln aus Eg., F. 152° ; bildet ein Bromsubstitutionsprod. — *5,8-Dichlor-1,4-dimethylantrachinon*, $C_{16}H_{10}O_2Cl_2$ (VI.), gelbliche Nadeln aus Eg., F. 244° ; die Lsg. in H_2SO_4 ist orangerot. — *5,8-Dichlornitro-1,4-dimethylantrachinon*, $C_{16}H_8O_4NCl_2$, gelbliche Nadeln aus Eg., F. 243° . — *5,8-Dianilino-1,4-dimethylantrachinon*, $C_{26}H_{20}O_2N_2$, dunkelblaue Nadeln aus Xylol; die Lsg. in H_2SO_4 ist grün. — *5,8-Diphenoxy-1,4-dimethylantrachinon*, $C_{28}H_{20}O_4$, gelbe Nadeln, F. 154° ; die Lsg. in H_2SO_4 ist blau. — *5,8-Diphenylthiol-1,4-dimethylantrachinon*, $C_{26}H_{20}O_2S_2$, dunkelrote Nadeln; die Lsg. in H_2SO_4 ist grün. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1312—19. Juli. Manchester. Univ.)

FRANZ.

Jean Kozak, *Über die Wirkung des Kaliumhydroxyds auf das Acetyl-ps-isatindioxim* (vgl. SCHUNCK und MARCHLEWSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 203; C. 96. I. 599). Da man durch direkte Einw. von Hydroxylamin auf Isatin nicht das Isatindioxim, sondern nur das Isatinmonoxim erhalten kann, hat Vf. versucht, das Dioxim durch Einw. von KOH auf das Acetyl-ps-isatindioxim darzustellen; aber auch so entstand unter Abspaltung einer Oximgruppe nur Isatinmonoxim; es erscheint überhaupt zweifelhaft, ob das Dioxim als solches bestehen kann. — *Acetyl-ps-isatindioxim*, B. aus Acetylisatin in A. und Hydroxylaminchlorhydrat + Na_2CO_3 in der Kälte; weiße Nadeln, aus Eg., F. 239° (Zers.). — Gibt mit 15%ig. KOH im Überschuß beim längeren Stehen oder $\frac{1}{3}$ -stdg. Anwärmen am Rückflußkühler *Isatinmonoxim*, gelbe Säulen, aus h. W., F. $197-202^\circ$ (Zers.); ll. in A., w. W., Mineralsäuren, Alkalien; schwerer in Ä.; unl. in Bzl., Toluol und sämtlichen aromatischen KW-stoffen. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 628—32. April. [5/4.])

BUSCH.

Henry John Horstman Fenton und William Arthur Reginald Wilks, *Isoimidazoln*. Beim Erhitzen eines innigen Gemisches wasserfreier *Dioxymaleinsäure* (Journ. Chem. Soc. London 87. 808; C. 1905. II. 456) und 2 Mol. *Harnstoff* entsteht unter lebhafter CO_2 - und NH_3 -Entw. ein Gemisch von Prodd., dem sd. A. das *Isoimidazoln*, $C_3H_4ON_2$, entzieht; dieses bildet tetragonale (HUTCHINSON) Pyramiden aus W., F. 245° nach dem Dunkelwerden bei ca. 225° ; die wss. Lsg. wird durch $FeCl_3$ blutrot gefärbt; beim Erhitzen mit HCl und einem Tropfen H_2O , entsteht eine schöne Rotfärbung; beim Verdampfen der Lsg. mit Chlorwasser oder mit HCl u. etwas $KClO_3$ erhält man einen roten Rückstand, der mit NH_3 violett, mit NaOH rosarot wird; in diesen Rkk. spricht sich also eine große Ähnlichkeit der Substanz mit Harnsäure und Xanthin aus. Ihrer B. nach sollte die Verb. mit MARCKWALD u. ELLINGERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 2357) μ -Imidazoln identisch sein, doch liegen so große Unterschiede vor, daß es wohl besser als Isoimidazoln zu bezeichnen ist. Da es aus Glykolaldehyd, der aus Dioxymaleinsäure durch Abspaltung von CO_2 entsteht, nicht erhalten werden kann, dürfte seine B. nach folgendem Schema verlaufen:



Kocht man Isoimidazolon einige Minuten mit Essigsäureanhydrid und dampft dann ein, so erhält man das *Acetylderivat*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$, Nadeln aus Ä., F. 106°. — Der vom Isoimidazolon befreite Rückstand ist sil. in W.; beim Eingießen der wss. Lsg. in A. entsteht ein voluminöser Nd., der nach wiederholter gleicher Behandlung keine Rk. mit FeCl_3 gibt, wohl aber wieder nach mehrtägigem Aufbewahren; beim Kochen mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ entsteht ein brauner Nd., dessen Filtrat nach dem Neutralisieren eine blutrote Färbung mit FeCl_3 gibt; das erhaltene Prod. hat ungefähr die Zus. $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2$, u. könnte daher der *Hydantoinensäurealdehyd*, $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$, sein. — Die Prodd. der Kondensation gleicher Molekeln Dioxymaleinsäure und Harnstoff für sich oder beim Kochen der wss. Lsg. in Ggw. von HCl sind noch nicht näher untersucht worden. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1329—34. Juli. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

E. Besthorn, *Zum letzten Male über das Chinaldinsäurechlorid* (vgl. MEYER, TURNAU, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1163; C. 1909. I. 1838). Bei der Darst. von *Chinaldinsäurechlorid* handelt es sich im wesentlichen darum, das käufliche Thionylchlorid von Verunreinigungen zu befreien, die mit Chinaldinsäure zu unl. Verbb. zusammentreten. Zweckmäßig verwendet man dazu Chinaldinsäure oder auch Chinolin; die von MEYER vorgeschlagene Anwendung von Dimethylanilin wird widerraten, da diese Base schon bei gewöhnlicher Temp. explosionsartig mit Thionylchlorid reagiert. — Den Zinngehalt des käuflichen *Thionylchlorids* (l. c.) hat Vf. nach den Methoden der qualitativen Analyse festgestellt. Die Isolierung der *Chinaldinsäure* nach MEYER durch Zers. des wl. Nitrats mit der berechneten Menge Alkali scheint nicht vorteilhaft zu sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2697—98. 24/7. [23/6.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) HÖHN.

J. Buraczewski und M. Dziurzyński, *Bromierung des Strychnins, Brucins und anderer Alkaloide*. I. Teil. (Vgl. BURACZEWSKI und KOZNIIEWSKI, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1908. 644; C. 1908. II. 1872.) Vf. haben in vorliegender Arbeit die Alkaloidbasen in alkoh. Lsg. der Einw. von Br unterworfen, so daß dabei bromwasserstoffsäure Salze nicht zustande kommen konnten. — Während beim Versetzen einer heißen Lsg. von Strychnin in A. mit Br in CS_2 zwar Entfärbung eintrat, ein Nd. aber nicht erhalten werden konnte, entstand mit einer kalten, gesättigten Strychninlsg. zuerst eine Gelbfärbung, dann ein gelber Nd.; die Fl. entfärbt sich auch bei großem Überschuß von Br nach längerem Stehen vollständig; doch führt das allmählich zur vollständigen Auflösung des Nd., der dann aus der Fl. nicht mehr erhalten werden kann. Durch die Analyse des bei 80° im Trockenschrank getrockneten Nd. erwies sich der gebildete Körper als ein *Dibromderivat des Strychnins*, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_7\text{Br}_2$, das aber mit dem Dibromstrychnin von BECKURTS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 1237) nicht identisch ist; es verkohlt, ohne zu schm.; bei gewöhnlicher Temp. in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln fast unl.; beim Kochen mit AgNO_3 und HNO_3 wird das Brom vollständig als AgBr abgeschieden; der Körper wird beim Kochen mit A. oder Methylalkohol vollständig verändert, indem die gelbe Färbung verschwindet; unl. in k. W.; erleidet beim Erwärmen damit eine Veränderung, indem ein ziemlich kleiner, in sd. W. unl. Nd. zurückbleibt. Aus dem Filtrat desselben wird durch Alkalien ein *Bromstrychnin*, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_7\text{Br}$, gefällt; feine, seidenglänzende, weiße Fäden, aus A.; F. 250°; sil. in A. und in SS. unter B. von Salzen; ist nicht identisch mit dem früher erhaltenen α -Monobromstrychnin. Beim Zufügen einer CS_2 -Bromlsg. zu

dieser Verb. entsteht sofort ein hellgelber Nd., der bei weiterem Bromzusatz zuerst immer reichlicher, dann aber dunkelgelb wird und sich auflöst; die Fl. entfärbt sich aber auch bei großem Bromüberschuß in einigen Stunden vollständig. Ein mit geringem Bromüberschuß erhaltenes Präparat zeigte einen etwas größeren Gehalt an Br, als einem *Tribromstrychnin*, $C_{21}H_{21}N_2O_2Br_3$, entspricht, das bei Anwendung eines großen Bromüberschusses erhaltene die einem *Tetrabromstrychnin*, $C_{21}H_{21}N_2O_2Br_4$, entsprechende Zus.; letzteres ist also wohl dem Tribromprod. in geringer Menge beigemischt. Beim Kochen der helleren Bromierungsprodd. des Monobromstrychnins mit W. entsteht wie beim Dibromstrychnin, aber reichlicher, ein in W. unl. weißer Körper, aus dessen Filtrat Alkalien eben solchen weißen, in W. unl., in A. sl. Nd. fällen.

Die Bromierung von Brucin verlief vollkommen verschieden von der des Strychnins. Auf Zusatz einer CS_2 -Bromlsg. zu seiner alkoh. Lsg. entstand zuerst ein farbloser, gallertartiger, in A. fast unl. Nd., der sich bei weiterem Bromzusatz allmählich löst; aus dieser Lsg. fällt allmählich ein dunkelgelber Nd. aus, bei großem Bromüberschuß jedoch fällt dieser Nd. nicht aus, sondern die Fl. wird nach einigen Tagen dunkelrotviolett. — Der gallertartige Nd. bildete nach dem Waschen mit A., dann mit Ä. einen weißen, pulverigen Körper, in k. W. und gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln beinahe unl., von der Zus. eines *Monobrombrucins*, $C_{23}H_{25}BrN_2O_4$; er ist nicht identisch mit dem LAURENTSchen Monobrombrucin; er ist l. in W. auf Zusatz von starken Mineralsäuren, HCl, HBr, HJ, HF, H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 mit reiner kirschroter Farbe, die beim Kochen der Lsg. intensiver wird; ebenso in A. beim Einleiten von HCl-Gas; nach dem Verdunsten des A. bleibt ein kirschroter, nicht hygroskopischer Körper zurück. — Der zweite, gelbe Nd. zeigte die Zus. eines *Brucintribromids*, $C_{23}H_{25}N_2O_4Br_3$; l. beim Kochen mit W. mit roter Farbe wie das Brucintribromid von BECKURTS, ist aber nicht hygroskopisch wie dieses. — Cinchonin verhält sich Br gegenüber augenscheinlich wie Strychnin, worüber später Näheres berichtet werden soll. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 632—41. April. [5/4.*])

BUSCH.

T. Koźniewski, *Jodderivate der Chinaalkaloide*. Vf. hat durch Einw. von CS_2 -Jodlsg. auf alkoh. Lsgg. von Cinchonin und Chinidin Dijodderivate derselben erhalten, die dem Dijodstrychnin und -brucin (vgl. BURACZEWSKI und KOŹNIEWSKI, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1908. 644; C. 1908. II. 1872) sehr ähnlich sind, das *Dijodcinchonin*, $C_{16}H_{23}N_2OJ_2$, orangegelbe, schwere Kryställchen, u. Mk. kurze, immer einartige Prismen, F. 147—149° (Zers.) und das *Dijodchinidin*, $C_{20}H_{24}N_2O_2J_2$, F. 157—159° (Zers.). Die B. dieser Körper ist ihrer chemischen Eigenschaften wegen durch Addition, nicht durch Substitution zu erklären; während in denselben ein Jodatome weder eliminiert, noch durch H, CN etc. substituiert werden kann, wird bei der Einw. von methylalkoh. KOH unter Abscheidung der ganzen Menge J die freie Base unverändert regeneriert. Die Dijodverbindungen der Chinaalkaloide sind unl. in nicht allzu konzentrierten Alkalien, Ammoniak u. Mineralsäuren, werden durch konz. SS. allmählich zers., geben beim Schütteln mit 40—50% ig. wss. Kalilsg., 10—15% ig. $AgNO_3$ -Lsg. oder einer Suspension von metallischem Hg einen Teil des Jods ab; unl. in Lg., kaum l. in Ä., Bzl., CS_2 , etwas besser l. in Aceton, absol. A., Essigäther, Amylalkohol, Chlf.; Dijodcinchonin wird beim Erhitzen mit einer größeren Menge A. am Rückflußkühler aufgelöst und dabei zers., während Dijodchinidin in w. A. viel leichter l. ist und aus 90% ig. A. (nicht sd.) umkrystallisiert werden kann; doch erhält man bei wiederholtem Umkrystallisieren ein jodärmeres Prod., was aber durch Zufügen von CS_2 -Lsg. zu der Fl. vermieden werden kann. Dijodcinchonin gibt mit CH_3J , Dijodchinidin auch mit C_2H_5J und anderen Halogenalkylen Prod., die zu der Reihe der Superjodide (vgl. JÖRGENSEN, Journ.

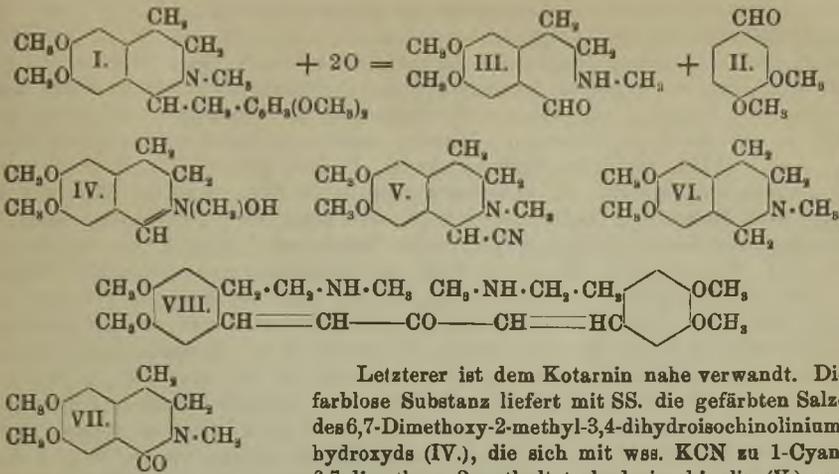
f. prakt. Ch. [2] 15. 418 [1877] etc.), die all. in Aceton, zll. in A. sind u. außer den zwei schon in den Dijodderivaten befindlichen Jodatomen das charakteristische System $\geq N(CH_3)(J)$ oder dergleichen besitzen. Da diese Verbb. durch vorheriges Einführen von 2 Atomen J und nachheriges Hinzufügen von Haloidalkyl oder umgekehrt entstehen, ist nicht anzunehmen, daß die zwei Jodatome mit dem Rest des Moleküls mittels des am N stehenden J verbunden sind. Die von JÖRGENSEN dargestellten Superjodide der Chinabasen besitzen um 20—25° niedrigere FF. als die des Vf. u. enthalten wahrscheinlich Krystallwasser. — Die *Best. des Jods* erfolgte nach CARIUS und nach PRINGSHEIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4267; C. 1909. I. 317 etc.) mit Hilfe von Natriumsuperoxyd. Die letztere Methode gab ganz gute Resultate, doch erwies sich die *Best.* nach CARIUS in den an J so reichen Körpern als die zuverlässigste und entsprechendste, um so mehr, da es in diesem Falle genügte, das Rohr auf 220—240° zu erwärmen. In den Superjodiden können $\frac{1}{8}$ der ganzen Jodmenge, also die 2 Atomen entsprechende Menge, maßanalytisch bestimmt werden, wenn man 0,5—0,8 g trockenes Superjodid in 15—20 g ganz reinen, trockenen Acetons auflöst, wobei sich dieses braun färbt, und mit $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfat bis zur Entfärbung titriert; eine Verzögerung der Titration um 15—20 Min. nach der Auflösung ist dabei ohne Bedeutung (vgl. KIPPENBERGER, Ztschr. f. anal. Ch. 35. 407; 96. II. 761).

Cinchoninsuperjodid (*Dijodcinchoninhydrojodid*), $C_{19}H_{22}N_2OJ_2HJ + H_2O$, B. durch Einw. von J (10—15% mehr, als zur B. der Dijodverb. berechnet) auf Cinchonin, Abfiltrieren von der ausfallenden Dijodverb., Abdampfen des Filtrates an der Luft und Umkrystallisieren des Rückstandes aus 50% ig. w. A.; kirschrot gefärbte Krystalle, F. 89—91°, all. in Aceton. — *Dijodcinchoninjodmethylat*, $C_{19}H_{22}N_2OJ_2 \cdot CH_3J$, B. aus Dijodeinchonin + etwas mehr als 1 Mol. CH_3J beim Erwärmen mit der 20—30-fachen Menge 96% ig. A. oder aus Jodmethylcinchonin CS_2 -Jodlsg.; dunkle Krystalle, F. 193—195°, bezw. 195—196° (Zers.); all. in Aceton. — Das *Trijodderivat des α -Jodäthylcinchonins*, $C_{19}H_{21}N_2O \cdot C_2H_5J + J_2$, konnte nicht aus Dijodeinchonin + C_2H_5J , wohl aber durch Jodierung des α -Jodäthylcinchonins erhalten werden, F. 160—162°. — *Dijodchinidinjodmethylat*, $C_{20}H_{24}N_2O_2J_2 \cdot CH_3J$, B. aus Dijodechinidin + Jodmethyl oder Chinidinjodmethylat + CS_2 -Jodlsg., Krystalle, etwas heller zimtfarbig als die Superjodide des Cinchonins, F. 195—197°, bezw. 194 bis 195°. — *Dijodchinidinjodäthylat*, $C_{20}H_{24}N_2O_2J_2 \cdot C_2H_5J$, B. analog; zimtgelbe Krystalle, F. 176—178°; in k. A. viel leichter l. als die früheren Superjodide, all. in h. A.

Von Dijodderivaten anderer Alkaloide hat Vf. folgende erhalten; *Dijodpapaverin*, goldgefärbte Nadeln, F. 126—127°; *Dijodberberin*, dunkelgelbe Nadelchen; ein *Jodderivat des Narceins*; *Dijodthebain*, rote Prismen; dagegen konnten entsprechende Körper von Morphin, Kodein, Aconitin, Colchicin u. Veratrin nicht erhalten werden. Aus den bisher erhaltenen Resultaten kann geschlossen werden, daß die Fähigkeit, additive Dijodderivate zu bilden, denjenigen Alkaloiden eigen ist, die den Chinolin- oder Isochinolinkern besitzen; die Verbb. könnte man also als jodsubstituierte Dihydrochinolinderivate betrachten. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 734—46. Mai. [3/5.*].)

BUSCH.

Frank Lee Pyman, *Isochinolinderivate*. Teil I. *Oxydation des Laudanosins*. Wie Narkotin und Hydrastin zu Opiansäure und Kotarnin, bezw. Hydrastitinin oxydiert werden, so liefert *Laudanosin* (I.) bei der Oxydation mit Braunstein und H_2SO_4 Veratrumaldehyd (II.) und 4,5-Dimethoxy-2- β -methylaminoäthylbenzaldehyd (III.):



Letzterer ist dem Kotarnin nahe verwandt. Die farblose Substanz liefert mit SS. die gefärbten Salze des 6,7-Dimethoxy-2-methyl-3,4-dihydroisochinoliniumhydroxyds (IV.), die sich mit wss. KCN zu 1-Cyan-6,7-dimethoxy-2-methyltetrahydroisochinolin (V.) umsetzen; beim Kochen mit wss. NaOH geht der basische Aldehyd in die Anhydride des entsprechenden Alkohols und der zugehörigen S., in 6,7-Dimethoxy-2-methyltetrahydroisochinolin (VI.) und 1-Keto-6,7-dimethoxy-2-methyltetrahydroisochinolin (VII), über; mit Aceton kondensiert er sich in Ggw. von Alkali zum bis-(4,5-Dimethoxy-2- β -methylaminoäthylbenzal)-aceton (VIII.), dessen Dichlorhydrat beim Kochen der wss. Lsg. in 6,7-Dimethoxy-2-methyl-3,4-dihydroisochinoliniumchlorid übergeht.

Experimentelles. Die Lsg. von 80 g Laudanosin in einem Gemisch von 160 g H_2SO_4 und 1,2 l W. erwärmt man $\frac{3}{4}$ Stdn. unter Umrühren mit 48 g 80%ig. Braunstein auf dem Dampfbade, filtriert nach dem Abkühlen und zieht mit Bzl. aus, das die nichtbasischen Bestandteile entfernt; nach Zusatz von Na_2CO_3 entzieht Bzl. der Fl. 1 g eines noch nicht untersuchten Öles, worauf man nun mit NaOH stark alkal. macht und wieder mit Bzl. auszieht; diese letzte benzolische Lsg. wird dann mit kleinen Mengen verd. HCl erschöpfend ausgezogen; beim Eindampfen der schwach sauren, wss. Lsg. bleibt das Chlorid von IV. zurück. Der braunen, nach der Oxydation abfiltrierten M. wird nach der Extraktion mit Ä. durch A. Verb. $C_{14}H_{10}(OCH_3)_4$, rechtwinklige, farblose Tafeln mit $\frac{1}{2} H_2O$ aus Aceton, F. 231° (korr.). ll. in Aceton, Chlf., Pyridin, zl. in A., zwl. in W. und anderen organischen Fll., entzogen; entfärbt Br in Chlf. nicht; reagiert mit $KMnO_4$ in Aceton nicht sofort. — Das nichtbasische Prod. ist *Veratrumaldehyd*, $C_9H_{10}O_3$ (II.), F. 42–43° (korr.), Kp. 281° (korr.), Kp.₇₆₀ 198–201° (korr.). — *4,5-Dimethoxy-2- β -methylaminoäthylbenzaldehyd*, $C_{12}H_{17}O_2N$ (III), aus der konz., wss. Lsg. des Chlorhydrats durch 50%ig., wss. NaOH abgeschieden, Nadeln aus Aceton, F. 123–124° (korr.), wl. in W., ll. in A., Chlf., wl. in anderen organischen Fll.; die Lsg. in W. reagiert stark alkal.; bei längerem Erhitzen der Substanz auf 100° tritt Geruch nach Methylamin auf. Liefert mit SS. *Salze des 6,7-Dimethoxy-2-methyl-3,4-dihydroisochinoliniumhydroxyds* (IV.); Chlorid, $C_{12}H_{16}O_2N \cdot Cl$, gelbe Nadeln mit $3\frac{1}{2} H_2O$, F. 61–62° (korr.), schm. wasserfrei bei 186° (korr.) unter Zers., sl. in A., W. mit gelber Farbe; diese neutralen Lsgg. fluorescieren blau beim Verdünnen; wl. in Chlf., swl. in anderen organischen Fll. Bromid, $C_{12}H_{16}O_2N \cdot Br$, gelbe Nadeln mit $2 H_2O$ aus feuchtem Aceton, F. (unscharf) 87–90° (korr.), schm. wasserfrei bei 195° (korr.). Chloroaurat, $C_{12}H_{16}O_2N \cdot AuCl_4$, braune Nadeln aus A., F. 169° (korr.), fast unl. in W., k. A., zll. in h. A. Pikrat, gelbe Nadeln aus A., F. 169–170° (korr.).

1-Cyan-6,7-dimethoxy-2-methyltetrahydroisochinolin, $C_{10}H_{10}O_2N_2$ (V.), aus 10 g 6,7-Dimethoxy-2-methyl-3,4-dihydroisochinoliniumchlorid in 50 ccm W. u. 3 g KCN in 10 ccm W., farblose, prismatische Stäbchen, F. 127—128° (korr.), unl. in W., wl. in Ä., zl. in A. — 18 g 4,5-Dimethoxy-2- β -methylaminoäthylbenzaldehyd kocht man 6 Stdn. mit 600 ccm 5%ig. wss. NaOH, neutralisiert die abgekühlte Lsg. genau mit HCl u. zieht nach dem Einengen 1-Keto-6,7-dimethoxy-2-methyltetrahydroisochinolin, $C_{12}H_{16}O_3N$ (VII.), monokline Prismen aus Ä., F. 126° (korr.), ll. in W., wl. in k. Ä., Xylol, unl. in PAe., sll. in anderen organischen Fl., schwache Base, mit Ä. aus; nach Zusatz von Na_2CO_3 entzieht Ä. der alkal. Fl. 6,7-Dimethoxy-2-methyltetrahydroisochinolin, $C_{12}H_{17}O_3N$ (VI.), weiße Nadeln mit $\frac{1}{2}H_2O$, F. 83—84° (korr.), wl. in k. W., swl. in h. W., zll. in PAe., sll. in anderen organischen Fl.; Chlorhydrat, $C_{13}H_{17}O_3N \cdot HCl$, Nadeln mit $1\frac{1}{2}H_2O$ aus feuchtem Essigester, F. 216 bis 217° (korr.), die beim Anfeuchten mit W. gelblich werden und nun als gelbliche Nadeln mit $3H_2O$ aus feuchtem Aceton, F. 59—60° (korr.), krystallisieren; Chloraurat, $C_{12}H_{17}O_3N \cdot HAuCl_4$, tieforange Tafeln aus A., F. 147° (korr.), wl. in W., A.; Pikrat, gelbe Nadeln aus A., F. 159—160° (korr.). — bis-(4,5-Dimethoxy-2- β -methylaminoäthylbenzal)-aceton, $C_{27}H_{36}O_6N_2$ (VIII.), aus 2 g 6,7-Dimethoxy-2-methyl-3,4-dihydroisochinoliniumchlorid, in 20 ccm W. gel., 20 ccm 10%ig. wss. NaOH u. 1 ccm Aceton, Nadeln mit $4H_2O$ aus feuchtem Ä., F. 77° (korr.) nach dem Erweichen bei 75° oder wasserfreie Nadeln aus Ä., F. 107—108° (korr.); Dichlorhydrat, $C_{27}H_{36}O_6N_2 \cdot 2HCl$, farblose Prismen mit $3H_2O$ aus W., zers. sich bei ca. 188° (korr.), wl. in k. W., swl. in A., liefert beim Erwärmen in W. 6,7-Dimethoxy-2-methyl-3,4-dihydroisochinoliniumchlorid. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1266—75. Juli. Dartford, Kent. Wellcome Chemical Works.) FRANZ.

T. Kikkoji, Beiträge zur Kenntnis des Caseins und Paracaseins. Die vom Vf. angewandten Präparate von Casein und Paracasein lösen sich in sehr verschiedenem Grade in der Suspension von kohlensaurem Kalk, am wenigsten das trockene Paracasein, ihm folgen der Reihe nach das feuchte Paracasein, das feuchte, nicht gereinigte Säurecasein, das Casein nach HAMMARSTEN. Die Ggw. anorganischer Salze im Säurecasein, vielleicht auch die des Fettes ist ein Hindernis für die Lsg., d. h. für die B. des l. Calciumsalzes. Die Löslichkeit sämtlicher Prodd. nimmt in der Wärme etwas ab. Aus den Verss. mit $BaCO_3$ und $SrCO_3$ ergeben sich im allgemeinen dieselben Schlußfolgerungen. Bei Anwendung von $MgCO_3$ ist der Unterschied zwischen Zimmertemp. und Wärme nicht deutlich zu erkennen; im übrigen ist das Verhalten dasselbe; das feuchte Paracasein löst sich indessen nicht mehr als das trockene. — Der P-Gehalt des durch Umfällung aus der alkal. Lsg. mit S. gereinigten Paracaseins, wie der des durch bloßes Ausziehen mit S. gereinigten Paracaseins betrug 0,86, bezw. 0,85%, während der des Rohparacaseins 1,2—2,1% betrug. — Auch das gereinigte Paracasein läßt sich durch Lab nicht zur Gerinnung bringen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 139—46. 6/8. [29/6.] Berlin. Chem. Abt. d. pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

Zd. H. Skraup und E. Krause, Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Casein. Aus Unterss. über die Einw. von salpetriger S. auf Proteine hatte SKRAUP geschlossen, daß das Lysin (u. teilweise auch das Arginin) im Proteinmolekül eine freiliegende Aminogruppe hat. J. v. BRAUN (Mediz.-naturw. Archiv 2. 172; C. 1909. I. 300) hat dagegen eingewendet, daß nach E. FISCHER u. KOELKER (LIEBIGS Ann. 340. 177; C. 1905. II. 309) aus Peptiden durch HNO_3 auch der N einer Iminogruppe eliminiert werden kann. Und wie dieses nur unter vorübergehender Hydrolyse möglich ist, könnte eine solche auch bei der Einw. von HNO_3 auf Proteine eintreten. Tritt aber diese ein, so ist der von SKRAUP gezogene Schluß unhaltbar.

Selbst wenn diese Annahme von J. v. BRAUN zu beweisen wäre, so würde dieses den Schluß von SKRAUP nur dahin modifizieren, daß an solchen Stellen der Proteine, in welchen das Lysin (und Arginin) peptidartig gebunden ist, viel leichter Hydrolyse eintritt als an anderen. Das wesentliche Ergebnis, die *Bindung des Lysins (und Arginins) im Proteinmolekül* sei anderer Art, wie die der meisten übrigen einfachen Bestandteile, bliebe bestehen.

Bezüglich der Methylierung von Proteinen gingen die Vff. von den folgenden Überlegungen aus: Bei der *Einw. von Methyljodid* auf Proteine ist anzunehmen, daß, wenn im Proteinmolekül Aminogruppen frei u. in nicht peptidartiger Bindung vorhanden sind, die Methylierung in ihnen am leichtesten erfolgt. Bei erschöpfender Behandlung könnten sogar quaternäre Jodide entstehen. Methylierung ist aber auch in Iminogruppen, d. h. bei peptidartiger Verkettung, möglich. Stellt sich bei der vollständigen Hydrolyse des methylierten Prod. heraus, daß gewisse einfachste Bestandteile wieder und in derselben Menge entstehen wie aus dem unveränderten Protein, so ist für diese Bestandteile der Beweis erbracht, daß sie im Protein vor der Methylierung geschützt sind. Treten dagegen andere Bestandteile nach der Hydrolyse nicht wieder auf, so kann geschlossen werden, daß sie methyliert worden sind, u. daß für diese Reare ein ähnlicher Schutz nicht besteht. Die durch Methylierung veränderten einfachsten Spaltungsstücke in Substanz zu isolieren, gelang nicht.

Die Methylierung erfolgte mit Methyljodid und alkoh. KOH in der Wärme (Einzelheiten vgl. im Original). Die Ausbeute an *Methylcasein* beträgt an vielfach umgefällter Substanz über 40% vom Gewicht des angewandten Caseins. In der Zus. steht es dem Casein sehr nahe. Bringt man von den Analysen für CH_2O u. für das Stickstoffmethyl je ein CH_2 und außerdem den Jodgehalt in Abzug, so ergibt sich für die Stammsubstanz des methylierten Caseins C 53,6%, H 6,8%, N 15,8%, S 0,76%, P 0,95%, O 22,7%. Diese Zahlen stimmen gut mit denen für Casein überein. Es ist also, abgesehen von der Methylierung, ein tieferer Eingriff nicht erfolgt. — Das methylierte jodhaltige Casein entsteht in zwei Arten, einer in W. sl. und einer in W. schwerer, in verd. A. löslichen. Eine Reinigung war unmöglich. Die leichter l. Art ist jodärmer, mitunter fast jodfrei. Die schwerer l. geht in die leichter l. über (mitunter schon beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäß). Der Jodgehalt wird geringer gefunden, wenn man im Tiegel mit Soda verglüht als mit überschüssigem Ätzkalk im Rohr (2,74:3,49%). Das rührt möglicherweise davon her, daß das Jod teilweise in quaternärer Form gebunden ist. Diese Vermutung wird gestützt dadurch, daß bei der Hydrolyse mit relativ konz. H_2SO_4 und in den nachfolgenden Operationen kein freies Jod abgeschieden, u. in den letzten Mutterlaugen starker Jodgehalt nachzuweisen ist. Andererseits enthält die Fällung kein Jod mehr, wenn man das Jodid in verd. A. löst, mit NH_3 bis zur stark alkal. Rk. versetzt u. wiederholt mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aussalzt.

Die *Jodverb. des Methylcaseins* ist, zerrieben, sehr schwach gelb gefärbt, die konz. wss. Lsg. ist nahezu klar, fade schmeckend, mit NH_3 erfolgt keine Trübung, eine deutliche auf Zusatz von H_2SO_4 . Bei Zusatz einer gesättigten Lsg. von Ammoniumsulfat ist bei etwa Halbsättigung die Ausfällung sehr reichlich; sie wird durch NH_3 -Zusatz beeinträchtigt. Die Präparate sind anfangs in W. nur teilweise l., werden es beim Stehen im verschlossenen Gefäß aber vollständig. Bei der Hydrolyse (durch 14-stdg. Kochen mit der 3-fachen Menge konz. H_2SO_4 und der 6-fachen Menge H_2O) wurden Tyrosin und Lysin überhaupt nicht, Histidin und Arginin, wenn überhaupt, in viel geringeren Mengen gewonnen als beim Casein selbst (Histidin 0,02 statt 2,6%, Arginin 0,2 statt 4,8%); Glutaminsäure u. Leucin wurden dagegen in sehr erheblicher Menge erhalten (Glutaminsäure 10%), Phenylalanin (unrein als Chlorhydrat) 6%. Mit dem Verschwinden des Tyrosins steht das

Versagen der MILLONschen Rk. im Zusammenhang. Die Biuretrk., die Rk. nach MOLISCH mit α -Naphthol und Thymol treten in gleicher Intensität wie beim Casein ein, die LIEBERMANNsche Rk. ist schwächer, die Glyoxylsäurerk. viel stärker. Danach dürften die Reste der Glutaminsäure und des Leucins (vielleicht auch des Phenylalanins) bei der Methylierung nicht Anteil nehmen, dagegen die des Tyrosins und der Hexonbasen.

Aus dem experimentellen Teil sei noch hervorgehoben: Das käufliche Casein erwies sich auch nach 14-stdg. Trocknen im Vakuum bei 80–90° und nach dem Lösen in Soda und Wiederausfällen mit Essigsäure als *methoxylhaltig* (0,85%). Auch eine kleine Menge von Stickstoffmethyl ist anwesend (1,13% CH_3). Rechnet man auf eine OCH_3 -Gruppe 4CH_3 , so ergibt sich als kleinstes Molgewicht rund 3500. — Leucin gab bei der Methoxylbest. kein AgJ, beim Erhitzen auf 310–350° nach HERZIG-MEYER kleine Mengen, entsprechend 1,45% CH_3 . Glutaminsäure gab schon bei der Methoxylbest. AgJ. Leucin und Glutaminsäure gaben bei der Best. des Methylstickstoffs braune Dämpfe, die sich zu jodhaltigen Tröpfchen kondensierten. Es ist anzunehmen, daß der beim Casein beobachtete Gehalt an OCH_3 u. NCH_3 zum größeren Teil dem Protein selbst zukommt und nicht aus sekundären Prodd. stammt. — Feingepulvertes Casein braucht zur Lsg. bei Ggw. von W. viel weniger Alkali als bei Ggw. von A. Je 1 g Casein mit 5 ccm W. verrührt, löste sich langsam in der Kälte, rasch bei Wasserbadtemp. nach Zusatz von 0,1 ccm 10%ig. wss. Lauge teilweise, vollständig in 0,3 ccm. In der Kälte erstarrten die Lsgg. zu steifen Gallerten. Mit 96%ig. A. trat erst bei 2,5 ccm Lsg. ein, und es bleibt hier eine leichte Trübung. Diese Lsgg. erstarren auch bei Ggw. von A. zu Gallerten. (Monatshefte f. Chemie 30. 447–66. 14/8. [6/5.*] II. Chem. Univ.-Lab. Wien.)

BLOCH.

Zd. H. Skrapup und A. v. Biehler, Über die Zusammensetzung der Gelatine.

Bei den bisher durchgeführten Hydrolysen der Proteine war, vereinzelt Ausnahmen abgerechnet, das Gesamtgewicht der isolierten Spaltungsstücke erheblich kleiner als das Gewicht des Ausgangsmaterials. Um die Frage zu entscheiden, ob diese Differenz der Unvollkommenheit der Methoden oder dem Übersehen unbekannter Spaltungsstücke zuzuschreiben ist, haben die Vff. bei der relativ einfach zusammengesetzten *Gelatine* (dem *Glutin*) die Verf., mittels welchen bisher die Spaltungsstücke abgeschieden wurden, immer wieder auf den restierenden Anteil angewendet, u. festgestellt, ob die bekannten einfachen Bestandteile immer wieder auftreten, oder ob sich ein Rest findet, bei dem die gebrauchten Methoden versagen. Das Resultat ist, daß sie einen bisher übersehenen Bestandteil nicht auffinden konnten, und daß nach einer ziemlich strengen Berechnung die bisher schon bekannten Bestandteile 66% der Gelatine ausmachen. Nach einer weiteren annähernden Berechnung dürften 86% (nicht 48%, wie nach COHNBEIMS „Eiweißstoffen“) der Gelatine gekannt sein, bei welcher Berechnung allerdings auf die bei der Hydrolyse erfolgende Bindung von W. keine Rücksicht genommen ist. Die Existenz einer bisher übersehenen Substanz in der Gelatine ist danach wenig wahrscheinlich, ausgenommen den Träger des S-Gehaltes. Bei der Wiederholung der Hydrolyse u. des Trennungsverf. treten Glutaminsäure und Glykokoll in erheblichen Mengen nur ganz anfänglich auf, die Aminoverbb. aber, die nach E. FISCHER als flüchtige Ester isoliert werden, immer wieder in zwar abnehmendem, aber doch noch ganz erheblichem Gewicht. Die Menge der Ester der zweiten, dritten u. vierten Esterifikation sind zusammengenommen größer wie die der ersten. Die Vff. diskutieren die Ursache dieser Erscheinung. — Die Zusammensetzung ergibt sich nun wie folgt: Glykokoll 12,4%, Alanin 0,6%, Prolin 10,4%, Leucin 9,2%, Asparaginsäure 1,2%,

Glutaminsäure 16,8%, Phenylalanin 1,0%, Oxyprolin 3,0%, Lysin 6,0%, Histidin 0,4%, Arginin 9,3%.

Auch bei vielen anderen Proteinen dürfte etwa die doppelte Menge von Estern zu erzielen sein.

Bezüglich des experimentellen Teiles sei auf das Original verwiesen. — Die Vff. wandten käufliche Gelatine (Goldmarke) mit 15,46% Feuchtigkeit und 2,19% Asche an und hydrolysierten mit dem dreifachen Gewicht HCl. Zur Abscheidung der freien Ester verwendeten sie Baryt nach LEVENE. — *Cu-Salz der Oxyprolidincarbonensäure* (des *Oxyprolins*); Nadelchen aus der h. konz. wss. Lsg. mit h. A. (Monatshefte f. Chemie 30. 467—80. 14/8. [21/5.] II. Chem. Univ.-Lab. Wien.) BLOCH.

P. A. Levene und W. A. Jacobs, *Über Hefenucleinsäure*. (II. Mitteilung.) (Vgl. S. 834) Den Vff. ist es nunmehr gelungen, bei der neutralen Hydrolyse der *Hefenucleinsäure* aus den Mutterlaugen vom Guanosin den entsprechenden Adenin-komplex, das *Adenosin*, $C_{10}H_{18}O_4N_6$, in schön krystallisierter Form zu erhalten. Die Substanz gleicht im Aussehen dem Guanosin, unterscheidet sich aber von diesem wesentlich in ihrer Löslichkeit in W. Bei der Hydrolyse des Pikrats erhält man das *Adenin-pikrat* in theoretischer Ausbeute; die Pentose erwies sich als identisch mit der des Inosins und Guanosins, nämlich als *d-Ribose*.

Experimenteller Teil. Man löst ca. 40 g frisch dargestellte Hefenucleinsäure in 120 ccm 10%ig. NaOH, neutralisiert genau mit Essigsäure, gibt zu der Lsg. 20 g Kaliumacetat, verd. auf 1 l, erhitzt im Autoklaven 12 Stdn. (Badtemp. 180—190°) und läßt einige Stunden in einer Kältemischung stehen, wodurch sich das *Guanosin* fast quantitativ abscheidet. Ausbeute 4 g. Das Filtrat versetzt man mit 25%ig. Bleizuckerlsg. bis zur völligen Fällung und fällt aus dem Filtrat die Bleiverbb. der Nucleoside mittels Ammoniakwasser, entbleit in wss. Suspension mit H_2S und fällt aus der zum Sirup eingedampften Lsg. durch Zusatz einer h. gesättigten Lsg. von ca. 3 g Pikrinsäure das *Adenosin* als *Pikrat*, $C_{10}H_{18}O_4N_6 \cdot C_6H_5O_7N_3$; glänzende Blättchen (aus h. W.), sintert von 180° ab, ist gegen 185° (korr.) völlig geschmolzen. Durch Lösen in h. W., Ansäuern der abgekühlten Lsg. mit H_2SO_4 , Ausäthern und Entfernen der H_2SO_4 mit $BaCO_3$ erhält man freies *Adenosin*, $C_{10}H_{18}O_4N_6$; lange, dünne, tyrosinähnliche Nadeln (aus h. W.) mit $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O . F. bei raschem Erhitzen 229° (korr.). Zll. in W., besonders beim Erwärmen; durch Verunreinigungen wird die Löslichkeit bedeutend erhöht. Kaum l. in A. $[\alpha]_D = -63,3^\circ$ (0,2107 g Substanz in 4,2223 g wss. Lsg. dreht im 0,5 dm-Rohr $-1,58^\circ$), bezw. $-67,3^\circ$ (0,1431 g Substanz in 5,5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, 5,6648 g Lsg., dreht im 0,5 dm-Rohr $-8,85^\circ$). — Durch 2-stdg. Kochen von 1,5 g Adenosin-pikrat mit 800 ccm h. W. und 75 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 erhält man *Adenin-pikrat*, $C_6H_5N_3 \cdot C_6H_5O_7N_3 + H_2O$; beginnt gegen 260° zu sintern, zers. sich bei 296° (korr.) unter Gasentw. Die aus der Mutterlauge als Sirup isolierte *d-Ribose* wurde als p-Bromphenylhydrazon identifiziert. Durch Hydrolyse des Adenosins selbst wurde die *d-Ribose* rein und krystallisiert erhalten. $[\alpha]_D = -19,25^\circ$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2703—6. 24/7. [1/7.] New-York. ROCKEFELLER Inst. for medical Research.) HÖHN.

C. Neuberg, *Über die Pentose der Inosinsäure und des Pankreas*. Vff. rekapituliert kurz die von verschiedenen Forschern bisher vertretener Ansichten über die Natur der Inosinsäurepentose. Für das Prod., das er durch Hydrolyse der gesamten Pankreasdrüse erhalten hatte (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3384; C. 1900. I. 105), hält er an der *l-Xylose* fest. — Das von LEVENE und JACOBS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1198; C. 1909. I. 1893) angenommene natürliche V. von *d-Ribose* ist

durchaus noch nicht sicher. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2806—9. 24/7. [13/6.]
Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.) HÖHN.

Physiologische Chemie.

Rudolf Höber, *Fortschritte in den Beziehungen zwischen physikalischer Chemie und Physiologie*. Kritische Übersicht über die Entw. der *Elektrophysiologie*, besonders über die Grenzen des Gültigkeitsbereiches der NERNSTschen Theorie (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 545; C. 1908. II. 1149) der elektrischen Erregung. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 514—20. 15/7. [21/5].) LÖB.

W. P. H. Van den Driessen-Mareeuw, *Der Same von Mucuna capitata*. Die Unters. der Samen von *Mucuna capitata* DE CANDOLLE ergab die Ggw. eines Alkaloids, eines Gerbstoffs, sowie eines fetten Öls von folgenden Eigenschaften: D.¹⁰⁰₁₅ 0,865, E. 3,5°, F. 16°, SZ. 6,7, EZ. 171,5, Jodzahl 104, REICHERT-MEISSLSche Zahl 0,77, F. der unl. Fettsäuren (Palmitinsäure, Stearinsäure und wahrscheinlich Ölsäure) 37°. (Pharmaceutisch Weekblad 46. 881—90. 7/8. Utrecht.) HENLE.

Hans Euler, *Zur Kenntnis der Assimilationsvorgänge III*. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 3. Nr. 17. 1—4. 1/4. [10/2.*]. — C. 1909. I. 1490.) BUSCH.

Ulrich Friedemann, *Weitere Untersuchungen über den Mechanismus der Anaphylaxie*. Die Theorien über die Anaphylaxie lassen sich in 2 große Gruppen trennen, deren eine den ganzen Ablauf der Erscheinungen in die Zellen verlegt, während der andere Teil der Autoren die Entstehung giftiger Prodd. in der Blutbahn annimmt. Nach den Verss. des Vf. erscheint bei der Vorbehandlung mit artfremden roten Blutkörperchen im Serum der Kaninchen ein anaphylaktischer Reaktionskörper, der die Eigenschaften eines Ambozeptors (Thermostabilität, Bindungsfähigkeit) besitzt und wahrscheinlich mit dem hämolytischen Ambozeptor identisch ist. Unter der Einw. des Ambozeptors und des Komplementes entsteht aus den Erythrocyten ein Gift, das nicht die Eigenschaften eines Toxins besitzt (keine Immunität), aber wahrscheinlich auch mit den Blutkörperchenlipoiden von GOTTLIEB und LEFMANN nicht identisch ist. Das Gift entsteht in der Blutbahn; die Annahme, daß die Organe des Versuchstieres bei der Vergiftung eine aktive Rolle spielen, ist zum mindesten überflüssig. Die Theorien von BESREDKA und FRIEDBERGER können auf zelluläre Anaphylaxie keine Anwendung finden. Das anaphylaktische Gift ist wahrscheinlich in den Zellen nicht präformiert, sondern entsteht erst durch die chemischen Prozesse bei der Cytolyse. Es wird auch aus den Zellen des gleichen Organismus unter der Einw. eines spezifischen Ambozeptors gebildet.

Vf. faßt ferner seine Beobachtungen über den Mechanismus der Serumanaphylaxie beim Kaninchen zusammen und stellt schließlich allgemeine Betrachtungen über die Anaphylaxie an. Trotz mancher Übereinstimmungen weisen die celluläre Anaphylaxie und die in der vorliegenden Arbeit behandelte Serumanaphylaxie der Kaninchen einen bemerkenswerten Unterschied auf. Bei der Blutkörperchenanaphylaxie stammt das Gift — den quantitativen Verhältnissen nach zu urteilen — wesentlich aus den injizierten Zellen; bei der Serumanaphylaxie hingegen sind die Antigenmengen so geringe, daß man kaum das Antigen als die Muttersubstanz des Giftes anzusehen vermag. Nach Vf. entstammt das Gift vielmehr dem Immunserum. Zu dieser Annahme führen den Vf. die vielfach vorhandenen Analogien zur Präcipitinrk., auf welche näher eingegangen wird. (Ztschr. f. Immun.-Forsch. u. experim. Therap. I. Tl. 2. 591—641. 22/6. [24/5.] Berlin. Hyg. Inst.) PROSK.

A. Suwa, *Untersuchungen über die Organextrakte der Selachier*. 2. Mitteilung. Über das aus den Muskelextraktstoffen des Dornhais gewonnene Trimethylaminoxid. In einer früheren Mitteilung (vgl. S. 460) konnte Vf. über das Vorkommen von Betain und wahrscheinlich von Trimethylaminoxid im Muskelextrakt des Dornhais berichten. Um letzten Befund zu sichern, versuchte Vf., den isolierten Körper in alkal. Lsg. mit Zinkstaub in Trimethylamin überzuführen, was ohne Schwierigkeit gelang. Ferner wurden das Chlorid, $C_3H_{10}ONCl$, das Pikrat, $C_3H_9ON \cdot C_6H_5(NO_2)_2OH$, das Platinat, $(C_3H_{10}ONCl)_2PtCl_4$, wie auch eine Hg-Verbindung von der Formel $C_3H_{10}ONCl \cdot 4(HgCl_2) + H_2O$ u. eine Cd-Verb. von der Formel $C_3H_{10}ONCl \cdot CdCl_2$ dargestellt. Es ist somit sichergestellt, daß die fragliche Verb. Trimethylaminoxid ist. — Es ist Vf. ferner gelungen, das Trimethylaminoxid durch Bakterien (durch faules Pankreasgewebe) zu Trimethylamin zu reduzieren. — Im Organismus des Kaninchens wird das Trimethylaminoxid zum Teil zerstört unter B. flüchtiger Basen, wahrscheinlich Dimethylamin und Trimethylamin. Ein beträchtlicher Teil passiert aber den Körper des Kaninchens unzersezt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 129. 231—39. 19/8. Marburg. Physiol. Inst. d. Univ. Physiol.-chem. Abt.) RONA.

Lichtwitz und Otto Rosenbach, *Untersuchungen über Kolloide im Urin*. Die Unterss. zeigen, daß der normale Urin des Menschen Kolloide enthält, die auf die Goldlsg. Schutzwirkg. ausüben. Die Kolloide sind darstellbar durch Dialyse, durch Schütteln mit Bzn., durch Füllen mit A. — Die Schutzwirkg. der Kolloide ist beständig gegen Ausfrieren, Kochen, Eintrocknen. An der Schutzwirkg. des Harns sind Harnstoff, Harnsäure, Urochrom nicht beteiligt; hingegen sind beteiligt die eiweißfällenden Substanzen des Urins und das komplexe N-haltige Kohlenhydrat SALKOWSKIS. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 112—18. 6/8. [25/6.] Göttingen. Med. Universitätsklinik.) RONA.

Charles H. La Wall, *Chemische Untersuchung eines pentosehaltigen Harnes*. Vf. stellte mit Hilfe der TOLLENSchen und der Orcinrk. und durch Isolierung des Osazons die Anwesenheit von Pentose in einer Harnprobe fest. Die weitere Unterss. dieser Probe zeigte folgendes Resultat: D. 1,028, NaCl 0,94, gesamte SO_4 0,31, Sulfatschwefelsäure 0,3, Äther-Schwefelsäure 0,01, P_2O_5 0,3, Harnstoff 3%. (Amer. Journ. Pharm. 81. 329—31. Juli.) HEIDUSCHKA.

Ch. Porcher, *Indolgebende Bestandteile des Harns*. Die Befunde des Vfs. bestätigen die Feststellungen von JAFFÉ (Arch. f. exp. Pathol. u. Parmak. 1908. SCHMIEDEBERG-Festschrift 299; C. 1908. II. 2018), nach denen im Harn, besonders im Harn von Pflanzenfressern (Pferd, Rind) indolgebende Substanzen, namentlich Indolcarbonsäure, vorkommen, welche eine Zwischenstufe der bakteriellen Zers. des Tryptophans bilden. Die indolgebenden Bestandteile werden durch $Hg(NO_3)_2$ vollständig gefällt. Die B. indolgebender Bestandteile wird durch Eingabe von Skatol vermehrt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1210—12. [3/5.*]) GUGGENHEIM.

Emile F. Terroine, *Wirkung der Elektrolyte auf die Spaltung der Fette durch den Pankreassaft*. Die lipolytische Wirkung des Pankreassaftes wird durch NaCl beschleunigt, wenn dessen Konzentration sich der Konzentration des NaCl im Darm nähert. Die Hemmung der Lipolyse durch NaF ist keine spezifische Rk. der Fluoride. Chloride, Bromide, Jodide und Fluoride beeinflussen die Lipolyse in gleichem Sinne, nur wird dieselbe Wrkg. durch verschiedene Konzentrationen erzielt. Die Wrkg. von NaCl und KCl ist beinahe identisch. $MgCl_2$ und $BaCl_2$ beschleunigen in geringerer Konzentration, die Beschleunigung durch $CaCl_2$ ist beinahe = 0. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1215—18. [3/5.*]) GUGGENHEIM.

H. Beitzke und C. Neuberg, *Zur Frage der synthetischen Wirkung der Antifermente*. Den Darlegungen von COCA gegenüber (Ztschr. f. Immun.-Forsch. u. experim. Therap. I. Teil. 2. 1; C. 1909. I. 1826) weisen Vff. nach, daß sich bei der Darst. der Osazone aus einem Gemisch von reinem Traubenzucker und von reiner d-Galaktose kein Disaccharid bildet. — Ferner wird noch ein anderer Einwand COCAs (l. c.) gegen die Vff. widerlegt undargetan, daß n. Kaninchen- oder Rinderserum die Hydrolyse von Glucosiden durch Eumulsin nicht nachweisbar hindert. (Ztschr. f. Immun.-Forsch. u. experim. Therap. I. Teil. 2. 645—50. 22/6. [27/5.] Berlin. Pathol. Inst. Berlin.)

PROSKAUER.

E. H. B. Van Lier, *Über die interfibrilläre Substanz der Lederhaut bei Säugtieren*. Ausgepreßte und getrocknete Haut, frisch von Pferd, Rind, Kaninchen, Mensch, wurde in halbgesättigtem Kalkwasser gebracht, nach 24 Stdn. koliert, dann in W. gebracht und dieses Verf. wiederholt, bis nur sehr wenig Substanz mehr in das Extrakt überging. Aus den filtrierten Extrakten läßt sich durch Zusatz von 5%iger Essigsäure eine mucoide Substanz darstellen, die abzentrifugiert, mit schwacher Essigsäure gewaschen, durch Lösen in Kalkwasser und Fällen durch Essigsäure oder durch Elektrolyse gereinigt wurde. Die Lsg. in 1—2%ig. HCl reduziert nach einige Zeit fortgesetztem Kochen FEHLINGSche Lsg. Zwischen den Mucoiden der untersuchten Tiere wurde kein Unterschied gefunden. Während aber die Substanz aus der Haut, das *Coriomuroid*, schon von einer geringen Menge Essigsäure, und zwar in zähen Fäden gefällt wird, ist zur Fällung des Tendomucoids, die flockig ist, mehr S. erforderlich. Zus. Rind: 50,53% C, 7,97% H, 13,42% N und 50,05% C, 7,75% H, 1,84% S, 13,97% N; Pferd: 50,51% C, 7,91% H u. 49,98% C, 7,92% H, 15,58% N, 1,49% S; Kalb: 51,2% C, 7,75% H, 13,92% N, 13,87% S. — Die Substanzen waren nicht frei von P, vielleicht infolge Verunreinigung mit Nucleoproteiden. — Aus dem Tendomucoid ließ sich nach dem von LEVENE angegebenen Verf. eine Substanz erhalten, die die Eigenschaften von *Glucothionsäure* besaß. Die Ba-Verb. derselben ist ein farbloses Pulver, das sich in W. zu einer klaren Fl. löst. Reduziert FEHLINGSche Lsg. erst nach Kochen mit HCl. Die mit HCl gekochte Lsg. gibt die Orcinrk. Vf. konnte auch aus dem von YOUNG *Furismucin* genannten Mucoidstoff aus dem menschlichen Nabelstrang Glucothionsäure bereiten, dagegen nicht aus dem Mucin der Submaxillarisdrüse. Auch aus dem Coriomuroid ließ sich eine Glucothionsäure darstellen, die mit der der Sehne und des Nabelstranges übereinstimmte. Zus. des glucothionsauren Ba von Rind: 3,59% N, 3,50% N, 3,03% S; Pferd: 3,70% N, 4,28% N, 1,58% S; Kalb: 4,04% N, 1,87% S, 1,72% S; Kaninchen: 2,48% S. — Aus den Verss. ergibt sich, daß im Bindegewebe der Haut zwischen den Fibrillen ein mucoider Stoff anwesend ist, der mit der Interfibrillärsbstanz der Sehne und des Nabelstranges äußerst nahe verwandt ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 177—87. 6/8. [4/7.] Utrecht. Physiol. Lab. d. Univ.)

RONA.

W. Van Dam, *Über die Wirkung des Labs auf Paracaseinkalk*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 295; C. 1909. I. 865.) Die Verdauung des *Paracaseins* durch Lab wird vom Gehalte an H-Ionen des Mediums beeinflusst, und zwar hat sich ergeben, daß die Verdauungsgeschwindigkeit dem H-Ionengehalte proportional ist, wie es früher für die Gerinnungsgeschwindigkeit gefunden worden ist. — Wenn man bei gleicher Acidität verschiedene Labpräparate auf Paracaseinkalk wirken läßt, gehen Verdauungs- u. Gerinnungsgeschwindigkeit vollkommen parallel. Dasselbe ist der Fall für eine Lablg. oder nach HAMMARSTEN bereitete Kalbsmageninfusion, in welcher das Pepsin durch MgCO₃-Behandlung abgeschwächt ist. Das Paracasein wird nur von Chymosin gel. Es liegt kein Grund vor, mit PETRY ein

unbekanntes für Casein spezifisches Enzym im Labe anzunehmen. — Wird in der Kalbsmageninfusion durch Digerieren mit 0,2%ig. HCl das Chymosin zerstört, so findet man auch das Vermögen, Käse zu verdauen, fast vollständig aufgehoben, selbst bei der Acidität $>1,4 \cdot 10^{-6}$ normal. Bei 0,2%ig. HCl wurde Hühnereiweiß von dieser Lsg. kräftig verdaut. Obwohl des Vf. Resultate mit der unitarischen Auffassung in der Pepsin-Chymosinfrage vollkommen übereinstimmen, kann auf Identität nicht geschlossen werden, solange letztere Tatsache nicht erklärt worden ist. — NaCl beschleunigt die Verdauung des Paracaseins durch Chymosin; dies wurde in Übereinstimmung gefunden mit der Verzögerung der Milchgerinnung durch dieses Salz. — Schließlich weist Vf. darauf hin, daß die erwähnten Ergebnisse wohl die einfachste Erklärung liefern für das Löslichwerden des Paracaseins während der Käsereifung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 147—63. 6/8. [30/6.] Hoorn. Reichslandw. Versuchsstat.)

RONA.

G. Barger, *Bemerkung zum Aufsatz von Herrn D. Ackermann: „Über die Entstehung von Fäulnisbasen.“* (Vgl. S. 727.) Bezugnehmend auf die Arbeit von ACKERMANN teilt Vf. mit, daß er und G. S. WALPOLE im faulenden Fleisch Isoamylamin, Phenyläthylamin und p-Oxyphenyläthylamin isolieren (Journ of Physiol. 38. 343; C. 1909. I. 1591) u. für die letzte Base die Entstehung aus Tyrosin durch Fäulnis nachweisen konnten. Vor kurzem hat Vf. mit H. H. DALE (S. 834) in wässrigen Mutterkornauszügen dieselbe Base aufgefunden und die Gegenwart von Isoamylamin wahrscheinlich gemacht. — Möglicherweise entsteht das *Putrin* ACKERMANN'S ($C_{11}H_{28}N_2O_2$) aus der *Diaminotrioxydodekansäure* von FISCHER und ABDERHALDEN ($C_{12}H_{26}N_2O_6$) durch CO_2 -Abspaltung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 188. London S. E. Herne Hill. Wellcome Physiological Research Lab.)

RONA.

P. C. Romkes, *Die Bedeutung der Bestandteile unserer Nahrung für den menschlichen Körper.* Kurze Besprechung der Stoffwechselfvorgänge im menschlichen Körper. (Pharmaceutisch Weekblad 46. 849—79. 7/8.; Chemisch Weekblad 6. 591 bis 620. 7/8.)

HENLE.

Z. Gruzewska und Bierry, *Wirkung des Pankreassaftes auf das Glykogen, die Stärke und ihre Bestandteile.* Die hydrolysierende Wrkg. des Pankreassaftes auf Glykogen, Amylopektin und Stärke wird gemessen durch Best. der gebildeten Maltose. Glykogen und Amylopektin werden vom normalen Pankreassaft weniger rasch angegriffen als Stärke. Die Hydrolyse des Amylopektins ist namentlich am Anfang der Rk. verzögert. Wenn die Alkalinität des Pankreassaftes bis zu einem gewissen Grade neutralisiert wird, erfolgt die Spaltung in allen 3 Fällen rascher und ist in ca. 1 Stde. beendet. Die Hydrolyse des Glykogens bleibt jedoch gegenüber der Stärkehydrolyse verlangsamt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 359—61. [2/8.*].)

GUGGENHEIM.

Sh. Dohi, *Über die Einwirkung des Sublimats auf die Leukocyten.* In einer früheren Arbeit (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 6. 171; C. 1909. I. 2007) hat Vf. den Einfluß von Antisyphiliticis auf die Immunsubstanzen des Organismus behandelt. Die vorliegenden Verss. bezweckten, den Einfluß von $HgCl_2$ -Injektionen auf die Leukocyten zu ermitteln. Es findet dadurch eine Einw. auf die Zahl der Leukocyten in bestimmter Weise statt, dagegen fast keine Einw. auf die Wrkg. der Leukocyten. Die Zahl der letzteren vermindert sich sofort nach der Injektion einer großen Dosis von $HgCl_2$, deutlich, dagegen tritt nach der Injektion einer kleinen Dosis allmählich eine Vermehrung der Leukocytenzahl ein. Während mehrmaliger $HgCl_2$ -Injektionen nimmt die Leukocytenzahl andauernd zu. (Ztschr. f.

Raoul Bayeux, *Beeinflussung der Körpertemperatur und Blutviscosität durch einen längeren Aufenthalt in sehr großer Höhe.* Die Körpertemp. der auf den Mt. Blanc verbrachten Kaninchen erleidet Schwankungen (Senkungen), deren Amplitude proportional der Dauer des Aufenthaltes ist. Im Gegensatz hierzu zeigt sich bei der Rückkehr in niedrigere Höhen eine mehrere Tage andauernde Hyperthermie. Der *Viscositätskoeffizient des Blutes* nimmt in der Höhe plötzlich zu und fällt langsam auf den normalen Wert zurück. Die Rückkehr ins Tal verursacht eine noch stärkere Erhöhung des Viscositätskoeffizienten, die allmählich wieder verschwindet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1691—94. [21/6.*]) GUGGENHEIM.

Hygiene und Nahrungsmittellehrie.

F. Garrigou, *Die Oxydasen der Wasser der Chaldette (Lozère).* Die auf Granitgebiet liegenden Quellen enthalten neben einer Reihe von kristallinen mineralischen Bestandteilen verschiedene Metalle in kolloidalem Zustande. Das Vork. dieser kolloidalen Substanzen bietet vielleicht eine Erklärung für verschiedene an Kranken dieser Gegend beobachteten Erscheinungen (intensive Diuresen, Eingeweidestörungen). (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1704—5. [21/6.*]) GUGGENHEIM.

H. Strunk, *Über Bestimmung des verdampften Formaldehyds bei der Raumdesinfektion mittels des Formaldehyd-Permanganatverfahrens.* Zur Ermittlung dieser Formaldehydmenge benutzte Vf. sowohl die indirekte, als auch die direkte Methode (FENDLER und STÜBER, Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2018; C. 1908. II. 1520). Im Rückstand von der Formaldehydentw. wurden nachgewiesen CH_2O , CH_2O_2 , K_2CO_3 , Braunstein u. ein niedrigeres Manganoxyd, sowie unverändertes KMnO_4 . Die Oxydationsprodd. des CH_2O zu bestimmen, ist schwierig, zumal ein Teil davon als CO_2 , bezw. CH_2O_2 verflüchtigt wird. Einfach ist aber die Best. aus dem Verbrauch an Oxydationsmitteln. Führt man den im Rückstand verbleibenden CH_2O und die CH_2O_2 — gegebenenfalls auch andere denkbare Oxydationsstufen — durch KMnO_4 in alkal. Lsg. in CO_2 über, so läßt sich aus der Menge des verbrauchten KMnO_4 berechnen, wieviel CH_2O zu CO_2 oxydiert worden ist. Zieht man diese Menge CH_2O von der angewandten ab, so erhält man den unverändert verdampften CH_2O . — Zur Best. des vergasteten CH_2O wurde der von der Entw. hinterbliebene Rückstand mit W. aufgenommen, alsdann wurde die für die Oxydation mit weiteren KMnO_4 -Mengen erforderliche Natronlauge hinzugefügt u. unter Zusatz von KMnO_4 zu Ende oxydiert. Man muß dann noch den gesamten, nach beendeter Oxydation noch disponiblen O in saurer Lsg. bestimmen und diesen von dem disponiblen O des zur Entw. und zur Oxydation des Rückstandes verbrauchten KMnO_4 abziehen.

Sowohl die Menge des bei der Entw. oxydierten CH_2O ist von dem vorhandenen KMnO_4 abhängig, als auch die Menge der entstandenen gebundenen SS. und der entweichenden CO_2 . In allen Fällen, in denen am Ende der CH_2O -Entw. kein unzers. KMnO_4 mehr vorhanden ist, muß der Gewichtsverlust, der durch CO_2 entstanden ist, $\frac{1}{2}$ von dem Gewicht der CO_2 betragen, die durch das zur CH_2O -Entw. benutzte KMnO_4 überhaupt entstehen kann. Da die Reduktion des KMnO_4 in vielen Fällen aber weiter geht als bis zum MnO_2 , wurde bei den vergleichenden Verss. der für die CO_2 zu machende Abzug auf 10% vom Gewicht des zur Entw. von CH_2O verwendeten KMnO_4 bemessen. Die verdampfte Wassermenge wird genügend genau gefunden, wenn man von dem nach beendigter Desinfektion beob-

achteten Gewichtsverlust den entwickelten CH_2O u. 10% vom Gewicht des angewandten KMnO_4 abzieht. Nach diesem Verf. wurden die Vorschläge, die bisher für die bei der Wohnungsdesinfektion zu wählenden Verhältnisse von CH_2O zu KMnO_4 u. W. gemacht worden sind, an kleinen Verss. nachgeprüft. Danach sind die günstigsten Mischungsverhältnisse von CH_2O und KMnO_4 durch die bisherigen Vorschläge noch nicht in befriedigender Weise gel. (Veröff. a. d. Geb. d. Militär-sanitätswesens. Heft 41. Tl. 3. 1—12. Berlin. Hyg.-chem. Lab. d. Kaiser Wilhelms-Akad.)

PROSKAUER.

J. Courmont und Th. Nogier, *Über das geringe Durchdringungsvermögen der ultravioletten Strahlen in Flüssigkeiten, die kolloidale Substanzen enthalten.* Das Sterilisationsverfahren mit der Quarz-Hg-Lampe (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 523. 655; C. 1909. I. 1179. 1344; II. 788) ist nicht verwendbar für Fll., die kolloidale Substanzen enthalten. Peptonisierte u. gewöhnliche Bouillon u. Bier werden während einer Exposition von 8—15 Minuten bei gleichzeitiger Erwärmung auf 55—60° nicht sterilisiert. Dadurch erklärt sich auch der wenig abschwächende Einfluß auf das *Tetanustoxin* (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 655; C. 1909. I. 1344). Nur sehr verd. Toxinlsgg. können durch Bestrahlung entgiftet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 364—65. [2/8.*].)

GUGGENHEIM.

P. Cernovodeanu und Victor Henri, *Wirkung des ultravioletten Lichtes auf das Tetanustoxin.* Die Wrkg. der Quarz-Hg-Lampe auf das Tetanustoxin ist um so intensiver, je verdünnter dessen Lsg. ist (vgl. vorsteh. Ref.). Diese Wirkungsweise ist abhängig von der Menge der vorhandenen Bouillon. Auf verschiedene konzentrierte Toxinlsgg., die gleich viel Bouillon enthalten, wirkt das ultraviolette Licht proportional der Toxinkonzentration. Die Wrkg. ist nahezu dem Quadrat der Bestrahlungszeit proportional und ist bei 0° fast ebenso intensiv, wie bei 24°. Es sind vorzugsweise die kurzwelligeren Strahlen, welche absorbiert werden. Nicht verd. Toxinlsgg. absorbieren vollständig von λ 2805 an, $\frac{1}{100}$ verdünnter Lsgg. von λ 2899 an. Der Luft-O und der in der Fl. gelöste O hat keinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf. Die Latenzzeit der Toxinwrk. wird durch sehr geringe Mengen von Jod und von H_2O_2 vermindert. Größere Mengen dieser Oxydationsmittel zerstören das Toxin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 365—68. [2/8.*].)

GUGGENHEIM.

Dornic und Daire, *Beitrag zum Studium der Sterilisation durch die ultravioletten Strahlen. Anwendung in der Butterindustrie.* Das Ranzigwerden der Butter wird weniger durch die in der Milch enthaltenen Bakterien verursacht, als durch die Bakterien des zum Ausbuttern verwendeten Wassers. Als praktisches Sterilisationsmittel für größere Wassermengen empfehlen die Vf. die Belichtung mit den ultravioletten Strahlen der Quarz-Hg-Lampe (vgl. COURMONT u. NOGIER C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 523. 655; C. 1909. I. 1179. 1344; II. 788). Während die mit gewöhnlichem W. hergestellten Butterproben innerhalb 8 Tagen ranzig wurden, zeigte die mit sterilisiertem W. erhaltene Butter nach einem Monat keinen merklichen Unterschied von frischer Butter. Eine direkte Sterilisation der Butter oder eine Sterilisierung der Milch oder des Rahms mittels der Quarz-Hg-Lampe ist nach der Ansicht der Vf. praktisch nicht ausführbar, weil diese Materialien unter der Wrkg. des von der Lampe gebildeten Ozons einen unangenehmen Speckgeruch erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 354—56. [2/8.*].)

GUGGENHEIM.

A. Eckardt, *Beitrag zur Frage der Zinnvergiftungen.* Nach Anführung der Literatur über die Frage nach der Giftigkeit des Sn und über verschiedene Verf. der Zinnbest. in Tier- und Pflanzenstoffen bespricht Vf. seine Verss. I. über akute

Vergiftungen mit anorganischen (SnCl_2) und organischen Zinnsalzen (essigsäures und weinsäures Zinn), und 2. über die Unters. von in Stanniol eingeschlagenem Sahnenkäse. Zur *Best. des Sn* wurde die bei 120° getrocknete und gepulverte Substanz mit 100 ccm 35%ig. HCl vermischt, und bei Wasserbadtemp. langsam eine gesättigte Lsg. von KClO_3 bis zum Aufhören der Cl-Entw. zugesetzt. Die gelbe Lsg. wurde filtriert, das Filter getrocknet und verascht und der Rückstand nochmals wie angegeben behandelt. Die vereinigten Filtrate wurden dann mit H_2S gefällt, und das Sn wie üblich bestimmt. Es zeigte sich, daß in dem zweiten Filtrate Sn nicht oder nur in unwägbarer Menge vorhanden war. — Durch die Verss. unter 1. sollte erforscht werden, welche Organe nach einer Zinnvergiftung die größte Zinnansammlung (absolute Werte) aufweisen. Bei den Verss. sind im Magen die höchsten Zinnmengen gefunden worden (0,0084—0,0253 g Sn), danach in Nieren und Leber (0,0019—0,0090 g Sn). Da es sich aber hier um akute Vergiftungen handelte, bei denen der Magen mit großen Mengen Sn in unmittelbare Berührung kam, so dürften die im Magen gefundenen Mengen Sn bei Übertragung auf chronische Vergiftungen ausgeschaltet werden müssen, so daß für eine chemische Unters. in Verdachtsfällen nur Nieren und Leber in Frage kämen. — Die Verss. unter 2. ergaben, daß bei der Reifung von Käse Sn in diesen aus der Stanniolumhüllung übergeht. Es enthielt, bezogen auf 1 kg, Neufchäteler Käse in der etwa $\frac{1}{4}$ cm starken Rindenschicht: frisch 0,1529 und 0,3189 g Sn, nach 10 Tagen 1,098 und 2,159 g Sn; desgleichen enthielt Camembertkäse: frisch 0,1391 und 0,2647 g Sn, nach 10 Tagen 0,828 und 1,178 g Sn. (Ztschr. f. Unters. Nahrge- u. Genußmittel 18. 193—202. 1/8. [29/5.] Leipzig. Veterinär-Inst. d. Univ.) RÜHLE.

Manfred Ragg, *Bleigefahr und andere Gefahren in der Anstrichtechnik*. Polemik gegen GRÜNWALD (S. 228). (Österr. Chem.-Ztg. [2] 12. 212—13. 15/8. [Juni.] Woodford Green.) BUSCH.

Julius Grünwald, *Bleigefahr und andere Gefahren in der Anstrichtechnik*. Erwiderung auf RAGG (vgl. vorstehend). (Österr. Chem.-Ztg. [2] 12. 214. 15/8. [7/7.] Lafeschotte; Doubs.) BUSCH.

B. D. Milner, *Der Nutzen der Milch als Nahrungsmittel*. Der Artikel faßt die Ergebnisse zahlreicher Verss. zusammen, die in Verbindung mit Ernährungsverss. angestellt wurden, und diskutiert an Hand eines aus verschiedenen Quellen zusammengestellten Zahlenmaterials die Zus. und Verdaulichkeit der Milch, die Behandlung der Milch im Hause, ihre Verwendung beim Kochen, ihre Wohlfeilheit im Vergleiche mit anderen Nahrungsmitteln u. a. Es schließen sich an allgemeine Betrachtungen über Milchprodd., wie Butter, Käse, Buttermilch und Molken. (U. S. Dep. of Agriculture. FARMERS' Bulletin 363. 14/7. Sep. v. Vf. 44 Seiten.) RÜHLE.

H. Strunk, *Über Trockenmilch*. Die aus Vollmilch oder teilweise entfetteter Milch hergestellte Trockenmilch ändert ihren angenehmen Geschmack auch bei sachgemäßer Aufbewahrung so bald, daß sie für militärische Zwecke nicht längere Zeit auf Vorrat gehalten werden kann. Die aus Magermilch hergestellte Trockenmilch konnte in der Mehrzahl der untersuchten Fälle ein Jahr lang ohne merkliche Veränderung des Wohlgeschmacks gelagert werden. Voraussetzung für die Haltbarkeit während dieser Zeit war vollkommen luftdichte Verpackung in Gläsern. Bei Zutritt von Luft färbte sich die Trockenmilch gelb bis rötlichgelb, das Casein wurde innerhalb eines Jahres vollkommen unl. Vielleicht erfüllen Blechbüchsen bei der Aufbewahrung denselben Zweck. Die als haltbar befundenen Proben unterschieden sich in zwei Punkten von denen, die ihren Wohlgeschmack alsbald ver-

loren: a. zur Herst. eines eben noch fließenden Breies war bei diesen mehr W. erforderlich — 210 bis 215% — als bei den weniger haltbaren — 100 bis 160%; — b. beim Erwärmen auf 100° trat innerhalb 2 Stdn. keine Veränderung ein, während die weniger haltbaren Proben in dieser Zeit eine rötliche Farbe annahmen. Diese beiden Unterschiede erscheinen für die Beurteilung der Haltbarkeit geeignet, bedürfen aber wohl noch weiterer Prüfung.

In sämtlichen untersuchten Proben deutschen Ursprungs war die Verwendung eines Entsäuerungsmittels nachzuweisen; jedoch war dieser Zusatz nie so groß, wie er bei der Verarbeitung übermäßig saurer Milch hätte sein müssen. Als Abstumpfungsmittel waren nur Alkalicarbonate benutzt worden. Auf die Haltbarkeit der Trockenmilch war die teilweise Abstumpfung der S. von günstigem Einfluß. Die beste Haltbarkeit ist bei den Proben beobachtet worden, die den höchsten Carbonatgehalt der Asche aufwiesen, denen also auch am meisten Säureabstumpfungsmittel zugesetzt waren. Der Säuregrad solcher Proben entsprach ungefähr dem der frischen Milch. (Veröff. a. d. Geb. d. Militär-sanitätswesens. Heft 41. Tl. 3. 13—25. Berlin. Hyg.-chem. Lab. d. Kaiser Wilhelms-Akad.) PROSKAUER.

Ragnar Berg, *Die Verseifung von Carnaubawachs*. Im Anschluß an frühere Veröffentlichungen (Chem.-Ztg. 31. 537. 705; 32. 777; C. 1907. II. 189. 946; 1908. II. 898) bespricht Vf. die Faktoren, die von Einfluß auf den Verlauf der Verseifung von Wachs sind: Reaktionsfähigkeit und Ionisation des verseifenden Agens, Lösungsfähigkeit und Ionisierungsvermögen, sowie Kp. des Lösungsmittels, Temp. und Druck. Je größer die Reaktionsfähigkeit, und je stärker die elektrolitische Dissoziation des verseifenden Agens, je größer das Lösungs- und Ionisierungsvermögen, und je höher der Kp. des Lösungsmittels, je höher die Temp., und je niedriger der Druck, unter denen man arbeitet, desto schneller und glatter erfolgt die Verseifung. Diese Bedingungen sind zum Teil nicht miteinander vereinbar, so dissoziieren z. B. die Lösungsmittel, je mehr W. sie enthalten, und je mehr sie sich dem Wassertypus nähern; die besten Lipidlösungsmittel sind aber umgekehrt möglichst wasserfreie, dem KW-stofftypus nahestehende Substanzen. Alle Modifikationen der v. HÜBLschen Vorschrift zur Best. der Verseifungszahl bedeuten nach Vf. Rückschritte statt Verbesserungen, da sie nur den einen oder den anderen Faktor zu berücksichtigen suchten. Vf. bespricht eingehender die weniger einseitigen Methoden von KOSSEL und OBERMÜLLER (Ztschr. f. physiol. Ch. 14. 599; 15. 321; 16. 143. 152), von EICHHORN (Ztschr. f. anal. Ch. 39. 640; C. 1901. I. 138) und RADOLIFFE (Journ. Soc. Chem. Ind. 25. 158; C. 1906. I. 1191), sowie von MARCUSSON (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 193; C. 1908. II. 724) und ihre Fehlerquellen. Fast gleichzeitig mit MARCUSSON hat Vf. in gleicher Weise *Carnaubawachs* verseift; er empfiehlt folgendes Verf.: 4 g Wachs werden, in 20 ccm Xylol gel., nach Zusatz von Phenolphthalein mit $\frac{1}{2}$ -n. alkoh. KOH neutralisiert, wenn man die SZ. bestimmen will, sonst direkt mit 50 ccm $\frac{1}{2}$ n. alkoh. KOH und einigen Tonsplittern (zur Verhütung von Siedeverzug) 2 Stdn. in lebhaft sd. Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, dann mit 100 ccm A. bis zur völligen Lsg. etwa abgediehener Seife gekocht und schnell mit $\frac{1}{2}$ -n. HCl titriert. Bei etwa eintretender Trübung wird noch mit 50—100 ccm A. erwärmt bis zum völligen Klarwerden der Lsg. und dann auf Farblosigkeit der Lsg. titriert. Wie beim Bienenwachs muß man noch 5—10 Minuten lebhaft kochen lassen, damit das von den Wandungen des Glaskolbens adsorbierte Alkali wieder in Lsg. geht (vgl. Vf., Chem.-Ztg. 26. 605; C. 1902. II. 407, der zuerst diese Erscheinung beobachtet hat und in neueren Verss. die dafür gegebene Erklärung COHNS [Ztschr. f. öffentl. Ch. 10. 404; C. 1904. II. 302] bestätigt findet), und nimmt dann die endgültige Schluß-

titration vor. Erforderlich ist eine ganz tadellose, vor allem carbonatfreie alkoh. KOH. (Chem.-Ztg. 33. 885—87. 21/8.)
ROTH-Cöthen.

H. Strunk, *Über Kaffeeextrakte und Kaffeeaufgüsse*. Vf. gibt zunächst eine Übersicht über die Zus. des Kaffeegetränkes, wie es in Berliner Kaffeehäusern, Hôtels usw. verabreicht wird, und über die Zus. der untersuchten Kaffeeextrakte. Die Unters. der letzteren ergab, daß zu ihrer Herst. Ersatzstoffe nicht verwendet worden sind. Das Verhältnis von Coffein zu Trockenrückstand und Mineralstoffen hielt sich in den n. Grenzen. Will man für die durch Verdünnen der Extrakte hergestellten Getränke die Forderung stellen, daß sie im Coffeingehalt in den Kaffeehäusern etc. verabreichten Kaffeeaufgüssen gleichkommen sollten, so würde die von dem Hersteller angegebene Ausgiebigkeit bei keinem der untersuchten Extrakte vorhanden sein. Die stärkste Mischung, die erhalten wurde, hatte den Gehalt von 0,063% Coffein — die schwächsten Kaffeeaufgüsse, die untersucht wurden, abgesehen von der Volksküche mit 0,015% Coffein — enthielten im Mittel 0,0297% Coffein. (Veröff. a. d. Geb. d. Militärsanitätswesens. Heft 41. Tl. 3. 26—37. Berlin. Hyg.-chem. Lab. d. Kaiser Wilhelms-Akad.)
PROSKAUER.

Dagousset, *Die stärkehaltigen Stoffe in der Fabrikation des Senfs*. Appell an die zuständige Behörde bei Ausarbeitung einer Verfügung über die Herst. und den Handel mit Senf, die Verwendung stärkehaltiger Abfälle, besonders von Reis, bei der Herst. des Senfs, und des Wortes „fantaisie“ zur Bezeichnung von Senf, der solche Zusätze erhalten hat, zu verbieten. (Ann. des Falsifications 2. 126. März.)
RÜELE.

Eug. Collin, *Verfälschung von Fruchtdauerwaren mit stärkehaltigen Stoffen*. Vf. hebt den Nutzen der mkr. Unters. von Fruchtdauerwaren hervor, beschreibt an Hand von Abbildungen die für die Johannisbeere charakteristischen Formelemente, die sie in Marmeladen und Gelées mit Sicherheit von Himbeeren und Erdbeeren unterscheiden lassen, und bespricht eingehender die Unters. eines „Johannisbeer“-Gelées, das aus 8,2% Weinsäure, 26,0% Dextrinen, 9,8% direkt reduzierendem Zucker und 18,0% Rohrzucker bestand und mittels Cochenille gefärbt war. Die Prüfung u. Mk. ließ weiterhin Formelemente des Buchweizens erkennen, deren Ggw. auf die Verwendung von Buchweizenmehl in l. Form zurückzuführen ist. (Ann. des Falsifications 2. 127—30. März.)
RÜHLE.

Medizinische Chemie.

C. Levaditi und E. v. Knaffl-Lenz, *Mechanismus der Wirkung von Brechweinstein bei Trypanosomiasis*. Ebenso wie As wird Brechweinstein von den tierischen Eiweißsubstanzen fixiert und übt in dieser Bindung eine stark trypanozoiden Wrkg. aus. Während die Bindung von As mit den Eiweißsubstanzen eine feste ist — es läßt sich durch Waschen nicht entfernen —, ist die von Sb eine lockere, leicht dissoziierbare; die trypanozoiden Substanz wird in geringen Mengen konstant an die Waschlösungen abgegeben. — Die trypanozoiden Substanz des Sb-Nd. wird durch Erwärmen auf 100° (Koagulation des Eiweißes) in ihrer Wrkg. nicht abgeschwächt, wogegen diejenige des As-Präparates fast völlig zerstört wird. Die wirksame Substanz des Sb-Präparates ist leicht dialysierbar, die des As dialysiert dagegen fast gar nicht. Es kommt also die Wrkg. des Antimonleberpräparates fast ganz derjenigen des Brechweinsteins gleich, und scheint es sich daher nur um eine physikalische Bindung (Adsorption) des Brechweinsteins und nicht, wie beim

As, um eine feste Verb. mit dem Eiweißmol. zu handeln. (Ztschr. f. Immun.-Forsch. u. experim. Therap. I. Teil. 2. 545—53. 22/6. [13/5.] Paris. Inst. PASTEUR.)

PROSKAUER.

Fritz Ditthorn und Werner Schultz, *Herstellung und biologische Reaktionen des Eisentuberkulins*. Aus dem Alttuberkulin, aus wss. Extrakten der von dem Alttuberkulin stammenden und mehrmals gewaschenen Bacillenmasse, aus frischen oder entfetteten Tuberkelbacillen, sowie aus den von den Tuberkelbacillen getrennten Kulturflüssigkeiten lassen sich durch Eisenoxchlorid Fällungsprodukte gewinnen, die nach Entfernung der Chlor- und Eiweißverb. durch Waschen mit sterilem W. in sehr verd. Natronlauge klare Lagg. geben (*Eisentuberkuline*). Ein dem Eisentuberkulin A (aus Alttuberkulin hergestellt) entsprechendes Präparat wurde auch aus der Kultur auf eiweißfreiem Nährboden gewonnen. Sera von Kaninchen, die mit Eisentuberkulin vorbehandelt waren, wiesen in 4 von 6 Fällen Ablenkung mit Alttuberkulin auf, jedoch zeigte sich dasselbe Verhalten zuweilen mit Normalkaninchenseren. Starke Komplementbindung bei Eisentuberkulin A und B (letzteres aus der bei der Darst. von A. restierenden Bacillenmasse gewonnen) als Antigen erhielten Vff. mit Pferdeteruberkulinantiserum; ein gleiches trat bei Verwendung von Kaninchen- und Hammeltuberkelbacillenantiserum ein, jedoch gaben hier auch Normalsera mit Eisentuberkulin, wie mit Ausgangsmaterial desselben Hemmung. Gel. Eisenfällungsprodd. der Kulturextrakte der Typhusbacillen gaben analog mit Pferdetyphusanantiserum Ablenkung. Entsprechend war das Resultat bei Cholera gegenüber Kaninchenantisera, jedoch trat auch hier Ablenkung der Eisenfällungsprodd. und des Ausgangsmaterials mit Normalseren ein.

Menschliche Sera, die mit Alttuberkulin nicht ablenkten, zeigten auch mit Eisentuberkulin A keine Komplementbindung, dagegen ergaben die einzelnen Sera von solchen spezifisch behandelten Phthisikern, die mit Alttuberkulin ablenkten, auch mit Eisentuberkulin Hemmung. (Ztschr. f. Immun.-Forsch. u. experim. Therap. I. Teil. 2. 567—90. 22/6. [21/5.] Charlottenburg-Westend. Inn. Abteil. des Städt. Krankenhauses.)

PROSKAUER.

Th. Budde, *Über Herstellen von keimfreiem Katgut in trockener Hitze*. Bei seinen orientierenden Verss. bestimmte Vf. den Wassergehalt des lufttrockenen Katguts durch 24-stdg. Erhitzen bei 105°; es ergaben sich Werte von 13,58—15,48%. W. Es wurde ferner festgestellt, daß das ungenügende Vortrocknen die Ursache ist, daß sich Katgut nicht bei hohen Wärmegraden länger erhitzen läßt, und daß man nicht über 160° hinweggehen darf, weil hier das Umhüllungspapier und auch die Behältnisse für das einzeln verpackte Katgut verbrennen. Bei 150—156° läßt sich jedoch ohne Schädigung 6, auch 12 Stdn. das Erhitzen vornehmen. Vf. beschreibt den zum Vortrocknen zu benutzenden Trockenschrank und die Heißluftkammer zum nachherigen Sterilisieren des Katguts. Man stellt zunächst fettfreies Katgut durch 6-stdg. Ausziehen mit Ä. im SOXHLETSchen App. her, trocknet in einem Wassertrockenschrank bei 70—80° 48 Stdn. lang vor und bringt es in die Heißluftkammer, die die bedingte gleichmäßige Temp. zeigt, und die mit ZnCl₂-Röhren versehen ist, um der etwa noch vorhandenen Feuchtigkeit den Austritt aus der Kammer zu gestatten. Das Einstellen auf die gleichbleibende Temp. wird am besten durch Zusatz ganz geringer, bestimmter Wassermengen zu dem bei 160° sd. KW-stoff (Cumol), der als Heizstoff dient, bewirkt. Katgutproben, die diese Bedingungen erfüllten und 6 Stdn. bei 156° in der Cumolheißluftkammer erhitzt waren, wurden auf ihre Festigkeit bestimmt; hierbei hat sich eine Beeinflussung des Verf. auf die Festigkeit nicht ergeben. Das so sterilisierte Katgut kann vor der Operation in eine keimfreie wss. Leg. gebracht werden und verhält sich dabei genau wie Rohkatgut. (Mittlg. aus d. Gebiete d. Militärsanitätswesens. Heft 41.)

Teil 3, 47—57. Juli 1909. [Dezember 1908.] Chem. Unters.-Stelle d. Hauptsanitätsdepots.)
PROSKAUER.

Th. Budde, Über Kautschukheftpflaster. Vf. gibt eine kritische Übersicht über die bisher darüber veröffentlichten Arbeiten, namentlich die Herst. des Pflasters und die Wahl des Materials betreffend. Nach den vom Vf. angestellten Verss., zeigten die Pflaster mit wenig Kautschuk beim Lagern die geringste Haltbarkeit. Die nach den früher veröffentlichten Verff. (Tetrabromidverf.) (Veröff. a. d. Geb. d. Militärsanitätswesens Heft 29 u. 38; Pharmaz. Ztg. 50. 432; Gummi 21. 1205; C. 1905. II. 172; 1908. I. 175) untersuchten Proben zeigten sehr verschiedene Zus. (6,16—37,62 Reinkautschuk und 10,49—23,3% Harzsäure), wobei besonders der hohe Gehalt an Harzsäuren auffallen mußte. Das Kautschukheftpflaster der Heeresverwaltung enthält 3,7%, das Zinkkautschukpflaster nur 3,3% SS. Da die Harzsäuren als schädlich erkannt waren, erstreckten sich die Verss. auf Herst. von Mischungen, die möglichst reizlos waren. Schließlich werden einige Vorschriften für die Herst. derartiger Pflaster gegeben. (Mitt. a. d. Gebiete des Militärsanitätswesens Heft 41. Teil 3. 58—69. Chem. Unters.-Stelle des Hauptsanitätsdepots.)
PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

W. Göbbling, Pharmazeutische Chemie. Bericht über Fortschritte u. Neuheiten im II. Viertel 1909. (Pharm. Post 42. 689—91. 27/8. 697—701. 31/8.) BUSCH.

R. Lüders, Zusammenhang zwischen pharmakologischer oder physiologischer Wirkung und chemischer Konstitution. Überblick über die Entw. der Erkenntnisse und über die Arbeiten auf diesem Gebiete, insbesondere über die Chemie und Wirksamkeit der neueren Fiebermittel, Schlafmittel, der Lokalanaesthetica u. des Atoxylys. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1681—83. 20/8. [30/6.]; Ztschr. f. öffentl. Ch. 15. 282—88. 15/8. 302—11. 30/8. [4/8.] Hamburg.) RÜHLE.

Schirmer, Gesunde und kranke Vegetabilien. Der Vf. untersuchte gesunde grüne und kranke gelbe Blätter von *Prunus laurocerasus* auf ihren Wasser- und Blausäuregehalt. Die grünen Blätter enthielten 72,72% H_2O , die gelben 55,89%. Bei der Dest. gewann er aus den grünen Blättern ein *Aq. laurocerasi* von 0,1%, im Nachlauf waren noch 0,034624% H_2CN . Die gelben Blätter dagegen lieferten ein Destillat, in welchem die Blausäure nur qualitativ durch den Geruch, aber nicht mehr quantitativ festzustellen war. Es können also bei Pflanzenkrankheiten die wirksamen Bestandteile derselben rasch verschwinden. Deshalb sind beim Einsammeln namentlich narkotischer Pflanzenteile sorgfältig alle nicht gesund gefärbten Teile zu entfernen. (Pharmaz. Ztg. 54. 593—94. 31/7.) BLOCH.

W. Peters, Gehalt einiger Drogen an Feuchtigkeit und Asche. Vf. gibt in einer Tabelle den Feuchtigkeitsgehalt, den Aschengehalt der lufttrockenen u. der trockenen Droge und die Farbe der Asche von 23 Drogen an. (Apoth.-Ztg. 24. 537—38. 24/7. Braunschw. Pharmaz. Inst. d. techn. Hochschule.) HEIDUSCHKA.

B. W., Über die Chemie des Atoxylys und seine therapeutische Verwendung. Allgemeiner Überblick und eingehende Besprechung namentlich der chemischen Seite des Atoxylyproblems. (Pharmaz. Ztg. 54. 641—44. 18/8.) BUSCH.

Karl Ebert, Zur Zusammensetzung und der Hydrophilie des „Cetosans“. Entgegen den Angaben von BLATZ (S. 646) hebt Vf. hervor, daß die Herst. der zur

Darst. des Eucerinersatzes nötigen Wachsalkohole nicht so einfach ist. Ferner werden die Resultate einer Unters. LIFSCHÜTZ' von Cetosan mitgeteilt, danach ist Cetosan eine Art Variation des alten Ungentum leniens. (Apoth.-Ztg. 24. 554—55. 31/7. [Juli.] Fahr b. Bremen. Rosenapotheke.)

HEIDUSCHKA.

Analytische Chemie.

M. Huybrechts, *Übersicht über die im Jahre 1908 erschienenen Arbeiten auf dem Gebiete der anorganischen analytischen Chemie*. Aufzählung und Besprechung der wichtigsten einschlägigen Veröffentlichungen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 23. 346—66. Aug.-Sept.)

HENLE.

Albert Bruno, *Neuer Apparat zur volumetrischen Bestimmung des Fettes in Milch*. Beschreibung eines von MULOEAU konstruierten und Bibutyrometer genannten App., der auf kaltem und auf heißem Wege die Best. des Milchfettes ohne Benutzung einer Zentrifuge schnell und genügend genau gestattet. Beim Arbeiten auf kaltem Wege, genauer bei 30—35°, bedient man sich einer alkal. Alkohol-Ätherlsg., von der 14 ccm auf 7 ccm Milch verwendet werden; zum Arbeiten auf warmem Wege dient eine alkal. Alkohollsg. (7 ccm auf 14 ccm Milch). Für die Ablesung des abgeschiedenen Fettes sind am App. zwei verschiedene empirische Gradeinteilungen, je nachdem das Arbeiten auf kaltem oder heißem Wege geschah, angebracht. (Ann. des Falsifications 2. 123—25. März.)

RÜHLE.

Paravicini, *Neues Colorimeter zur raschen Bestimmung des Kohlenstoffs in Stahl und Eisen*. Die Vorteile des App. bestehen darin, daß der Kohlenstoffgehalt direkt abgelesen werden kann, das Gleichstellen der Farbtöne mittels W. wegfällt, und der App. unempfindlich gegen wechselnde Lichtarten ist. Die Ausführung und Handhabung des App. wird an Hand einer Abbildung erläutert; er wird durch DRP. geschützt und von C. GERHARDT in Bonn hergestellt. (Stahl u. Eisen 29. 1233—34. 11/8. Hagen i. W.)

RÜHLE.

M. Holliger, *Zur Schwefelbestimmung in Kohlen und Koks*. (Vgl. DENNSTEDT, Ztschr. f. angew. Ch. 22. 677; C. 1909. I. 1830.) Der Vf. wiederholt, daß die Ermittlung des Gehaltes von Brennstoffen an flüchtigem oder verbrennlichem S unerläßlich ist, wenn es sich um die Ausführung von genauen Elementaranalysen derselben handelt. Setzt man den Gesamtschwefel in Rechnung, so findet man bei Kohlen und Koksen von bedeutendem Gehalt an nicht flüchtigem S den Gehalt an O zu niedrig. Der Anregung DENNSTEDTS nachkommend, hat der Vf. behufs Best. des Gesamtschwefels bei Ausführung des von ihm früher beschriebenen Verf. (welches nur den Gehalt an verbrennlichem S anzeigte) die im Schiffschen verbleibenden Aschen mit Sodalsg. behandelt; die Absorption geschah in zwei hintereinander geschalteten Schiffschen mit Soda. Nach dieser neuen DENNSTEDTSchen Methode erhält man Werte, welche mit den nach der modifizierten BRUNCKSchen ermittelten recht gut übereinstimmen. Die Absorption mit Soda ist sozusagen quantitativ. Statt des Blasenählers nach DENNSTEDT schaltet man vorteilhaft ein mit Hypobromitlsg. gefülltes kleines Peligotrohr nach und fügt nach der Verbrennung den Inhalt desselben der Sodalsg. bei. Nach dem Abfiltrieren von der Asche vertreibt man aus dem angesäuerten Filtrat das Brom (Kochen unter Durchleiten von Luft oder CO₂).

Bei dieser Arbeitsweise nach DENNSTEDT erhält man selbst bei stark schwefelreichen Kohlen richtige Werte für den Gesamtschwefel. Dauert die Verbrennung

auch länger als bei der BRUNCK'schen Methode, so bietet sich hier der Vorteil und die Bequemlichkeit, die H_2SO_4 titrimetrisch nach der Bariumchromatmethode zu bestimmen und so die Arbeitsdauer ziemlich abzukürzen. Die Methode ist deshalb für die Best. des Gesamtschwefels ebenso geeignet wie die vom Vf. empfohlene Abänderung der Methode von BRUNCK mit Kobaltoxyd. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 1361—63. 2/7. [14/5.] Eidgen. Prüfungsaustalt f. Brennstoffe. Zürich.) BLOCH.

A. Stähler, *Zur Reduktion der Perchlorate durch Titansesquisulfat*. Als Ergänzung zu der Arbeit von ROTHMUND (Ztschr. f. anorg. Ch. **62**. 108; C. 1909. I. 1831) teilt Vf. mit, daß er bereits früher im Anschluß an die Best. des Hydroxylamins durch dreiwertiges Ti (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 4733; C. 1905. I. 402) Verss. zur Best. der Perchlorate auf dem analogen Wege ausgeführt u. angekündigt hatte. — Nach seinen Verss. reduziert zwar das dreiwertige Titan das Perchlorat beim Kochen völlig, zugleich wird es aber durch Einw. des h. W. in vierwertiges Ti verwandelt, so daß eine Rücktitration des überschüssigen Ti nicht zu richtigen Resultaten führt. Brauchbar bleibt daher nur die von ROTHMUND empfohlene Rücktitration des entstandenen Cl nach VOLHARD. Bei kleinen Mengen Perchlorat, wie sie z. B. als Verunreinigung im Salpeter vorkommen, empfiehlt Vf. nach Reduktion mittels Titansesquisulfats, zur Best. des Chlorions die Anwendung des Nephelometers von RICHARDS u. WELLS (vgl. Amer. Chem. Journ. **31**. 235 etc.; C. 1904. I. 1103), zu beziehen von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N, worin man noch leicht $\frac{1}{100}$ Milligramm $AgCl$ bestimmen kann. — Den Vorschlag von ROTHMUND, die Salze des dreiwertigen Ti als Titanosalze zu bezeichnen, hält Vf. nicht für zweckmäßig, da er zusammen mit GOERGES die Existenz von Salzen des zweiwertigen Titans einwandfrei nachweisen konnte, worüber er später berichten wird. (Chem.-Ztg. **33**. 759. 14/7. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

A. Verda, *Über eine Modifikation der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmung in Nahrungsmitteln*. Nach Ansicht des Vf. ist die Ablesung des N-Volumens bei der modifizierten KJELDAHL'schen Methode von CORRADI (Boll. Chim. Farm. **46**. 861; C. 1908. I. 671) fehlerhaft, die Ablesung kann erst erfolgen, nachdem der Flüssigkeitsspiegel der Niveauröhre auf gleiche Höhe mit dem der Meßröhre gebracht worden ist. (Boll. Chim. Farm. **48**. 485—86. Juli 1909. [1908.] Lausanne.) HEIDUSCHKA.

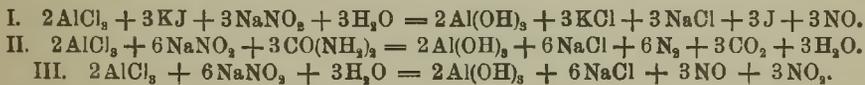
Friedrich Tretzel, *Ein empfindliches Ammoniakreagens*. Vf. stellt auf folgende Weise ein sehr empfindliches Nefflersches Reagens her: Zu der KJ-Lsg. (10 + 10) setzt man nach und nach die h. $HgCl_2$ -Lsg. (5 + 80) in der Weise zu, daß man sie dem KJ allmählich unter Umschwenken zugibt und beachtet, mit der weiteren Zugabe aufzuhören, sobald eine Trübung eines sich bildenden roten Nd. entsteht. Es ist also nach Zusatz der Hauptmenge des gel. $HgCl_2$ Vorsicht nötig, damit bei einem weiteren Zusatz sich nicht mehr als eine Trübung bildet. Um das Reagens fertig zu machen, filtriert man, setzt die KOH-Lsg. (30 + 60) k. unter Umschwenken zu und füllt auf 200 ccm auf. Von der ursprünglichen $HgCl_2$ -Lsg. gibt man noch 1 ccm zu, schüttelt um und läßt absetzen. — In 100 ccm einer Lsg. von 0,0125 g NH_3 zu 100 l W. erzeugt 1 ccm des Reagenses sofort eine deutliche Gelbfärbung. (Pharmaz. Ztg. **54**. 568. 1/7. Würzburg.) HEIDUSCHKA.

P. de Sornay, *Bestimmung des Kaliums in Böden*. Da vulkanische Böden durch direkte Behandlung mit Oxalsäure nur schwer aufgelockert werden, so empfiehlt sich für die K-Best. in denselben folgendes Verf.: Man erhitzt den zu analysierenden Boden mit HNO_3 versetzt einen aliquoten Teil des Auszugs mit einigen Tropfen $Ba(NO_3)_2$, konz., dampft zur Trockne, calciniert, erhitzt bis zu be-

ginnender Rotglut, versetzt mit Oxalsäure (12–15 g auf 20 g Erde), feuchtet an, erhitzt auf dem Sandbade, calciniert wiederum, läßt erkalten, nimmt mit sd. W. auf, filtriert und verwandelt die Salze in Chloride und sodann in Chloroplatinate. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 26. 976–78. April.) HENLE.

P. de Sornay, *Bestimmung des Kaliums im Boden als Kaliumphosphomolybdat*. Die quantitative Best. des K als Kaliumphosphomolybdat (vgl. SCHLICHT, Chem.-Ztg. 30. 1299; C. 1907. I. 424) ist nicht möglich, da der aus Phosphormolybdänsäure und K-Salzen gebildete Nd. keine konstante Zus. hat. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 26. 978–80. April.) HENLE.

Erik Schirm, *Über eine neue quantitative Fällungsmethode für Aluminium, Chrom und Eisen*. Um das Kaliumjodid-Jodatgemisch (vgl. STOCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 548; C. 1900. I. 690) zur quantitativen Abscheidung von Al, Cr und Fe in Form der Hydroxyde zu ersetzen, hat Vf. verschiedene Verss. angestellt, indem er an Stelle des Jodid-Jodatgemisches als Fällungsmittel zunächst $\text{KJ} + \text{NaNO}_3$ (I.), dann $\text{NaNO}_3 + \text{Harnstoff}$ (II.) u. zuletzt NaNO_3 allein (III.) anwandte. Die Rkk. verlaufen dabei nach folgenden Gleichungen:



In jedem Falle wurden gute Resultate erhalten; da sich das NaNO_3 noch durch NH_4NO_3 ersetzen läßt, verfährt man bei der Ausführung folgendermaßen: Die Fl., die 0,1–0,2 g der Metalle enthalten soll, wird bei Ggw. überschüssiger S. mit Ammoniak neutralisiert, soweit das ohne B. eines Nd. möglich ist, dann auf 250 ccm verd., 20 ccm einer 6%ig. Ammoniumnitritlg. zugefügt und zum Sieden erhitzt, bis der Geruch nach Stickoxyden verschwunden ist; nach $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ -stdg. Absitzen auf dem Wasserbade wird der feinflockige Nd. mit h. W. ausgewaschen, im Rosetiegel samt Filter verbrannt, geglüht und gewogen. Enthält die ursprüngliche Lsg. mehr als 1% Ammoniumsalze (auf 250 ccm berechnet), so ist infolge der hydrolytischen Spaltung der letzteren die Fällung nicht vollständig, weshalb man nach dem Wegkochen der Stickoxyde zu der Fl. Ammoniak fügt, bis eben der Geruch danach bestehen bleibt. — Die nach dieser Methode erhaltenen Chromwerte sind niedriger als die Werte der Ammoniakmethode, bei der infolge von Chromatbildung beim Glühen durch mitgerissenes Alkali regelmäßig zu hohe Werte gefunden werden; zwar gibt auch bei der Fällung mit NH_4NO_3 das geglühte C_2O_3 an W. Spuren von K_2CrO_4 ab, aber der Fehler wird hier doch wesentlich gemildert.

Durch diese Methode wird der Hauptnachteil der Jodid-Jodatmethode, die beschränkte Anwendbarkeit, beseitigt; durch die Vermeidung unfüchtiger Bestandteile im Fällungsmittel erlangt sie die gleiche Anwendbarkeit wie die Ammoniakfällung und bietet in bezug auf die Beschaffenheit des Nd. die gleichen Vorteile wie die Jodid-Jodatmethode. (Chem.-Ztg. 33. 877–78. 19/8. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

W. Colet Birch, *Kupfer als Reduktionsmittel für Ferrisalze vor deren volumetrischer Bestimmung*. Die Verwendung von Kupferblech als Reduktionsmittel für Ferrisalze hat gegenüber granuliertem Zn den Vorzug, daß kein Filtrieren der Lsg. erforderlich ist. Man bringt 25–30 Stücke Cu-Blech in eine Kochflasche, wäscht mit verd. HNO_3 u. sodann mit verd. H_2SO_4 , gibt die mit H_2SO_4 oder HCl angesäuerte Lsg. des Ferrisalzes hinzu, kocht 5 Min. lang, kühlt, gießt die Lsg. ab, wäscht das Cu dreimal mit W. aus und titriert mit KMnO_4 , bezw. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. — Beim Arbeiten in salzsaurer Lsg. ist zu beachten, daß auch das gebildete CuCl

durch CrO_3 oxydiert wird, und demnach doppelt soviel Dichromatlsg. verbraucht wird, wie in schwefelsaurer Lsg. verbraucht werden würde. (Chem. News 99. 273—75. 4/6. Cambridge. King's College.) HENLE.

Richard Windisch, *Die gravimetrische Silberhaloidbestimmung nach Alefeld*. Vf. hat das Wasser der Therme Héviz bei Keszthely in den Monaten Nov. 1908 bis März 1909 untersucht und Gesamttrückstand, Kalk, Magnesia und Chloride bestimmt. Die Chloride wurden nach der vereinfachten Methode von ALEFELD (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 79; C. 1909. I. 582) bestimmt; beim Auswaschen des Nd. mit reinem, k., dest. W. wurde das Filtrat äußerst geringe trüb; beim Waschen mit Spuren HNO_3 , enthaltendem W. wurde ein krystallklares Filtrat erhalten. — Vf. fand in 1000 ccm W. in verschiedenen Proben 0,02051—0,02133 g Cl, nach Unterss. von WESZELSKY im Jahre 1908 enthält 1 kg des Thermalwassers 0,02060 g Cl in Form von Chloriden. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 12. 637—38. Aug. Keszthely, Ungarn. Chem. Lab. d. landwirtsch. Akad.) BUSCH.

Robert Brandenburg, *Zur Bestimmung des freien Kalks der Zemente*. Das Verf. beruht auf der Zers. von NH_4Br in absol. alkoh. Lsg. durch den freien CaO und der Best. des frei werdenden NH_3 . Zur Herst. des absol. A. wird A. mehrmals über CaO abdestilliert und dann so lange über aktiviertem Al stehen gelassen, bis keine Gasentw. mehr stattfindet. (Chem.-Ztg. 33. 880. 19/8. Budapest.) RÜHLE.

P. Weijer, *Quantitative Bestimmung von Citronensäure in Verbindungen*. Die quantitative Best. der Citronensäure geschieht mit für pharmazeutische Zwecke hinreichender Genauigkeit in der Weise, daß man die zu analysierende Lsg. mit verd. H_2SO_4 und 3%ig. KMnO_4 -Lsg. destilliert, das übergehende CO_2 in eine $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. von bekanntem Gehalt einleitet und das überschüssige $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mit HCl zurücktitriert. 1 Mol. Citronensäure liefert hierbei 3 Mol. CO_2 und 1 Mol. Aceton. (Pharmaceutisch Weekblad 46. 990—94. 28/8. Gouda.) HENLE.

O. Tunmann, *Über die Ursache der Vanillinsalzsäurereaktion des Camphers*. Vf. hat versucht zu ermitteln, welche Verunreinigungen, bezw. Beimengung im natürlichen Campher die Farbenrk. nach BOHRISCH (Pharm. Zentralhalle 48. 527. 777; C. 1907. II. 428. 1554) verursacht. Er konnte feststellen, daß innerhalb der lebenden oder getrockneten Pflanze weder Campheröl, noch Campher, gleichgültig ob sie sich an primärer oder sekundärer Lagerstätte befinden, die Vanillinsalzsäurerk. geben; der im Handelsprod. reagierende Körper kann daher nicht aus den Ölzellen, sondern muß aus anderen Geweben stammen und muß bei der Dest. mit Wasserdampf mitgerissen werden. Vf. ist der Ansicht, daß diese Substanz, die nach seinen Unterss. im Campherbaume eine wichtige physiologische Rolle zu spielen scheint, den Phloroglucotannoiden nahesteht; sie ist in Parenchymzellen, und zwar vorzüglich in den Markstrahlen, lokalisiert. (Schweiz. Wehschw. f. Chem. u. Pharm. 47. 517—19. 21/8.) HELLE.

A. Herzfeld, *Die Zuckerbestimmung in der Rübe*. (Landw. Jahrb. 38. Erg.-Bd. V. 173—85. THIEL-Festschrift. — C. 1909. II. 657.) HENLE.

A. E. Lange, *Über die Anwendbarkeit des Brechungsindex zur Bestimmung der Trockensubstanz in Zuckerfabrikprodukten*. Bei der refraktometrischen Unters. dunkler Abläufe und Sirupe muß man bekanntlich die Proben stark verdünnen, um sie für die Beobachtung im Refraktometer geeignet zu machen. Da bei der Verdünnung mit W. die hierbei auftretende Kontraktion der Lsg. stark auf den

Brechungsexponenten einwirkt, so empfiehlt es sich, statt mit W. zu verdünnen, eine möglichst konz. Lsg. von reinem Rohrzucker zuzusetzen. Hierdurch wird gleichzeitig der Einfluß der Nichtzuckerstoffe teilweise kompensiert. (Landw. Jahrb. 38. Erg.-Bd. V. 187—89. THIEL-Festschrift.) HENLE.

Theodor Koydl, *Bestimmung des Krystallgehaltes im Rohrzucker*. Die früher (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 37. 634; C. 1909. I. 106) angegebene Methode läßt sich noch wesentlich verbessern durch Einschaltung einer Vorbehandlung mit 86%ig., mit Zucker gesättigtem CH_3OH , welchem vor der Sättigung mit Zucker auf 1000 ccm 50 ccm konz. Essigsäure zugesetzt wurden. Sind aus dem Rohrzucker überhaupt weiße Krystalle zu erzielen, so werden sie nach dieser Methode sicher erhalten; im übrigen sind die quantitativen Resultate die gleichen, ob man mit oder ohne CH_3OH arbeitet. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 38. 336—42.) HENLE.

Theodor Koydl, *Bestimmung des Krystallgehaltes im Rohrzucker*. Die von EHERLICH (S. 657) hervorgehobenen Mängel der vom Vf. angegebenen Methode sind inzwischen (vgl. vorsteh. Ref.) beseitigt worden. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 38. 429—40.) HENLE.

Erich Ewers, *Zur polarimetrischen Bestimmung der Stärke in der Gerste*. Rekapitulation früherer Veröffentlichungen in Erwidung auf die Kritik von SCHUBERT (S. 755). (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 38. 343—44. Magdeburg.) HENLE.

Friedrich Schubert, *Zur polarimetrischen Bestimmung der Stärke in der Gerste*. Vf. wird nach weiterem Studium des Gegenstandes auf alle Einwendungen von EWERS (vgl. S. 755 und vorst. Ref.) zurückkommen. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 38. 344.) HENLE.

Ed. Günzel, *Über die indirekte Alkoholbestimmung im Himbeersirup*. Nach der indirekten Alkoholbest. mittels der TABARIÉSchen Formel: $x = 1 + s - s_1$, worin x die D. des Destillats, s des ursprünglichen und s_1 des entgeisteten Sirups bedeutet, wird der Alkoholgehalt eines Himbeersirups stets höher gefunden als nach dem Destillationsverf. Indes gibt die indirekte Alkoholbest. aus der D. des reinen, im Verhältnisse 1 : 1 verd. und des ebenso verd. entgeisteten Sirups genügend genaue Werte, um das Destillationsverf. zu ersetzen. Die indirekte Alkoholbest. aus der D. des reinen, unverd. Sirups und der D. des im Verhältnisse 1 : 1 verd. entgeisteten Sirups liefert dagegen unbrauchbare Werte. (Ztschr. f. Untere Nahrung- u. Genußmittel 18. 206—11. 1/8. [24/6.] Stettin. Chem. Lab. d. Kgl. Auslandsfleischbeschaustelle.) RÜHLE.

A. Auguet, *Bestimmung des Gummis in den Sirupen*. Das Verf. ist eine Vereinfachung des Verf. von ROUSSIN (beschrieben in VILLIERS u. COLLIN S. 820), das auf der Fällung des Gummis durch Fe_2Cl_6 beruht. Es werden 25 ccm Sirup mit 0,5 g gepulvertem CaCO_3 und einem kleinen Überschuße einer neutralen Lsg. von Fe_2Cl_6 (5 ccm) lebhaft geschüttelt. Es ist nötig, damit die Fällung vollständig sei, in konz., neutraler oder fast saurer Lsg. zu arbeiten und frisch bereitete Fe_2Cl_6 -Lsg. zu verwenden. Diese wird hergestellt, indem 10 ccm einer Lsg. von Fe_2Cl_6 von 45° Bé. mit 10 ccm W. und so lange mit gepulvertem CaCO_3 in geringem Überschuße versetzt werden, bis das Aufbrausen aufgehört. Nach dem Absitzenlassen ist die klare Lsg. zum Gebrauche fertig. Der Nd. des Gummis wird auf einer

Filterplatte durch Flanell abgesaugt, in so wenig wie möglich kochendem, destilliertem, mit HCl angesäuertem W. gel. u. die erhaltene Lsg. mit dem 12—15-fachen ihres Volumens an A. von 95° versetzt. Der entstehende Nd. sammelt sich bald am Boden des Gefäßes; nach 2 Stdn. wird durch ein gewogenes Filter abfiltriert, dieses getrocknet und gewogen. Das so erhaltene Gewicht entspricht wasserfreiem Gummi; um es auf ursprünglichen Gummi umzurechnen, nimmt Vf. einen Verlust beim Trocknen bei 100—105° von 15% an. (Ann. des Falsifications 2. 136—38. März.) RÜHLE.

J. H. Driessen, *Schlammethode zur Bestimmung von Kakaoschale im Kakaopulver*. Beschreibung eines aus zwei übereinander befestigten, nach unten hin trichterförmig verengten Holzkästchen bestehenden Apparats, welcher gestattet, das Aufschlänmen von Kakaopulver mit W. zwecks Ermittlung des Schalengehalts unter jedesmal den gleichen Bedingungen vorzunehmen. (Pharmaceutisch Weekblad 46. 906—7. 14/8. Rotterdam.) HENLE.

H. J. van Giffen, *Kokosmilch in Milch*. Eine Verfälschung von Milch mit Kokosmilch verrät sich bei der mkr. Unters. durch die Ggw. von auffallend großen Fettkügelchen, sowie von Teilen des Endosperms und des Endocarps; ferner wird die D. der Milch durch Zusatz von Kokosmilch erniedrigt, wogegen der Fettgehalt der gleiche bleibt; u. endlich erhält man beim Erwärmen derartig verfälschter Milch mit NH_4 -Molybdat und HCl eine blau gefärbte Fl. (Pharmaceutisch Weekblad 46. 907—9. 14/8. Malang.) HENLE.

F. A. Steensma, *Chemische und biologische Methoden zum Nachweis von Blut, und die Erkennung der Herkunft von Eiweißstoffen*. Beschreibung der wichtigsten Methoden zum Nachweis von Blut und zur Unters. von Eiweiß. (Pharmaceutisch Weekblad 46. 838—43. 31/7. 891—98. 7/8. 909—22. 14/8. Utrecht.) HENLE.

W. Storp, *Über Einfluß der Halogene auf das Lichtbrechungsvermögen der Fette*. Die Frage, über die Vf. seine Verss. anstellte, ging dahin, ob ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Brechungsindex eines Fettes u. dem eines Halogenfettes besteht, und ob die Zunahme der Refraktion durch Halogenaufnahme (vgl. auch Apoth.-Ztg. 23. 163; C. 1908. I. 1379) zur Unterscheidung der Fette herangezogen werden könne. Jodfette eignen sich im allgemeinen wegen ihrer geringen Beständigkeit nicht für refraktometrische Messungen; deshalb wurden die Verss. mit bromierten Fetten angestellt. Die Bromierung geschah durch Einw. einer Lsg. von Br in Eg. auf das in Chlf. gel. Fett. Auf 0,5 g Fett in 15 cem Chlf. verwendet man 5 g Br in 100 cem Eg. Die Entfärbung wird mit Na_2SO_3 -Lsg. bewirkt, die Neutralisation der Bromfettlsg. in Chlf. durch NaHCO_3 -Lsg. Man muß sich, um übereinstimmende Brechungswerte zu erhalten, genau an die vom Vf. gegebenen Vorschriften für die Darst. der Bromfette halten. Daraus, daß der Refraktionswert also auch die Bromaufnahme verschieden ist, je nach der Darstellungsweise der Bromfette, ergibt sich, daß es sich bei der Bromaufnahme nicht um eine glatte Anlagerung von Brom an die doppelten Bindungen der ungesättigten SS. handelt, sondern daß nebenher auch eine Substitution von H-Atomen durch Br, vielleicht auch eine Anlagerung von HBr an die doppelten Bindungen stattfindet. Hand in Hand mit der Zunahme der Refraktion durch Bromaufnahme geht meist eine Vermehrung des Lichtzerstreuungsvermögens; deshalb nahm Vf. die refraktometrischen Messungen bei rotem Lichte (elektrisches Glühlicht in roten Birnen) vor.

Die Vermehrung der Refraktion ist abhängig von der Menge des aufgenommenen Halogens. Wenn also für ein Fett die Grenzwerte für die Bromfettrefraktometer-

zahl festgelegt sind, so kann aus dieser Zahl derselbe Schluß auf die Reinheit eines Fettes gezogen werden, wie aus der Jodzahl. Die Jodzahlen der vom Vf. untersuchten Butterproben schwankten zwischen 30,25—41,13; als Grenzwerte für die Refraktion dieser Brombutterfette sind die Zahlen 60,3—69,5 Skalenteile gefunden worden. Bei einem Ansteigen der Jodzahl um 10,88 nimmt die Refraktionszahl um 9,2 zu. Die *Grenze der Refraktion für bromierte Butter* würde zwischen 57,0 bis 72,0, entsprechend den Jodzahlen 26—44, liegen, für *Schweinefett* bei 74—94 für das bromierte Fett (Jodzahl 46—70). Das Verf. der Best. der Refraktionszahl eines Fettes ist einfacher als dasjenige der Jodzahl; es können auch andere Fette, Wachse, Paraffine etc. mittels dieses Verf. untersucht werden. Die Unters. fetter Öle bietet bisher noch einige Schwierigkeiten, die jedoch zu überwinden sind. (Mittlg. a. d. Gebiete des Militärsanitätswesens Hft. 41. Tl. 3. 84—97. Juli 1909. [Okt. 1908.] Hyg. chem. Untersuchungsstelle des IX. Armeekorps.) PROSKAUER.

M. Tortelli, *Über die Bestimmung der Thermozahl fester Fette mit dem Thermooleometer.* (Gazz. chim. ital. 39. II. 71—100. — C. 1909. I. 946.) ROTH-Cöthen.

Ernst Luksch, *Über Knochenfettbewertung.* Im Handel wird Benzinknochenfett nach dem Fettgehalt beurteilt, wobei unter Fettgehalt die Differenz von W. und Asche auf 100 verstanden wird. Natürlich ist eine derartige Fettbest. ganz ungenau, da einmal alle unverseifbaren, sowie leimartigen Stoffe, ferner der organische Schmutz als Fett gerechnet werden, andererseits aber es nicht gleichgültig ist, ob ein Fett die gleiche Menge W. oder Asche enthält. Vf. empfiehlt folgende Untersuchungsmethode: 10 g rohes Fett werden nach raschem Trocknen in Ä. zu 500 cem gel., die Lsg. gut geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Von der klaren Fl. werden 100 cem abgehoben, eingedampft und in gewohnter Weise getrocknet. Der Rückstand ist das Ätherlösliche von 2 g des Rohfettes. Der Rest der Lsg., 400 cem = 8 g Fett, wird nach Verjagen des Ä. mit alkoh. KOH verseift. Ist die wss. Seifenlsg. trübe, oder zeigt eine Probe davon nach Überschichten mit Methylalkohol einen trüben Ring, so empfiehlt sich die Best. des Unverseifbaren. Der hierfür gefundene Wert ist von dem Ätherlöslichen in Abzug zu bringen, und die Differenz als „Reinfett“ in Rechnung zu stellen. (Seifensieder-Ztg. 36. 984. 18/8. Frankfurt a. M.) ROTH-Cöthen.

A. Bonis, *Notiz über die Bestimmung der höheren Alkohole in Branntweinen.* Nach der in Frankreich offiziellen Methode wird der Aldehyd durch Anilinphosphat entfernt, die Fl. destilliert, auf 66,7% A. verd., mit dem gleichen Vol. H₂SO₄ versetzt, 1 Stde. auf 120° erhitzt und die entstehende gelbbraune Färbung mit einer Vergleichslsg. von reinem Isobutylalkohol in 66,7%ig. A. verglichen. Vf. beschreibt genau zwei Methoden zur *Darstellung von reinem Isobutylalkohol* (Kp. 106,9°) durch sorgfältigste fraktionierte Dest. des Handelsbutylalkohols zur Herst. der Vergleichslsg. (0,667 g in 1 l 66,7%ig. A.). Zweckmäßig stellt man sich eine stärkere Vergleichslsg. (26,68 g in 1 l 66,7%ig. A.) her, von der man zum Gebrauch 25 cem mit sehr gut gereinigtem 66,7%ig. A. auf 1 l verdünnt. Ferner hat Vf. eine Kurve neu aufgestellt, welche die Beziehungen zwischen der erhaltenen Farbtintensität (Schichtendicke bei gleicher Färbung wie die der Vergleichslsg.) und dem Gehalt an Isobutylalkohol für 5—400 g pro hl 100%ig. A. wiedergibt, und die von derjenigen der offiziellen Methode abweicht. Bei einem Gehalt von mehr als 300 g pro hl 100%ig. A. muß der Branntwein mit 66,7%ig. A. verdünnt werden; bei einem Gehalt von weniger als 5 g tritt keine genügend starke Färbung mehr auf. Bei genauer Ausführung sind die Fehler nicht größer als 5%. (Ann. des Falsifications 1. 86—90. Dez. 1908. Paris. Zentrallab. d. Landw.-Minist.) HAHN.

A. Bonis, Notiz über die colorimetrische Bestimmung der Aldehyde in Brantweinen. Die Ungenauigkeit der (in Frankreich offiziellen) colorimetrischen Methode (Best. der Stärke der durch Zusatz des aldehydhaltigen Brantweines wieder auftretenden Färbung einer zuvor durch SO_2 entfärbten Fuchsinlg.) gegenüber der volumetrischen (Zusatz von überschüssiger NaHSO_3 -Lsg. u. Zurücktitrieren mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlg. nach 4—5 Stdn.) behebt Vf. dadurch, daß er zur Darst. der Aldehydvergleichsflüssigkeit Aldehydammoniak in einer besonders angegebenen Weise reinigt. Ferner hat er eine Kurve neu aufgestellt, welche die Beziehung zwischen dem Aldehydgehalt (1—30 g pro hl 100%ig. A.) zur Stärke der Färbung (Dicke der Schicht bei gleicher Färbung wie die der Vergleichsflüssigkeit [100 mg Aldehyd pro l 50%ig. A.] wiedergibt, und die von derjenigen der offiziellen Methode abweicht. Brantweine mit mehr als 30 g (bis über 300 g) Aldehyd pro hl 100%ig. A. (Tresterbrantweine, gewisse Rums etc.) müssen zuvor mit 50%ig., völlig aldehydfreiem A. verd. werden, da sie sonst zu Fehlern Anlaß geben. Wie stark die Verdünnung sein muß, erfährt man durch einen Vorvers., indem man die Zeit mißt, die zur Erreichung der größten Farbstärke nach Vermischung der Fll. erforderlich ist. Nach dieser Arbeitsweise betrug der Fehler gegenüber der volumetrischen Methode niemals mehr als 1%. Im übrigen muß auf das Original verwiesen werden. (Ann. des Falsifications I. 90—92. Dez. 1908. Paris. Zentrallab. d. Landw.-Minist.) HAHN.

C. Griebel, Über den Nachweis der Papuamacis. Anscheinend enthalten schon etwa 20% der im Handel befindlichen Macispulver beträchtliche Mengen von Papuamacis. Da letztere der Bandamacis im Gehalt an aromatischen Bestandteilen fast immer nachsteht und deren Gewürzcharakter verändert, so erscheint der stillschweigende Zusatz von Papuamacis zu Bandamacis nicht zulässig. Zum Nachweise eines solchen Zusatzes ist man auf die chemische Unters. angewiesen. Vf. schlägt folgende Rk. vor, die mit geringer Materialmenge schnell den Nachweis von 20% Papuamacis oder mehr gestattet. Es werden je 0,1 g reine Bandamacis und des verdächtigen Pulvers in Reagensgläsern mit je 10 ccm leicht sd. PAe. 1 Min. kräftig geschüttelt, je 2 ccm der Filtrate mit dem gleichen Raumteil Eg. gemischt u. dann mit konz. H_2SO_4 vorsichtig, ohne jede Vermischung der Fll., schnell hintereinander untersucht (Bandamacis zuerst). Bei der reinen Probe entsteht an der Berührungsstelle ein gelblicher Ring, bei der anderen Probe bei Ggw. von Papuamacis, je nach deren Menge schneller oder langsamer, eine rötliche Färbung; ist eine solche nach 1—2 Min. nicht eingetreten, hat die Rk. als negativ zu gelten. Bombaymacis liefert keine mit der der beiden andern Macisarten vergleichbare H_2SO_4 -Rk. Als Träger der Rk. sind harzartige Stoffe, die als Begleiter des Fettes anscheinend gleichmäßig im Parenchym des Arillus verteilt sind, erkannt worden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 18. 202—6. 1/8. [20/6.] Berlin. Staatl. Anst. zur Unters. von Nahrungs- u. Genußmitteln sowie Gebrauchsgegenständen f. d. Landespolizeibez.) RÜHLE.

C. Tollens, Quantitative Bestimmung der Glucuronsäure im Urin mit der Furfurol-Salzsäuredestillationsmethode. Vf. wendet die Furfurol-HCl-Methode von B. TOLLENS zum Nachweis der Glucuronsäure im Urin an (vgl. auch Münch. med. Wchschr. 56. 652; C. 1909. I. 1358). Im einzelnen verfährt man wie folgt. 250 ccm Urin werden mit 150 ccm Bleiessig und 5 ccm NH_3 versetzt, nach mehrstündigem Absitzenlassen des Nd. abgenutscht, mit dest. W. (750 ccm) gründlich gewaschen, der getrocknete Nd. mit dem Filtrierpapier in einen 1 l Destillationskolben geworfen, mit 100 ccm HCl (D. 1,060) übergossen, dann beginnt man mit dem Destillieren. Jedesmal, wenn 30 ccm in die Vorlage übergegangen sind, läßt man von neuem 30 ccm HCl (D. 1,060) durch den Hahntrichter zulaufen. Man destilliert möglichst

schnell und so lange, bis die Furfurolprobe (mit einer Lsg. von gleichen Teilen W. und Anilin und konz. HCl bis zur Klärung) nicht mehr positiv ausfällt (im allgemeinen 400—500 ccm). Nach Beendigung der Destillation fügt man die Phloroglucinslg. (Phloroglucinum puriss. Merck — 0,25 g — in erwärmter HCl von D. 1,060) zu dem Destillat unter kräftigem Umschütteln, füllt auf 400, resp. 500 auf, filtriert mittels Goochtiegels nach 16-stdg. Stehen und wägt nach Waschen u. Trocknen bei 98—100°. Durch Multiplikation des gefundenen Furfurolphloroglucidgewichts mit 3 erhält man das Gewicht des entsprechenden Glucuronsäurelactons. Korrektur für 550 ccm Destillat + Waschwasser 0,0051—0,0052 g Phloroglucid, für 650 ccm 0,0060—0,0061 g. — Als Tagesmenge für das Furfurolphloroglucid im normalen Urin wurde im Mittel gefunden 0,1698 und 0,1916 g (für Glucuronsäurelacton, bezw. 0,5094 g und 0,5749 g). Von dem dem Harn zugesetzten Glucuronsäurelacton findet man 98—99% nach der Methode wieder. Bei Verabreichung von 9 g Na-Salicyl betrug die Gesamtmehrausscheidung gepaarter Glucuronsäuren 2,0514 g, bei der von 20 g Terpinhydrat 4,2429 g. — Es gelingt mit Hilfe der *Naphthoresorcin-HCl*-Rk. auf *Glucuronsäure* nach B. TOLLENS ziemlich genau, auf colorimetrischem Wege den Gehalt des Urins an Glucuronsäure festzustellen, vorausgesetzt, daß der Urin ziemlich reich an gepaarten Glucuronsäuren ist. Die erste orientierende Probe stellt man an mit 5 ccm Urin 0,5 ccm der 1%ig. alkoh. *Naphthoresorcin*slg., 5 ccm HCl (D. 1,190) in einem Reagensglase von 13 mm lichter Weite. Man kocht genau 1 Min., läßt 4 Min. absitzen, kühlt in fließendem W., schüttelt mit 10 ccm Ä. aus, läßt 1 Min. stehen, dann Hinzufügen von 0,5 ccm A. — Fällt die Rk. zu stark aus, so nimmt man zur nächsten Rk. 3 ccm Urin 2 ccm W., dann 2 ccm Urin 3 ccm W., schließlich 1 ccm Urin 4 ccm W. und so fort, bis die Rk. noch eben positiv ist. Die zuletzt verwandte Urinmenge enthält 0,5—1,0 mg Glucuronsäure. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 95—111. 6/8. [24/6.] Kiel. Städt. Krankenanstalt.)

RONA.

Umberto Saporetti, *Über eine neue Unterscheidungsreaktion zwischen α - und β -Eucaïn. Unterscheidung zwischen Cocain und seinen Nachfolgern.* Entgegen den Ausführungen CANDUSSIOS (Boll. Chim. Farm. 48. Heft 3; Pharm. Post 41. 825; C. 1908. II. 1749) gibt Vf. an, daß Jodjodkaliumslg. mit α - und β -Eucaïn sofort einen kastanienbraunen, bezw. einen dunkelrostfarbenen Nd. erzeugt. — Folgende weitere Rkk. hat Vf. noch gefunden: β -Eucaïn gibt mit Br-Wasser einen gelben, in der Wärme teilweise löslichen Nd., beim Aufkochen entsteht ein weißer, Br-haltiger Nd., α -Eucaïn erzeugt dagegen einen gelben, in der Wärme u. beim Kochen vollständig l. Nd. Ähnlich dem α -Eucaïn verhalten sich Cocain, Novocain, Stovain, Alipin, Nirvanin. — Jodjodkaliumslg. gibt mit Alipin einen gelbbraunen, beim Kochen orangerot werdenden Nd. Durch KJ-Lsg. (1 : 10) wird ein weißer, beim Kochen nicht vollständig l. Nd. erhalten mit Cocain, α -Eucaïn, Nirvanin, Stovain; keinen Nd. geben β -Eucaïn, Novocain und Alipin. — Mit HgCl₂ erzeugen in der Wärme l. Ndd. α -Eucaïn, Novocain, Nirvanin, Alipin, keine deutliche Rk. ist bei β -Eucaïn, Cocain, Stovain zu bemerken. — Mit NaOH geben weiße, im Überschuß von NaOH auch beim Kochen unl. Ndd. α -Eucaïn, Stovain, Alipin und Nirvanin, wenn es sich im Überschuß befindet. — KMnO₄-Lsg. wird durch β -Eucaïn nicht entfärbt, die anderen bilden meist zuerst veilchenblaue Ndd., u. es tritt dann unter Bräunung des Nd. Entfärbung der Fl. ein. (Boll. Chim. Farm. 48. 479—82. Juli. [25/3.] Florenz. Mediz. u. Pharmakolog. Lab. von G. BUFALINI.)

HEIDUSCHKA.

Hugh Garner Bennett, *Über die Bestimmung der Glucose im Leder.* Zur Abkürzung des offiziellen Verfahrens der I. A. L. T. C. wird das Verf. von WOOD u. BERRY (Proc. Cambridge Philos. Soc. 12. 97; C. 1903. I. 1378) empfohlen. Parallel-

vers. ergaben ganz gleiche Werte, die gegenüber den nach dem offiziellen Verf. erhaltenen Werten um ein geringes niedriger waren. (Collegium 1909. 289—90. 21/8. [7/8.])

RÜHLE.

William C. Geer, *Die Analyse von Terpentin mittels fraktionierter Dampfdestillation*. Vf. empfiehlt zur fraktionierten Dampfdest. von Terpentin eine neue Form des Kolonnenapp. oder *Dephlegmators*. Derselbe steht in direkter Verbindung mit dem Destillierkolben und dem Kühler und besteht aus einem Glasrohr von ca. 3 cm Weite, das in regelmäßigen Abständen mit Verengungen von verschiedenem Durchmesser versehen ist. In die Verengungen, von denen sich die mit dem geringsten Durchmesser unten, die mit dem größten oben an der Röhre befindet, bringt man U-förmige, mit W. gefüllte und mit einem Kragen aus Drahtnetz versehene Glasröhrchen, die den Rückfluß der kondensierten Dämpfe erleichtern und die aufsteigenden Dämpfe zwingen sollen, durch die Maschen des Drahtnetzes hindurchzugehen. — Vf. stellt Resultate, die er mit dieser Methode beim Analysieren von vier verschiedenen Terpentinen erhalten hat, in Tabellen zusammen. — Vielleicht läßt sich die Methode auch in der Praxis zum Raffinieren von Terpentin verwenden. (Chem.-Ztg. 33. 859. 12/8. U. S. Departement of Agriculture Forest Service.)

BUSCH.

M. Pontio, *Die technische Analyse des verarbeiteten Kautschuks*. Die vom Vf. empfohlene Methode unterscheidet sich von der üblichen besonders durch die Wahl der Extraktionsmittel. Nach den angewandten Extraktionsmitteln teilt Vf. die Konstituenten von Kautschukmischungen in 4 Gruppen ein, u. zwar 1. Gruppe des absol. A. (freier S, Harz, Paraffin, Fettsubstanzen), 2. Gruppe der alkoh. Natronlauge (Faktis, an Faktis gebundener S), 3. Gruppe des Lavendelöl-Acetongemisches (Mineralöle, bituminöse Stoffe), 4. Gruppe des Cumols (Kautschuk u. an Kautschuk gebundener S, Mineralstoffe, Ruß). Das Lavendelöl-Acetongemisch besteht aus 40% Lavendelöl (Essence d'aspic, lavande dextrogyre) und 60% Aceton. Bei unvermischten Rohkautschuken kann man die Unters. auf die Gruppen 1 und 4 beschränken. An Stelle der Extraktion mit Cumol (Gruppe 4) können, falls weder Zinnober, noch Ruß zugegen sind, die Mineralstoffe durch Veraschen und Kautschuk und Vulkanisationsschwefel aus der Differenz bestimmt werden. Bei einer besonderen Probe wird der Gehalt an gebundenem W. bestimmt. Die Extraktionen nimmt Vf. in dem in Fig. 39 abgebildeten App. vor. Dieser App. gestattet die gleichzeitige Extraktion von 12 Proben, und zwar werden 6 Proben extrahiert und 6 Proben durch das kondensierte Lösungsmittel erschöpfend ausgewaschen. Der App. besteht aus 2 übereinander angeordneten Glasgefäßen, einem Aufsatz u. einem SOXHLETSchen Kühler. In der Mitte des eingeschlifenen Deckelstopfens des unteren kugelförmigen Gefäßes ist der eingezogene Teil des oberen Extraktionsgefäßes u. ein Halter zur Aufnahme von 6 Porzellantrichterchen eingeschmolzen,

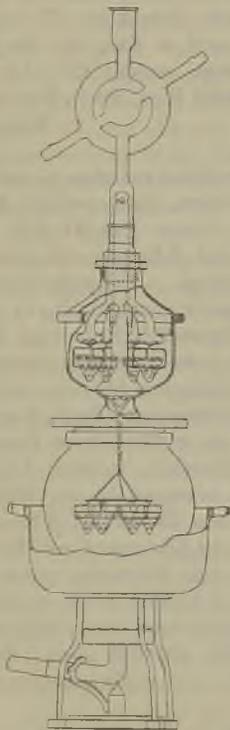


Fig. 39.

während in den Deckel des oberen Extraktionsgefäßes der Aufsatz eingeschliffen ist. Dieser Aufsatz geht in 6 birnförmig erweiterte Ausflußöffnungen über, die wiederum mit Haken zur Befestigung von 6 Trichterchen versehen sind. Für die Extraktionen werden Proben von je 0,5 g Gewicht verwendet. Die Proben werden zunächst in die (numerierten) Trichterchen des unteren Gefäßes gebracht, wo sie 6 Stdn. lang von dem siedenden Lösungsmittel direkt ausgezogen werden. Nur bei der 4. Gruppe werden die Proben im unteren Gefäß nur den Dämpfen des Lösungsmittels ausgesetzt. Die extrahierten Proben werden dann in das obere Extraktionsgefäß gebracht und dort mit dem kondensierten Lösungsmittel erschöpfend ausgewaschen, während im unteren Gefäß 6 neue Proben extrahiert werden. Nach dem Trocknen der so behandelten Proben wird der Extraktionsverlust bestimmt. Die Vorsichtsmaßregeln, die bei den verschiedenen Extraktionen angewendet werden müssen, sind aus dem Original zu ersehen. Die angeführten Beispiele zeigen, daß nach der angegebenen Methode die verschiedenartigen Bestandteile von Kautschukmischungen mit einer für technische Zwecke genügenden Genauigkeit bestimmt werden können.

Vf. gibt sodann im allgemeinen bekannte Methoden zur Best. der verschiedenen Formen des Schwefels an und behandelt am Schlusse seiner Abhandlung kurz die chemische Analyse der Guttapercha. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 428 bis 441. Mai.)

ALEXANDER.

Th. Budde, *Über Wertbestimmungen kalt vulkanisierter Kautschukwaren nach dem „Tetrabromidverfahren“*. Durch Verfügung des Kriegsministeriums wurde den chem. Abteilungen der hyg.-chem. Untersuchungsstellen der Auftrag erteilt, das vom Vf. angegebene Verf. der Kautschukbest. in Patentgummiwaren (vgl. Pharmaz. Ztg. 50. 432; Gummi-Ztg. 21. 1205; C. 1905. II. 172; 1908. I. 175) einer Nachprüfung zu unterziehen. Im ganzen wurden 659 Proben untersucht. Nur ungefähr 8% aller Proben waren aus vermischtem reinen Kautschuk hergestellt, 40% enthielten mehr als 50% Nichtkautschuk und nur 27–30% erfüllten die Forderung, aus 60% Reinkautschuk hergestellt zu sein. Auf Grund der Unters. sind bestimmte Forderungen an die Zus. der verschiedenen Gegenstände aufgestellt worden.

Die Nachprüfungen des „Tetrabromidverf.“ haben bei Doppelbest. durchschnittlich Unterschiede von 1,08% ergeben. Es werden ferner die von den Untersuchungsstellen gemachten Vorschläge zur Vereinfachung des Verf. besprochen, durch die das Tetrabromidverf. zu einem rein maßanalytischen Verf. ausgebaut wird, so daß alle Anforderungen, die an eine Methode zur dauernden Überwachung von Handelsgegenständen gestellt werden können, erfüllt sind.

Der Untersuchungsengang zur Best. von Kautschuk ist nach diesen Verbesserungen nunmehr folgender: 0,15–0,2 g der fein geschnittenen trocknen Kautschukprobe werden in 50 ccm CCl_4 24 Stdn. quellen gelassen, darauf mit 50 ccm Bromierungsfl. (6 ccm Br, 1 g Jod auf 1000 CCl_4), die man 6 Stdn. einwirken läßt, und nachher mit dem halben Vol. A. versetzt; man schüttelt kräftig und läßt die Nacht über stehen. Die klare Fl. wird durch ein halogenfreies, sog. quantitatives Filter filtriert, der Rückstand mit einem Gemisch von 2 Tln. CCl_4 und 1 Tl. A. nachgespült, mit reinem A. ausgedrückt und mit 30–40 ccm CS_2 übergossen. Nach 3–4 Stdn. gibt man 50 ccm Bzn. hinzu; nach Klärung der über dem Nd. stehenden Fl. wird durch das Filter der Alkoholfällung filtriert und der Rückstand im Kolben, sowie der Filterinhalt durch A. von Bromresten befreit. Das Filter samt Inhalt wird in den Kolben gegeben, 25 ccm $\frac{1}{6}$ -n. AgNO_3 -Lsg. und 20 ccm konz. HNO_3 (D. 1,40) zugesetzt und auf einem Asbestdrahtnetz erhitzt. Sobald alle zusammenhängenden Stückchen von Bromschwefelkautschuk in AgBr verwandelt sind, wird das Erhitzen unterbrochen und nach dem Erkalten unter Zusatz von Ferriammoniumsulfat mit

$\frac{1}{5}$ -n. Rhodanammonium nach VOLHARD das nicht verbrauchte AgNO_3 zurücktitriert. Aus dem verbrauchten AgNO_3 wird das Br und daraus der Kautschuk berechnet ($\text{Br} \times 0,425 \text{ g} = \text{Kautschuk}$).

Vf. legt die Gründe dar, weshalb man an einem lange gelagerten Gummigegenstand keine Beobachtungen über die zukünftige Haltbarkeit anstellen darf, u. weshalb man mit dem Tetrabromidverf. auch nicht in bereits verdorbenen Waren die Kautschukmenge, die bei der Herst. verwendet wurde, ermitteln kann. Es wurde ferner festgestellt, daß beim Lagern der Kautschukgehalt zurückgeht; eine Best. des ursprünglich in gelagerten Schläuchen vorhanden gewesenen Kautschuks ist nicht mehr möglich. Beim Lagern der Schläuche hat man zwischen fortschreitender Vulkanisation und Oxydation zu unterscheiden; bei ersterer wird nur sehr wenig Schwefel aufgenommen, nach dem Tetrabromidverf. wird deshalb auch fast die gleiche Menge Kautschuk wiedergefunden.

Es kann daher nach wie vor daran festgehalten werden, daß Gummiwaren, die weißen Bromkautschuk mit Br und A. geben, auch lange haltbar sind. Dagegen kann durch die Rk. nicht festgestellt werden, in welchem Stadium der Lagerung die Waren sich befinden. (Mittlg. a. d. Gebiete des Militärsanitätswesens Hft. 41. Tl. 3. 70—83.)

PROSKAUER.

J. Deiter, *Über Untersuchungen von Kresolseifenlösungen*. Auf Grund seiner Unterss. schlägt Vf. für eine gute Kresolseife folgende Prüfung und Zus. vor: 1. Best. von D. 1,040—1,048. — 2. Best. der Alkalität nach SCHMATOLIA (Pharmaz. Ztg. 47. 978; C. 1903. I. 259); es dürfen höchstens 6—8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl zur Sättigung des vorhandenen freien Alkalis gebraucht werden. — 3. Best. der KW-stoffe. Sie erfolgt in der Weise, daß 20 g der Kresolseifenlg. in einem 20 ccm fassenden Glaszylinder abgewogen, mit 75 ccm 80%ig. Kalilauge geschüttelt und nach Zusatz von 75 ccm einer Mischung gleicher Teile Ä. und PAe. vorsichtig auf u. ab bewegt werden. Nach der Schichtung der Fl. wird von der oberen Fl. ein abgemessener Teil abgehoben und nach Verdampfen des Ä.-PAe.-Gemisches die Menge der KW-stoffe nach 2-stdg. Trocknen bei 100° ermittelt. — 4. Best. des Rückstandes durch Eindampfen der Kresolseife; der Rückstand wird durch 2-maliges Abdampfen der Kresolseifenlg. in einer größeren Porzellanschale unter Zusatz von je 500 ccm destillierten W. erhalten; er wird mit A. u. etwas h. W. aufgenommen und quantitativ in eine mit 40 g Sand und einem Glasstabe beschickte, gewogene Porzellanschale übergeführt, der A. dann unter Umrühren auf dem Wasserbade vertrieben und die Trockenmasse nach 2-stdg. Stehen bei 102° gewogen. Bei 10 g Liquor muß der Rückstand nach Abzug der KW-stoffe mindestens 3,2 g betragen, oder es dürfen nach Zers. der Seife mit 25 ccm $\frac{1}{2}$ -n. HCl höchstens 8 ccm zur Rücktitration gebraucht werden. — 5. Bei der Zers. mit NaCl-HCl muß die obere Schicht nach Abzug der zugesetzten 20 ccm PAe. mindestens 17 ccm betragen (Kresolgehalt).

Zur Darst. des Liq. Kresoli saponatus wird Sapo kalinus (bereitet aus Ol. lini 60, KOH 12, destilliertes W. 20, Spiritus 6) in 60 Tln. Kresol (enthaltend 40% m- u. 60% p-Kresol) ohne Anwendung von Wärme gel. (Veröffentl. a. d. Geb. des Militärsanitätswesens. Heft 41. Tl. 3. 38—46. Juli. [Mai.] Hyg.-Chem. Unters.-Stelle des VIII. Armeekorps.)

PROSKAUER.

J. Brand, *Beitrag zur Analyse des Brauerpechs*. 100 g Pech werden in eine ca. 180 ccm fassende Retorte gebracht, in welche ein Thermometer und ein Luftzuführungsrohr eintaucht, und an welche sich zunächst ein U-Rohr und sodann eine ca. 300 ccm fassende, zu $\frac{2}{5}$ mit W. zu füllende Flasche anschließt. Das Pech wird auf 200° erhitzt, alsdann unter Durchleiten von Luft destilliert, wobei das

U-Rohr mit Eis gekühlt wird, und nach beendeter Destillation sowohl Inhalt des U-Rohrs, dessen Gewicht zuvor festgestellt wurde, und der mittels Ä. und W. in Lsg. gebracht wird, wie auch der Inhalt der wss. Vorlage mit $\frac{1}{10}$ -n. Alkali titriert. — Zwecks roher Best. des Säuregrades genügt es, 3 g Pech in einem Reagensrohr auf 200° zu erhitzen und zu beobachten, wie lange es dauert, bis ein in das Rohr gebrachtes, mit $\frac{1}{10}$ -n. Alkalilauge und etwas Glycerin befeuchtetes Stück Lackmuspapier gerötet wird. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **32**. 265—67. 5/6. München.)

HENLE.

Technische Chemie.

Paul Martell, *Die chemische Industrie in Japan*. Zusammenfassende Darst. des Umfangs und der Entw. derselben in den letzten Jahren. (Chem. Ind. **32**. 438—44. August. Berlin.)

BUSCH.

O. Fallada, *Über einen Rückstand aus dem Luftpumpenzylinder einer Zentralkondensation*. Die Unters. einer in einem solchen Pumpenzylinder gebildeten festen Ablagerung ergab, daß die bei der Schmierung angewandten verseifbaren Fette die Metallbestandteile des Zylinders angegriffen u. Metallseifen gebildet hatten. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. **38**. 333—35.)

HENLE.

H. Passow, *Schmelzversuche zum Nachweis des Einflusses der chemischen Zusammensetzung auf Hydraulizität der Schlacken*. Für die Verwertung der Hochofenschlacken zur Zementfabrikation ist die Kenntnis der Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit der Schlacken von der chemischen Zus. wichtig. Vf. hat deshalb eine Reihe von Synthesen in der Weise ausgeführt, daß er Kieselsäure, Tonerde, Kalk, Magnesia u. Schwefelcalcium, fein gemahlen u. in verschiedenen Gewichtsverhältnissen gemischt, in Graphittiegeln niederschmolz und die erhaltene feuerflüssige M. zur Herst. einer möglichst rein glasigen Schlacke in k. W. goß. Vf. kam dabei zu folgenden Schlüssen: Glasige Schlacken haben keine Selbsterhärtungsfähigkeit, sondern bedürfen in allen Fällen eines Zuschlags von Kalk oder kalkabspaltenden Verb. (nur eine Probe [16% SiO₂, 42% Al₂O₃ u. 42% CaO] zeigte, wahrscheinlich infolge B. von Aluminat) Erhärtung ohne Zuschlag. Ein wesentlich unter 50% liegender Gehalt an Basen setzt den Wert der Schlacken für Herst. von Zement bedeutend herab. Die Reaktionsfähigkeit der Schlacke ist ferner von dem Verhältnis SiO₂ : Al₂O₃ abhängig, und zwar nimmt sie bei hohem SiO₂- und niedrigem Al₂O₃-Gehalt innerhalb gewisser Grenzen ab. Ein Gehalt an MgO bis zu 13% oder CaS bis zu 12% (auch bei Ggw. von MgO bis 5%) steigert vielfach die Reaktionsfähigkeit der glasigen Schlacken ohne schädliche Nebenwrkgg. Bei fast allen Schmelzprodd., sofern sie rein glasig und reaktionsfähig waren, wurden im Seewasser höhere Festigkeiten als im Süßwasser erzielt. (Stahl u. Eisen **29**. 1267 bis 1273. 18/8. Blankenese a. d. Elbe. Chem.-techn. Vers.-Stat. von Dr. H. PASSOW.)

GROSCHUFF.

B. Neumann, *Das Eisenhüttenwesen im Jahre 1908*. Bericht über den Stand desselben u. Fortschritte auf diesem Gebiet. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 1746—57. 3/9. [26/7.] Darmstadt.)

BUSCH.

W. Heym, *Die elektrolytische Erzeugung von Eisenblechen und Eisenröhren*. Im Anschluß an seine frühere Mitteilung (Elektrochem. Ztschr. **15**. 269; C. **1909**. I. 1515) beschreibt Vf. das Verf. von COWPER COLES ausführlich. Ein geeignetes Erz enthielt Eisenoxyd 50,7%, Kalkstein 3,8%, Phosphorsäure 1,51%, Al 10%, Si 16%. Als Elektrolyt diente eine mit Fe gesättigte Lsg. von 20%ig. Kresolschwefel-

säure (aus 108 Teilen Kresol und 98 Teilen H_2SO_4). Gute Resultate wurden in geschlossenen Zellen bei geringem Vakuum oder auch bei Verwendung einer chlorhaltigen Lsg. in porösen Zellen erhalten. Das elektrolytische Fe haftet sehr fest an jedem Material. Vf. glaubt, daß das Verf. eine völlige Umwälzung der modernen Metallurgie herbeiführen kann. (Elektrochem. Ztschr. 16. 77—79. Juni. 105—7. Juli.) LÖB.

Dünkelberg, *Die Entrostung des Eisens in Eisenbeton*. Die Auffassung von ROHLAND (Stahl u. Eisen 29. 408; C. 1909. I. 1441) erscheint recht kompliziert. Verständlicher dürfte es sein, anzunehmen, daß der Rost NH_3 absorbiert, das im Kontakt mit dem Kalkhydrat des Betons zersetzt wird. Damit ist die Möglichkeit der Entstehung von HNO_2 u. HNO_3 gegeben, u. diese lösen den Rost auf. (Stahl u. Eisen 29. 1318. 25/8. Wiesbaden.) HENLE.

C. Jüngst, *Beitrag zur Prüfung des Gußeisens*. Vf. teilt Unterss. (Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit bei der Herst. des Gußeisens auf die Biegefestigkeit, Einbiegung, Zug-, Schlag-, Druckfestigkeit, Verkleinerung der Druckkörper) von F. Meyer mit, welche die Ansicht des Vfs. bestätigen, daß neben der chemischen Zus. vornehmlich die Herstellungstemp. (Höhe der Temp. beim Einschmelzen des Rohmaterials, beim Einguß des Eisens in die Formen, Geschwindigkeit der Abkühlung) die Eigenschaften des Gußeisens bedingt. (Stahl u. Eisen 29. 1177—82. 4/8. Berlin u. Winterthur. Firma Gebr. SULZER.) GROSCHUFF.

E. Heyn und O. Bauer, *Der Einfluß der Vorbehandlung des Stahls auf die Löslichkeit gegenüber Schwefelsäure; die Möglichkeit, aus der Löslichkeit Schlüsse zu ziehen auf die Vorbehandlung des Materials*. (Metallurgie 6. 475—86. 8,8; Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 27. 57—132. — C. 1909. II. 761.)

HENLE.

E. Heyn und O. Bauer, *Sprödigkeit von Bandstahl*. Die Unters. eines Stückes von vernickeltem Bandstahl, welches einen hohen Grad von Sprödigkeit aufwies, ergab, daß das Material von einem oberhalb 700° liegenden Wärmegrad abgeschreckt und nur bei sehr niedrigen Wärmegraden (nicht über 200°) angelassen worden war. Durch Anlassen bei höheren Wärmegraden wurde die Sprödigkeit herabgemindert. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 27. 136—38.) HENLE.

Th. Haage, *Der Elmore-Vakuum-Prozess auf den Werken der Zinc Corporation, Limited, zu Broken Hill, Neu-Süd-Wales*. Beschreibung einer in Broken Hill eingerichteten Anlage zur Umwandlung zinkhaltiger Aufbereitungsabgänge in verkäufliche Konzentrate. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 57. 483—86. 31/7.)

HENLE.

H. Pellet, *Extraktion des Zuckers aus dem Zuckerrohr durch Mühlen*. Vf. kann die Angaben von BUDAN (S. 761), daß beim Wässern des durch die Mühlen gehenden Zuckerrohrs eine ungleichmäßige Diffusion des Zuckers in das W. hinein stattfindet, aus eigener Erfahrung bestätigen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 1055—57. Mai.) HENLE.

F. Strohmeyer und O. Fallada, *Gibt es in der Zuckerrübe optisch-aktiven Nichtzucker, welcher die Polarisationsresultate beeinflusst?* Einschlägige Verss. haben gezeigt, daß mit steigender Temp. aus dem Rübenmark wachsende Mengen rechtsdrehender Nichtzuckerstoffe in Lsg. gehen. In diesen, in der Wärme in Lsg. gehenden Nichtzuckerstoffen des Markes hat man die Ursache der zu hohen Polarisationen der h. wss. Digestion und der Differenzen zwischen den Resultaten der

h. wss. Digestion u. jenen nach der Methode von CLERGET zu suchen. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 38. 326—32.) HENLE.

W. Rosenkranz. *Über einen neuen Apparat zur Messung der Gewebespannung von Pflanzenteilen.* Es wird ein einfacher App. zur Messung der Quellfähigkeit von Rüben teilen beschrieben, aus welcher man alsdann Rückschlüsse ziehen kann auf den Zustand, in dem die Rübe sich befindet. Wird nämlich die Rübe welk, oder gefriert sie, so tritt Wasserverlust und Schrumpfung ein; dieser Wasserverlust wird bei Zufuhr von W. durch Wasseraufnahme wieder ausgeglichen, und es muß deshalb eine Quellung derartig veränderter Rübenteile beim Einlegen in W. eintreten. — Durch mehrtägige Behandlung von zuvor sorgfältig mit W. ausgewaschenen, allerdings welken *Rübenschnitzeln* mit CO₂-freiem W. bei 20° ließen sich beträchtliche Mengen Zucker aus den Schnitzeln auslaugen; die Lsg. reagierte nach dem Fortkochen der durch die Atmung der Pflanzenzelle erzeugten, im W. gel. CO₂ gegen Lackmus und Phenolphthalein alkal. Es ergibt sich hieraus, daß der Rübenzellsaft alkal. ist, und daß, entgegen den Angaben früherer Beobachter, Zucker wenigstens aus welken Rübenschnitzeln zu diffundieren vermag. (Landw. Jahrb. 38. Erg.-Bd. V. 191—96. THIEL-Festschrift) HENLE.

X. Rocques, *Die Branntweine; der Kognak; ihre Zusammensetzung, ihr Gehalt an Nichtalkohol und die Natur des Nichtalkohols.* Die Aufstellung von Normen für den Höchst- oder Mindestgehalt von Kognak an Nichtalkohol, wie dies von manchen Seiten gewünscht wird, ist unzumutbar, da dieser Gehalt innerhalb weiter Grenzen variiert. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 1074—76. Mai.) HENLE.

Guido Garbarini, *Abscheidung der Fuselöle in hohem Konzentrations- und Reinheitsgrade unter Verwendung eines beliebigen Typus eines Destillations- oder Rektifikationsapparates.* Beschreibung einer Destilliervorrichtung, welche gestattet, den bei der Alkoholrektifikation resultierenden Nachlauf so zu konzentrieren, daß er nach dem Aussalzen mittels CaCl₂ ca. 92% Fuselöl enthält. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 1078—83. Mai.) HENLE.

René P. Duchemin, *Angriff der gebräuchlichen Metalle durch Alkohol, seine Verunreinigungen und seine Denaturierungsmittel.* Fe, Sn, Zn, Cu u. Messing wurden 3 Monate hindurch bei 18° der Einw. von wss. Methyl- u. Äthylalkohol wechselnder Konzentration und von Gemischen dieser Alkohole mit Acetaldehyd, Essigester, Amylacetat, Methylacetat und Aceton unterworfen; alsdann wurden die Lsgg. abgegossen, eingedampft und der Rückstand gewogen. In den meisten Fällen hatte der Zusatz von W. sowohl wie auch der übrigen genannten Substanzen die Angreifbarkeit der Metalle durch CH₃OH oder C₂H₅OH erhöht. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 1076—78. Mai.) HENLE.

F. Schönfeld, *Die Gärmethoden der Obergärung bei der Bierbereitung in ihrer technischen und wirtschaftlichen Bedeutung.* Zusammenfassende Übersicht der für obergärige Biere benutzten Gärmethoden u. Herstellungsmethoden, Beschreibung der Vorzüge der Faß- oder Bottiggärung, über deren Anwendung jede Brauerei entsprechend ihren Absatzverhältnissen zu entscheiden hat. (Landw. Jahrb. 38. Erg.-Bd. V. 333—36. THIEL-Festschrift; Wechschr. f. Brauerei. 26. 352—53.) BRAHM.

Franz Goldschmidt, *Die Seifenindustrie im Jahre 1908.* Kurzer Bericht über den gegenwärtigen Stand derselben. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 81—85. August.) BUSCH.

v. Kapff, *Über ein Verfahren zum Durchfärben dichter Stoffe*. Dichte Stoffe können mit beliebigen Farbstoffen auf einfache und billige Weise dadurch vollständig durchgefärbt werden, daß man sie in breitem Zustand kontinuierlich über einen Saugschlitz führt, der innerhalb der Farbflotte liegt. (Färber-Ztg. 20. 249 bis 250. 15/8.) HENLE.

B. Freund, *Das Aktinalverfahren zur Entwicklung bei Tageslicht*. Bringt man eine Trockenplatte nach der Belichtung in ein Jodkaliumbad, so verwandelt sich das Bromsilber in unempfindliches Jodsilber, das sich bei Tageslicht entwickeln läßt. — Nachdem man die Platte in einem Wechselsack mit *Aktinal* (4%ig. Jodkaliumlg.), worin man sie 2 Min. lang liegen läßt, unempfindlich gemacht hat, wird sie bei gedämpftem Tages- oder hellem Lampenlicht entwickelt, dann wie gewöhnlich fixiert usw. Als Entwickler verwendet man eine Lsg. von 600 ccm 3,3%ig. KOH, die man mit gleichen Teilen einer Lsg. von 600 g W., 20 g Natriumsulfit (wasserfrei), 1 g Metol, 8 g Hydrochinon, 40 g KBr mischt. (Chem.-Ztg. 33. 878. 19/8.) BUSCH.

O. Mohr, *Das spezifische Gewicht von Steinkohlen*. Um zu erfahren, ob Beziehungen zwischen der D. der Steinkohle u. ihrem Gehalt an Asche u. Reinkohle bestehen, wurden D. und Zus. einer Reihe von Kohlenarten bestimmt. Die Verss. lehren, daß einfache Beziehungen zwischen der Elementarzus. der Kohlen u. ihrer D. nicht bestehen. (Webschr. f. Brauerei 26. 389—91. 7/8.; Landw. Jahrb. 38. Erg.-Bd. V. 345—50. THIEL-Festschrift.) HENLE.

J. Bueb, *Vergasungsvorgänge in der Vertikalretorte*. Durch Verss., bei denen künstlich Verhältnisse hergestellt wurden, wie sie ungefähr in der Vertikalretorte herrschen, wurde festgestellt, daß Leuchtgas auch durch geringe Schichten von glühendem Koks nicht hindurchdringen kann, ohne tiefgreifende Zerss. zu erleiden, wobei eine vollständige Entleuchtung des Gases unter beinahe quantitativer Zerstörung der schweren KW-stoffe stattfindet, und auch die Heizkraft wesentlich zurückgeht. Neben der Zers. der schweren KW-stoffe geht auch eine teilweise Zerstörung des Methans vor sich, während gleichzeitig beträchtliche Mengen Naphthalin gebildet werden. Das im Vertikalofen erzeugte Gas muß demnach in seiner Hauptmenge in dem kalten, mittleren Teil der Retorte aufsteigen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 685—87. 7/8. Dessau.) HENLE.

J. Rutten, *Naphthalinentfernung durch Kühlung*. Die praktischen Erfahrungen im Gaswerk am Trekvliet in s'Gravenhage haben gelehrt, daß eine weitgehende Naphthalinentfernung am besten durch gründliche Kühlung des ungereinigten Gases u. intensive Waschung desselben mit dem gekühlten Teer zu erreichen ist. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 694—96. 7/8.) HENLE.

H. Krüb, *Die sogenannte internationale Lichteinheit*. Die Annahme der von dem Bureau of Standards in Washington vorgeschlagenen internationalen Lichteinheit kann nicht empfohlen werden, weil sie nicht eindeutig definiert, sondern von drei verschiedenen Lichteinheiten abgeleitet ist, u. weil ihre Normalität nicht mit Maßstab und Wage kontrolliert werden kann. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 705—6. 14/8. Hamburg.) HENLE.

Patente.

Kl. 6b. Nr. 213127 vom 23/8. 1908. [10/9. 1909].

Otto Pankrath, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung eines konzentrierten Auszugs aus vom Korninhalt des Malzes auf trockenem Wege getrennten Spelzen.* Das vorliegende Verf. bezweckt, aus den Spelzen, die nur einen geringen Extraktgehalt besitzen und daher viel W. zum Maischen nach den gewöhnlichen Verff. erfordern, mit möglichst wenig W. einen konz. Auszug (*starke Würze*) zu gewinnen; zu dem Zweck wird die von der Spelzenmaische abgezogene Würze in einem besonderen App. erwärmt und hierauf im Kreislauf so lange wieder zu der in Ruhe befindlichen Spelzenmaische zurückbefördert, bis die Spelzenmaische die gewünschte Verzuckerungstemp. erreicht hat, worauf die Würze in üblicher Weise von den Spelzen getrennt wird. Dabei können mehrere zum Ausziehen der *Malzspelzen* bestimmte Apparate derart miteinander in Verb. gebracht werden, daß die Würzen, bezw. Nachgüsse des einen App. zum Einmaischen bezw. Aussüßen der Spelzen des nachfolgenden App. benutzt werden; auch können die Würzen bezw. Nachgüsse der Spelzenmaische zum Auswaschen der aus der Korninhalt-, bezw. Mehlmatische erhaltenen Rückstände ganz oder teilweise verwendet werden.

Kl. 6b. Nr. 213259 vom 25/3. 1909. [10/9. 1909].

Heinrich Kapeller, Wien, *Verfahren zur raschen und genauen Bestimmung des Alkoholgehaltes von Flüssigkeiten.* Das Verf. beruht auf folgender Erscheinung: Wird eine alkoholhaltige Fl. (*Maische, Spiritus, Branntwein, Bier, Wein*) mit Ä. versetzt, so scheidet sich nach dem Durchschütteln zwei Schichten ab, von welchen die untere wesentlich aus W. besteht, während die obere aus Ä. gebildet wird, der den größten Teil des in der Probe enthaltenen A. aufgenommen hat. Setzt man nun reinen (98% ig.) A. zu, so bemerkt man nach dem Durchmischen u. Absetzen der Fl., daß die alkoh.-äth. Schicht an Höhe abgenommen hat, und fährt man in dem Alkoholzusatz fort, so rückt, da die wss. Schicht immer alkoholreicher wird und demzufolge immer mehr Ä. löst, die Trennungsebene der beiden Schichten immer höher, bis schließlich durch Zusatz eines Tropfens reinen A. die alkoh.-äth. Schicht ganz verschwindet, u. eine homogene Fl. entsteht. Aus der Menge A., der bis zur Erreichung dieses Punktes zuzusetzen war, läßt sich auf den Alkoholgehalt der Proben schließen. — Demgemäß wird bei Ausführung des Verf. ein bestimmtes Volumen derselben mit einer zu diesem in vorherbestimmtem Verhältnis stehenden, abgemessenen Menge Äther versetzt, worauf man das Gemenge durchschüttelt und wie oben weiter behandelt, bis durch Zusatz von reinem Alkohol aus einem mit einer Alkoholprozentteilung versehenen Meßgefäß die Trennungsfäche der beiden Schichten zum Verschwinden gebracht ist. Die aus dem Meßgefäß entnommene Alkoholmenge gibt dann sofort die *Alkoholprocente* an.

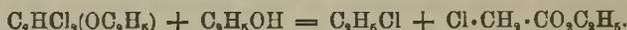
Kl. 12i. Nr. 213457 vom 6/9. 1907. [11/9. 1909].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von aktiven Sauerstoff enthaltenden Verbindungen.* Nach vorliegendem Verf. sollen *Verbb. der Alkalimetall-superoxyde mit Säuren*, die als *Salze der Superoxydhydrate der Alkalimetalle* bezeichnet werden mögen, dargestellt werden. Als solche kommen besonders in Frage die *Superoxydcarbonate* und *Superoxydsulfate*. Das Verf. besteht darin, daß man Superoxyde oder Superoxydhydrate der Erdalkalimetalle mit *sauren Carbonaten* oder *Bisulfaten von Alkalimetallen* in wss. Lsg. in Wechselwrkg. bringt. Wendet man Bicarbonate von Alkalimetallen an, so erhält man im Sinne folgender Gleichung

z. B. aus *Bariumsuperoxydhydrat* u. *Natriumbicarbonat Natriumsuperoxydcarbonat*:
 $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{NaHCO}_3 = \text{BaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. — Bei Verwendung von
 Bisulfat an Stelle des Bicarbonats erhält man das *Natriumsuperoxydsulfat* neben
 Bariumsulfat.

Kl. 12o. Nr. 212592 vom 4/10. 1906. [6/9. 1909].

Georges Imbert und Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H.,
 Nürnberg, *Verfahren zur Darstellung von Monohalogenessigestern aus Dihalogenvinyl-*
äthern und Alkohol. Während bekanntlich aus *Dihalogenvinyläthern* durch Einw.
 von überschüssigem Alkoholat Äthoxyessigester erhalten werden, entstehen bei der
 Einw. von Alkoholen in Abwesenheit von alkal. reagierenden Stoffen unter Halogen-
 alkylspaltung *Monohalogenessigester*. Die Rk. tritt bei Abwesenheit von Feuchtig-
 keit, insbesondere bei Ggw. von Katalysatoren, wie z. B. Aluminiumchlorid, bei ge-
 wöhnlicher Temp. ein; bei Ggw. von W. ist Erwärmen zweckmäßig. Aus *Dichlor-*
vinyläther und *Äthylalkohol* entsteht glatt *Chloressigsäureäthylester*:



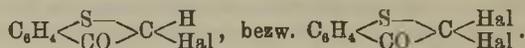
Mit Methylalkohol entsteht *Chloressigsäuremethylester*; aus *Dibromvinyläthyläther*
 und Äthylalkohol erhält man *Bromessigsäureäthylester*.

Kl. 12o. Nr. 212893 vom 20/12. 1906. [10/9. 1909].

Dr. Schmitz & Co., G. m. b. H., Düsseldorf, *Verfahren zur Darstellung von*
Isoborneol aus Camphen. Das Verf. zur Darst. von *Isoborneol* aus *Camphen* ist dadurch
 gekennzeichnet, daß man *Camphen* bei Ggw. von W. u. einem *Camphen lösenden*,
 mit W. mischbaren Verdünnungsmittel, z. B. Aceton oder Ä., mit einem *Konden-*
sationsmittel, z. B. Schwefelsäure oder Benzolsulfosäure, erwärmt.

Kl. 12o. Nr. 212942 vom 23/10. 1906. [6/9. 1909].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Dar-*
stellung von halogensubstituierten 3-Oxy(1)thionaphthenen. Es wurde gefunden, daß
3-Oxy(1)thionaphthen, seine Homologen sowie die Derivate dieser Verb. bei der Be-
 handlung mit Chlor oder Brom in Substitutionsprodd. übergeführt werden. Das
 Halogen tritt hierbei zunächst in den schwefelhaltigen Ring unter B. von Mono-
 oder Dihalogensubstitutionsprodd. von *3-Ketodihydro(1)thionaphthenen*, denen aller
 Wahrscheinlichkeit nach folgende Formeln zukommen:



Die Behandlung mit den Halogenen kann in der verschiedensten Weise, mit
 oder ohne Anwendung von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln erfolgen. An Stelle
 der Halogene lassen sich auch Chlor oder Brom entwickelnde Mittel mit Ausnahme
 von alkal. Hypochlorit oder Hypobromit anwenden.

2-Monobrom-3-ketodihydro(1)thionaphthen (aus *3-Oxy(1)thionaphthen*) kristallisiert
 aus Lg. in farblosen Prismen, F. 89°; in h. W. wl. — *2-Monochlor-3-ketodihydro-*
(1)thionaphthen ist ein rotgefärbtes Öl, mit Wasserdampf mit stechendem Geruch
 flüchtig; wird leicht von organischen Lösungsmitteln aufgenommen. — *2-Dibrom-*
3-ketodihydro(1)thionaphthen kristallisiert aus einer Mischung von Bzl. und Lg. in
 goldgelben, länglichen Tafeln, F. 133°; in h., organischen Lösungsmitteln ll. —
2-Dichlor-3-ketodihydro(1)thionaphthen (aus *3-Oxy-1-thionaphthen* u. Sulfurylchlorid)
 ist ein schweres, rotgefärbtes Öl, dessen Dämpfe denselben charakteristischen
 Geruch wie *2,3-Diketodihydro(1)thionaphthen* besitzen; organische Lösungsmittel
 nehmen es auch in der Kälte ziemlich leicht auf. — *5-Methyl 2-dibrom-3-ketodihydro-*

(1) *thionaphthen* (aus 5-Methyl-3-oxy(1)thionaphthen) krystallisiert aus Bzl.-Lg. in goldgelben Nadeln, F. 99°. — 5-Chlor-2-dibrom-3-ketodihydro(1)thionaphthen (aus 5-Chlor-3-oxythionaphthen) schm. bei 93°.

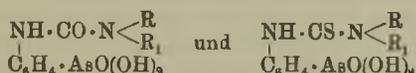
Kl. 12. o. Nr. 213154 vom 21/12. 1907. [6/9. 1909].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Borneol und Isoborneol aus Campher*. Es wurde gefunden, daß man Campher zu Borneolen reduzieren kann, wenn man die Rk. unterhalb 170° bei Ggw. von möglichst fein verteilten Metallen, wie Nickel, Kobalt und Kupfer, vor sich gehen läßt. Dies wird am besten dadurch erreicht, daß man die Metalle auf poröse Körper, wie z. B. Bimsstein, Asbest u. dgl., fein aufträgt. Überwiegend entsteht Borneol neben weniger Isoborneol.

Kl. 12. o. Nr. 213155 vom 20/8. 1907. [8/9. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 191548 vom 5/10. 1906; C. 1908. I. 779.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von unsymmetrischen Harnstoff- und Thioharnstoffderivaten der Arsanilsäure, ihrer Homologen und Derivate*. Es gelingt, *p*-Aminophenylarsinsäure, ihre Homologen und Derivate in Harnstoff- und Thioharnstoffabkömmlinge vom Typus:



überzuführen, wobei R ein Alkyl, Aryl oder Wasserstoff bedeutet. Derartige Verb. werden erhalten durch Einw. von Cyansäure, bezw. Sulfoacylsäure oder deren Estern auf *p*-Aminophenylarsinsäure und ihre Abkömmlinge. Die neuen Verb. sind gut krystallisierende Substanzen, wl. in k. W. u. verd. Mineralsäuren. Durch den Eintritt des Harnstoffrestes erlangen sie eine gegenüber den Ausgangsprodd. stark herabgeminderte Toxizität. Die Harnstoffderivate der Phenylarsinsäure sind auch weniger toxisch, als die schon bekannt gewordenen Acylderivate der *p*-Aminophenylarsinsäure, welche Eigenschaft ihre Erklärung darin finden kann, daß die Harnstoffderivate im Organismus schwerer einer Spaltung unterliegen, als die Acylderivate. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von Carbaminoarsanilsäure, Thiocarbaminoarsanilsäure, Methylcarbaminoarsanilsäure, Phenylcarbaminoarsanilsäure, Carbamino-*o*-methylarsanilsäure (aus *o*-Toluidinarsinsäure) u. von Carbaminoanthranilarsinsäure.

Kl. 12. q. Nr. 213459 vom 25/3. 1908. [10/9. 1909].

Franz Fritzsche & Co., Hamburg, *Verfahren zur Darstellung des n-Propylesters der p-Aminobenzoesäure*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß durch den Ersatz des Methyl- oder Äthylestes in den wegen ihrer anästhesierenden Eigenschaften geschätzten Methyl- und Äthylester der *p*-Aminobenzoesäure (*Anästhesin* u. *Orthoform neu*) durch den *n*-Propylrest diese Eigenschaft erhöht wird. Erhalten wird der *p*-Aminobenzoesäure-*n*-propylester (aus Bzl. oder Ä. farblose, glas- bis perlmutterglänzende, rhombische, in Bzl., A. und ähnlichen organischen Lösungsmitteln ll., in W. wl. Prismen, F. 73–74°) in üblicher Weise wie der Methyl- und Äthylester, indem man entweder *p*-Aminobenzoesäure mit *n*-Propylalkohol verestert oder den *p*-Nitrobenzoesäure-*n*-propylester (erhalten durch Verestern der *p*-Nitrobenzoesäure mittels *n*-Propylalkohol, aus A. farblose, etwas gelbliche, leicht krystallisierbare Krystallblättchen des rhombischen Systems, F. 35°, sl. in sd. A., swl. in k. A., unl. in W. und wl. in Ä., Bzl., Chlf. und anderen organischen Lösungsmitteln) reduziert. Der neue Körper soll zu kosmetischen und hygienischen oder thera-

peutischen Zwecken u. zur Darst. von anderen technischen Prodd., welche solchen Zwecken dienen, verwendet werden.

Kl. 21e. Nr. 213689 vom 29/8. 1906. [11/9. 1909].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anm. ist die Priorität der brit.

Patentanm. vom 10/10. 1905 gewährt worden.)

The reason manufacturing company ltd., Brighton, Engl., *Elektrolytischer Elektrizitätszähler, der auf der Elektrolyse eines Quecksilbersalzes beruht.* Bei dieser Art Elektrizitätszähler (insbesondere bei der von WRIGHT angegebenen Ausführungsform) fällt das niedergeschlagene Quecksilber als feiner Regen von der Kathode in das Ablesungsrohr, wenn als Elektrolyt Verb. von Mercurisalzen mit den entsprechenden Salzen von elektropositiven Metallen, die keine praktisch störende elektromotorische Gegenkraft ausüben, benutzt werden; solche sind insbesondere die Verb. von HgJ_2 , $\text{Hg}(\text{CNS})_2$, HgBr_2 , HgCl_2 und HgS mit den entsprechenden Halogenverb. der elektropositiven Metalle. Zur Herst. eines solchen Elektrolyten wird die letztere in W. zu einer Lsg. gelöst, die vom Sättigungspunkt ziemlich entfernt ist, worauf der Lsg. bei Ggw. von metallischem Quecksilber das Mercurisalz unter Umschütteln zugefügt wird, bis eine Haut auf dem Quecksilber erscheint, wonach die erhaltene Lsg. mit einem weiteren Teil der Lsg. des Nicht-quecksilbersalzes verdünnt wird. Um eine reine Lsg. zu erhalten, kann man sie mit einem Klärpulver (*Glimmerpulver*) schütteln oder einige Zeit zum Sieden erhitzen oder mit einem elektrischen Strom zwischen Platinelektroden elektrolysieren, bis eine dunkle Weinfarbe durch Jodausscheidung entstanden ist, worauf die Lsg. mit Quecksilber geschüttelt und filtriert wird. Auch kann die Lsg. in einem dem Elektrizitätszähler ähnlichen App. (mit Quecksilberanode u. Iridium- oder ähnlicher Kathode) längere Zeit elektrolysiert werden, bis das Hg im Zähler zusammenfließt. Bewährt hat sich die Lsg. eines *Jodkaliummercurijodiddoppelsalzes* von ca. 750 g Jodkalium und 225 g Mercurijodid in 1 l Lsg.

Kl. 22a. Nr. 213499 vom 4/8. 1907. [10/9. 1909].

Karl Merz, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines besonders zur Fabrikation von Körperfarben geeigneten Monoazofarbstoffes.* Zur Darst. dieses Farbstoffes (*Naphthalin-8-sulfosäure-2-azo-2-naphthol-3-carbonsäure*), welcher sich besonders in Form seiner Erdalkalisalze zur Verwendung als Körperfarbe eignet, läßt man *diazotierte 2-Naphthylamin-8-sulfosäure* in stets alkalisch gehaltenen Lsgg. auf *2-Naphthol-3-carbonsäure* einwirken. Besonders wertvoll für den angegebenen Zweck ist das *Bariumsalz* des Farbstoffes. Es ist ein sehr feuriges, reines Blaurot von großer Lichtechtheit und deshalb gerade für diesen Farbstoff charakteristisch, da die Bariumsalze aller anderen isomeren 2-Naphthylaminsulfosäurefarbstoffe ganz trübe und schmutzige, erdfarbenähnliche Nuancen von viel geringerer Lichtbeständigkeit zeigen u. somit als Körperfarben gänzlich unbrauchbar sind. Auch das *Calciumsalz* ist vorzüglich verwendbar; es ist ein sehr schönes, reines Bordeaux und übertrifft das weniger klare, braunstichige Calciumsalz der Kombination 2-Naphthylamin-1-sulfosäure + 2-Naphthol-3-carbonsäure und ebenso das zwar blauere, aber auch trübere Calciumsalz der Kombination 2-Naphthylamin-5-sulfosäure + 2-Naphthol-3-carbonsäure ganz wesentlich an Lichtechtheit. Die Calciumsalze der entsprechenden Kombinationen der 2-Naphthylamin-6- und der 2-Naphthylamin-7-sulfosäure sind ganz mißfarbene Prodd. Aus dem Vorstehenden geht hervor, daß sich nur mit dem völlig reinen 2-Naphthylamin-8-sulfosäurefarbstoff, der gänzlich frei von Isomeren sein muß, die beschriebenen wertvollen Körperfarben erzielen lassen.

Kl. 22a. Nr. 213506 vom 13/3. 1908. [11/9. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 209231 vom 19/12. 1907; vgl. früheres Zus.-Pat. 211967, und C. 1909. I. 1626 und II. 397.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen, orange- bis gelben Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe*. Es wurde gefunden, daß man zu ähnlichen Farbstoffen wie nach dem Hauptpat. gelangt, wenn man von im Anthrachinonkern halogensubstituierten Derivaten des 2-Methylantrachinons, insbesondere von 2-Methyl-3-chloranthrachinon, F. 215°, ausgeht. Von dem nach Pat. 175629 (vgl. C. 1906. II. 1797) durch Erhitzen von 2-Methylantrachinon mit Schwefel erhältlichen Farbstoff unterscheiden sich die nach vorliegendem Verf. darstellbaren Prodd. durch erheblich reinere u. insbesondere rotatichigere Nuance.

Kl. 22a. Nr. 213504 vom 5/6. 1908. [11/9. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 196349 vom 27/4. 1907; vgl. frühere Zus.-Pat. 198510 und C. 1908. I. 1348 u. 1996.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von halogenhaltigen roten Küpenfarbstoffen*. Ähnliche halogenhaltige Farbstoffe, aber von klarer Nuance, wie nach dem Hauptpatent, werden nach diesem Verf. erhalten, wenn man zu einer Lsg. des Kondensationsproduktes von Acenaphthenchinon u. 3-Oxy-1-thionaphthen in konz. Schwefelsäure eine berechnete Menge eines Halogens oder halogenabspaltenden Mittels zusetzt und, vorteilhaft unter Zusatz einer geringen Menge eines Kupferhalogenids, in der Kälte so lange gut durchrührt, bis sich kein Halogenwasserstoff mehr entwickelt. Das neue Verf. ist glatter und bequemer durchführbar, letzteres namentlich dann, wenn die kristallinen Kondensationsprodd. zwecks Überführung in verküpbare Form ohnehin aus der konz. schwefelsauren Lsg. mit W. gefällt werden müssen. Auch können sehr leicht andere Halogene, wie Chlor, in das Molekül eingeführt werden, was bei der Arbeitsweise des Hauptpatents nur schwer gelingt.

Kl. 22a. Nr. 213505 vom 12/5. 1908. [11/9. 1909].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von halogenhaltigen Küpenfarbstoffen*. Die bisher durch Kondensation von Isatinen oder deren Derivaten mit Oxythionaphthen hergestellten Farbstoffe besitzen durchweg rote, violette bis blaue Nuancen (vgl. Pat. 190292, 193150, C. 1907. II. 2994 u. 1908. I. 576; brit. Pat. 6490/07, sowie Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 773). Dem gegenüber wurde gefunden, daß man durch Kondensation von halogensubstituierten Isatinderivaten der Naphthalinreihe wie Monobrom- β -naphthisatinchlorid (dargestellt durch Behandeln von Monobrom- β -naphthisatin mit Phosphorpentachlorid), Dibrom- β -naphthisatin (dargestellt durch Bromieren von β -Naphthisatin in Nitrobenzol in der Wärme), Brom- α -naphthisatin, F. 286—287° (erhalten durch Bromieren von α -Naphthisatin in Eg. in der Wärme), Dibrom- β -naphthisatinchlorid (erhalten durch Behandlung von Dibrom- β -naphthisatin mit Phosphorpentachlorid in Ggw. eines indifferenten Verdünnungsmittels, wie z. B. Pentachloräthan) mit 3-Oxy-1-thionaphthen, bzw. dessen Substitutionsprodukten zu neuen Küpenfarbstoffen gelangen kann, welche Baumwolle in braunvioletten, violettgrauen, grauen bis violett-schwarzen Tönen anfärben. Je nachdem das Oxythionaphthen mit Naphthisatinen oder aber mit deren α -Substitutionsprod. kondensiert wird, entstehen verschiedene Farbstoffe. In ersterem Falle resultieren mehr violette bis braunviolette Farbstoffe, während im letzterem Falle violettgraue bis graue, bzw. schwarze Prodd. erhalten werden. Die Farbstoffe sind rötlich bis braunrote, in h. Nitro-

benzol mit rötlicher bis rotvioletter Farbe ll. Krystallpulver, welche Baumwolle aus der alkal. Reduktionsküpe in den vorgenannten Tönen vorzüglich echt färben.

Kl. 30h. Nr. 213292 vom 7/2. 1909. [8/9. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 206467 vom 24/10. 1907; vgl. C. 1909. I. 1063.)

Max Penschuck, Offenbach a. M., *Verfahren zur Herstellung eines entbitterten, in Wasser klar löslichen, zinkfreien Extrakts aus der Cascara-Sagrada*. Es hat sich ergeben, daß dasselbe klar l, zinkfreie Extrakt wie nach dem Hauptpat. (vgl. Beispiel 1) erhalten wird, wenn man das Rindenpulver der Droge mit Zinkoxyd und einer zur Durchfeuchtung hinreichenden Menge W. bei gewöhnlicher Temp. mischt, die so erhaltene M. in zusammengepreßtem Zustande 1—2 Stdn. sich selbst überläßt und schließlich auf dem Wasserbade auf 35—40° erwärmt, worauf das nach weiterem Zusatz von k. oder h. W. erhaltene Extrakt abfiltriert und im Vakuum eingedampft wird.

Kl. 40c. Nr. 213004 vom 12/4. 1908. [4/9. 1909].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Enteisung der für die elektrolytische Zinkgewinnung bestimmten Zinksulfatlösungen mittels Superoxyden und Zinkoxyd*. Nach vorliegendem Verf. soll die für die Zinkelektrolyse unbedingt erforderliche Eisenfreiheit in einfacherer Weise als bisher dadurch erzielt werden, daß die vorhandenen *Eisenoxydulsalze* mittels *Mangansuperoxyd* in *Eisenoxydsalze* übergeführt werden, worauf das Eisen in üblicher Weise mittels Zinkoxyd, nun aber quantitativ, gefällt wird. Aus der restierenden manganhaltigen Zinksulfatlsg. wird sodann der Mangan Gehalt elektrolytisch als *Mangansuperoxyd* wiedergewonnen, um aufs neue Verwendung zu finden.

Kl. 89c. Nr. 213126 vom 26/9. 1907. [4/9. 1909].

Société civile des brevets du docteur Albert Schoonjans, Schaerbeek-Brüssel, *Verfahren zur Reinigung von Zuckersäften und Abläufen mittels Kieselfluorwasserstoffsäure*. Die Versuche, dieses Verf. der Reinigung von Zuckersäften, besonders von Abläufen in die Praxis einzuführen, scheiterten daran, daß die mit Kieselfluorwasserstoffsäure behandelten Säfte u. Abläufe sich infolge nachträglicher Ausscheidungen schleimiger Natur, welche die Filter verstopften, als unfiltrierbar erwiesen, andererseits aber an der Unmöglichkeit, die erhaltenen, vom Kalium möglichst befreiten Filtrate längere Zeit aufzubewahren oder zu verkochen, ohne daß infolge ihres hohen Gehaltes an organischen und insbesondere auch anorganischen SS., welche bei der Fällung möglichst sämtlichen Kaliums durch Kieselfluorwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt werden, eine erhebliche Umwandlung von Rohrzucker in Invertzucker eintrat. Das vorliegende Verf. will diese Übelstände vermeiden; es beruht auf der Beobachtung, daß der schleimige, die Filtration hemmende, im wesentlichen aus einer gelatinösen Modifikation von kieselfluorwasserstoffsäurem Kali bestehende Nd., welcher niemals zu Anfang der Fällung, sondern immer erst dann auftritt, wenn bereits der größere Teil des Kalis aus der Lösung ausgefällt ist, sich gänzlich vermeiden läßt, wenn man nur eine solche Menge von *Kieselfluorwasserstoffsäure* anwendet, daß dadurch nicht alles Kali, sondern nur der an organische Säuren gebundene Teil gefällt wird. Dabei geht alle angewendete Kieselfluorwasserstoffsäure in der krystallinischen Form ihres Kalisalzes in den Nd. Die Patentschrift gibt zwei einfache Methoden an zur Bestimmung der Menge Kieselfluorwasserstoffsäure, welche nötig ist, um das an organische SS. gebundene Kalium allein auszufällen.