

Chemisches Zentralblatt.

1910 Band I.

Nr. 9.

2. März.

Apparate.

W. Plüddemann, *Vorrichtung zum Absaugen von Niederschlägen ohne Wasserstrahlpumpe*. Der Vf. verbindet das ansaugende Ende eines doppelt wirkenden Saug- und Druckballes von 6 cm Durchmesser, wie er zum Einpumpen von Druckluft in Benzin-Barthelbrenner gebraucht wird, mittels eines starken Schlauches mit der Saugflasche und erreicht durch wechselndes Ausdrücken und Ansaugenlassen einen Unterdruck von etwa 650 mm, der bei größerem Durchmesser des Balles vielleicht noch gesteigert werden kann. Es ließ sich so ein feinkörniger Eisenoxydschlamm binnen wenigen Minuten von einer Lauge trennen ohne merkliches Auskühlen derselben. Beim ersten Ausblasen der Luft muß man nur den von der Saugflasche kommenden Schlauch mit der Hand abquetschen. Die Vorrichtung vermeidet die bei größeren Entfernungen von der Wasserleitung eintretenden Übelstände und läßt sich auch zum schwachen *Evakuieren von Exsiccatoren*, zum Ansaugen von Fll. in *Büretten* etc. mit Nutzen verwenden. (Chem.-Ztg. **33**. 1303. 14/12. 1909.)

BLOCH.

Alfred Eisenstein und **Friedrich Ziffer**, *Apparat zum Filtrieren bei konstanter Temperatur*. Den vor allem bei der *Bestimmung von Paraffin in Rohöl* u. bei der *Trennung von Paraffin und Paraffinöl in Paraffinschuppen* erprobten, aber allgemein anwendbaren App. zeigt Fig. 20. Er besteht aus einem Filterrohr, das sich in zwei Absätzen verengt. Auf dem unteren Absatz ruht lose ein kleines, rundes Drahtnetz auf, welches das Filter trägt und durch einen kurzen Führungsdraht in seiner Lage erhalten wird. In den oberen Absatz ist die stempelförmige Verlängerung eines Thermometers gut eingeschliffen, die Skala des Thermometers befindet sich in dem das Filtrierrohr überragenden Teil. Um das Trichterrohr ist das Gefäß zur Aufnahme der Kältemischung. — Zur *Paraffinbest.* nach HOLDE löst man das Schwerödestillat (5—10 g) oder die Paraffinschuppen ($\frac{1}{2}$ —1 g) in einem Teil einer gemessenen Menge, z. B. 15 ccm Ä., bringt die Lsg. (event. mit etwas Ungelöstem) in den Trichter, spült mit dem Rest der 15 ccm nach, gibt die gleiche Menge absol. A. zu, bringt mittels Kältemischung (auch Rhodanammion-Eismischung ist empfehlenswert) das Innere des Trichters auf -20° , lüftet nach 10 Minuten das eingeschliffene Thermometer (mittels Messingklammer), bringt die Lsg., nötigenfalls mit Nachhilfe der Saugpumpe, in den Kolben, stellt die Pumpe wieder ab und gibt nach dem Senken des Thermometers 10—20 ccm vorgekühlte Äther-

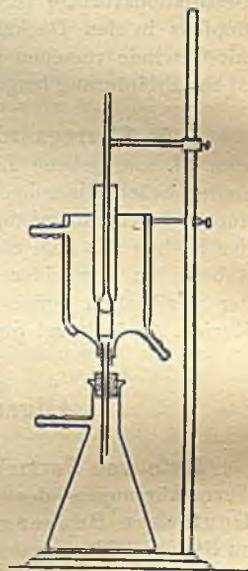


Fig. 20.

Alkoholmischung in das Filtrierrohr. Zeigt das Thermometer wieder die gewünschte Temp. an, so hebt man es neuerdings und wiederholt das Absaugen zwei- bis dreimal. Man entfernt die Saugflasche, läßt etwaiges Schmelzwasser durch den Tubus des Kühlgefäßes ab, nimmt den Trichter aus dem Gefäß, trocknet äußerlich ab, spült das Paraffin mittels h. Bzn. in ein gewogenes Gefäß, befreit es dort vom Lösungsmittel u. wägt. Das in der Saugflasche zurückgebliebene Filtrat kann man gleichfalls in eine gewogene Glasschale spülen und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wägen.

Um den App. auch bei höherer konstanter Temp. verwenden zu können, hat das Kühlgefäß zwei Ansatzrohre, in deren unteres aus einem höher stehenden Becherglase h. W. oder Öl zulaufen kann. — Für das Arbeiten mit sauren Fl. ist das Drahtnetz aus Pt, für die Paraffinbestimmung aus Cu. — Es empfiehlt sich, einen Satz sich ergänzender Thermometer zu benutzen. — Der App. wird von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin, geliefert. (Chem.-Ztg. 33. 1330. 21/12. 1909.) BLOCH.

F. Allihn, *Über das Ansteigen des Eispunktes bei Thermometern aus Jenaer Normalglas*. Aus den Beobachtungen der Normal-Eichungs-Kommission und aus denen des Vfs. geht hervor, daß bei Thermometern aus Jenaer Normalglas 16^{III}, die höheren Temp. nicht ausgesetzt gewesen sind, die Erhebung des Eispunktes im ersten Jahr 0,02—0,03° beträgt, daß sie später nur noch sehr langsam zunimmt, und daß sie nach etwa 13 Jahren mit 0,06—0,07° den Höchstbetrag erreicht. Danach können die Erhebungen für gewöhnlich unbedenklich vernachlässigt werden. Bei Thermometern aus geringeren Glassorten ist die Erhebung wesentlich größer. (Chem.-Ztg. 33. 1301—2. 14/12. 1909.) BLOCH.

Bachfeld & Co., *Drehvorrichtung für Vakuumdestillationsvorlagen*. Die Vorrichtung ist unter DRGM. 368294 geschützt und soll z. B. an Stelle der BRÜHLschen Destillationsvorlage verwendet werden. Die Drehvorrichtung wird mittels Gummistopfens in den Deckel der Vorlage eingesetzt; die drehbare Achse ist entweder mit Gewinde versehen oder schließt durch Adhäsion luftdicht ab. Eine Abbildung ist zur Erläuterung beigegeben. (Chem.-Ztg. 34. 27. 11/1. Frankfurt a. M.) RÜHLE.

A. P. Bjerregaard, *Ein einfaches Luftzuführungsrohr für Gärversuche*. Das vom Vf. angegebene *Luftzuführungsrohr* besteht aus einem kurzen, einseitig verengten Stück Glasrohr, welches mit ausgeglühtem Asbest gefüllt und mittels eines durchbohrten Gummistopfens auf das Gärkölbchen aufgesetzt wird. Sterilisiert wird der Kolben mit dem Stopfen, aber ohne das Asbestrohr, um das Naßwerden des Asbests zu vermeiden. Das auf etwas über 100° erwärmte Rohr wird erst nach der Sterilisation aufgesetzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1178. Okt. 1909. New Mexico. Agricultural Station.) ALEXANDER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Liste von Formelzeichen. Es werden die Formelzeichen, Konstanten und Textabkürzungen der physikalischen Chemie zusammengestellt, die von der Deutschen Bunsengesellschaft aufgestellt und vom internationalen Kongreß zu Berlin (1903) angenommen wurden. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 36. 1/1.) SACKUR.

William A. Noyes, *Intramolekulare Umlagerungen*. (Denkschrift zur Feier des 20jährigen Bestehens der Clark Univ., Worcester, Mass. am 14./9. 1909.) Vf. führt

aus, daß zum klaren Verständnis *intramolekularer Umlagerungen* die Kenntnis der interatomaren Attraktionskräfte erforderlich ist. Über das Wesen dieser bestehen eine Anzahl von Theorien, ohne daß eine davon allgemeine Geltung erworben hat. Es wird auf einzelne dieser Theorien hingewiesen und hervorgehoben, daß zur Aufstellung einer befriedigenden Theorie nicht nur die chemischen, sondern auch physikalische Eigenschaften etc. berücksichtigt werden müßten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1368—74. Dez. 1909. Urbana, Ill.)

ALEXANDER.

A. Smits, *Allotropie und inneres Gleichgewicht*. In eingehender Betrachtung eines unarbitmolekularen Systems sucht Vf. darzutun, daß die wenig glücklich gewählte Bezeichnung *dynamische Allotropie* nichts Besonderes bedeutet, weil bei jeder Form von Allotropie in der homogenen Phase innere Gleichgewichte auftreten, so daß die Erscheinung der heterogenen Allotropie stets die der homogenen Allotropie mit sich bringt. Das Gegenteil braucht nicht immer der Fall zu sein. Daraus folgt dann auch, daß in einem System mindestens so viel Molekülarten erwartet werden können, als feste Phasen abgesondert werden. (Chemisch Weekblad 7. 79 bis 83. 22/1. [12/1.] Amsterdam. Chem. Lab. d. Univ.)

LEIMBACH.

Max Trautz, *Nachschrift zu meiner Abhandlung: „Der Temperaturkoeffizient chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten IV.“* (Vgl. S. 398.) Die Einwände SACKURS (S. 78) gegen die Abhandlung des Vfs.: „Beitrag zur chemischen Kinetik“ (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 692; C. 1909. II. 1187) sind, soweit sie richtig sind, schon bekannt, zum anderen Teil aber unrichtig. (Ztschr. f. physik. Ch. 68. 637—38. 24/12. [23/11.] 1909. Freiburg i. B. Physikal.-chem. Inst. der Univ.)

LEIMBACH.

Hans Euler und Beth af Ugglas, *Hydrolyse und Reaktionsgeschwindigkeit in wässrig-alkoholischen Lösungen*. (Ztschr. f. physik. Ch. 68. 498—510. — C. 1909. II. 1187.)

LEIMBACH.

Karl Drucker, *Grundlagen einer allgemeinen Zustandsgleichung*. Die rein theoretische, von experimentellen Befunden RAMSAYS, STEELES u. YOUNGS unterstützte Unters. führt zu dem Schluß, daß sich Gase und Fl. unter beliebigen Bedingungen von Druck und Temp. als Gemisch von miteinander im Gleichgewicht stehenden polymeren Stoffen auffassen lassen, von denen jeder sich wie ein ideales Gas verhält. Alle chemisch-mechanischen Eigenschaften lassen sich auf dieser Grundlage darstellen, ohne daß die Grundannahmen der molekularkinetischen Isomerie hinzugezogen zu werden brauchen. Für *Flüssigkeiten* ergibt sich noch der wichtige Satz, daß sie als verd. Lsgg. niederer Komplexe in einer großen M. hochkomplexer, reaktionsträger Substanz aufzufassen sind. (Ztschr. f. physik. Ch. 68. 616—36. 24/12. [Aug.] 1909. Leipzig. Physik.-chem. Inst.)

LEIMBACH.

A. Gorbow, *Über invariante Systeme und über Gesetzmäßigkeit in der Zusammensetzung einiger Eutektika*. GUTHRIE, der Entdecker der Kryohydrate, war anfänglich der Ansicht, daß die Zus. dieser eutektischen Gemische durch einfache chemische Formeln ausdrückbar wäre. Nachdem aber die Heterogenität der Kryohydrate und anderer Eutektika nachgewiesen wurde, hatte man auch die Annahme der Rationalität der Zus. dieser Gebilde fallen lassen. Nach Meinung des Vfs. mit Unrecht. Denn aus den thermodynamischen Betrachtungen von GIBBS, LE CHATELIER u. DUHEM folgt, daß die verschiedenen Arten der Phasengleichgewichte heterogener Systeme keineswegs durch die Komponentenzahl dieser Systeme, sondern einzig u. allein durch deren Freiheitsgrade bestimmt werden. So werden die Phasengleichgewichte aller bivarianten Systeme durch dieselben Gruppengesetze geregelt. Da-

gegen andere Gesetze bestimmen die Phasengleichgewichte univarianter Systeme. Demnach müssen auch alle nonvarianten Systeme denselben für sie charakteristischen Gesetzen unterworfen sein. Bekanntlich wird die Zus. nonvarianten Systeme durch einfache chemische Formeln ausgedrückt. Dasselbe Gesetz muß also für nonvariante Gebilde binärer und ternärer Systeme gelten. — Zu diesem Schlusse gelangt man ebenfalls auf Grund anderer Überlegungen, über die man im Original selbst nachlese.

Zur Prüfung der Richtigkeit obiger Schlußfolgerungen hatte Vf. die in der Literatur vorhandenen Daten über die Zus. der Eutektika für etwa 170 dieser Gebilde einer Neuberechnung unterworfen. Folgende Tabelle gibt einen kurzen Auszug jener Berechnungen für nur 28 Eutektika:

Stöchiometrische Zus. der Eutektika	Beobachteter Gehalt in	Theoretischer Gehalt in
S_8P_{18}	Gew.-% S 22,80	22,81 %
Zn_5Cd_{11}	„ Zn 17,60	17,46 „
Tl_5Sn_{11}	„ Tl 43,81	43,79 „
Pb_5Bi_{11}	„ Bi 55,00	55,11 „
Bi_5Cd_{11}	„ Bi 60,00	60,22 „
$AlZn_3$	„ Zn 95,10	95,05 „
$SbPb_4$	„ Pb 87,00	87,32 „
$NaNO_3 \cdot KNO_3$	„ $NaNO_3$ 45,50	45,38 „
$6KNO_3 \cdot Sr(NO_3)_2$	„ $Sr(NO_3)_2$ 25,73	25,86 „
$AlMg_8$	At.-% Al 27,81	27,27 „
$2PbSO_4 \cdot 3PbO$	Gew.-% PbO 53,00	52,88 „
$SO_2 \cdot 10H_2O$	„ H_2O 69,06	69,25 „
$MgBr_2 \cdot 12C_6H_7NO_2$	„ $C_6H_7NO_2$ 85,55	85,30 „
$2AlBr_3 \cdot C_6H_4ClNO_2$	„ Br 70,08	69,37 „
NaK_2	At.-% Na 33,36	33,3 „
Cd_5Sn_{11}	„ Cd 31,20	31,25 „
Bi_5Sn_{11}	Gew.-% Sn 44,00	44,03 „
Cd_5Tl_{22}	„ Cd 18,30	18,37 „
$ZnSn_5$	„ Zn 10,00	9,90 „
Al_3Fe	„ Fe 20,00	20,48 „
P_8S_{17}	„ S 68,90	68,73 „
$5KNO_3 \cdot Ca(NO_3)_2$	„ $Ca(NO_3)_2$ 25,36	24,51 „
$6KNO_3 \cdot Ba(NO_3)_2$	„ $Ba(NO_3)_2$ 29,73	30,11 „
$4Sb_2S_3 \cdot 6Ag_2S$	„ Ag_2S 52,70	52,48 „
$3SiO_2 \cdot 4CaO$	„ CaO 55,00	55,37 „
$7HJ \cdot 24H_2O$	„ H_2O 33,00	32,57 „
$2AlBr_3 \cdot C_6H_4ClNO_2$	„ Br 69,63	69,37 „
$2AlBr_3 \cdot C_6H_4BrNO_2$	„ Br 64,86	65,18 „

Ähnliche Ergebnisse sind auch für die übrigen 140 Eutektika erzielt worden. Auf Grund derselben schließt Vf., daß die Zusammensetzung der meisten Eutektika (innerhalb der Beobachtungsfehler) durch einfache chemische Formeln ausdrückbar ist, und daß sie sowohl durch das Gesetz der konstanten, wie auch der vielfachen rationalen Verhältnisse geregelt wird.

Berücksichtigt man weiter, daß Eutektika von Systemen, die dem äußeren Einfluß von Druck und Temp. unterworfen sind, aus ebensoviele festen Phasen bestehen, aus wie vielen unabhängigen veränderlichen Komponenten das System selbst aufgebaut ist, so läßt sich zeigen, daß in vielen Fällen eine der unabhängig veränderlichen Komponenten in gleichen Mengen in den beiden ko-existenten Phasen des Eutektikums auftritt. So wird z. B. das Eutektikum

P_8S_{17} durch die beiden festen Phasen P_4S_{10} und P_4S_7 gebildet, von denen jede P_4 , also eine Phosphormolekel, enthält. Ebenso besteht das Eutektikum $7HJ \cdot 24H_2O$ aus den festen Phasen $[HJ \cdot 4H_2O]$ und $[HJ \cdot 3H_2O]$, u. zwar in solchem Verhältnis, $3[HJ \cdot 4H_2O]$ und $4[HJ \cdot 3H_2O]$, daß jede der koexistierenden Phasen dieselbe Molekelzahl W . $[12H_2O]$ enthält. Das Zutreffen dieser Gesetzmäßigkeit der Verteilung findet Vf. bei etwa 80 von ihm berechneten eutektischen Gemischen. Also die Zus. der Eutektika ist nicht nur durch einfache stöchiometrische Formeln ausdrückbar. Diese zwei- und dreigliederigen Formeln sind noch derart konstruiert, daß die eine der unabhängig veränderlichen Komponenten des Systems in gleichen Mengen in ihnen auftritt. Bezeichnet man mit A u. B zwei unabhängig veränderliche Komponenten eines Systems die miteinander unzers. schm. Verbb., $(A + xB)$ u. $(B + yA)$, bilden, so wird die Zus. des Eutektikums zwischen A u. $(A + xB)$ durch die Formel $(2A + xB)$, und diejenige zwischen $(A + xB)$ und $(A + yB)$ durch die Formel $[(x + y)A + 2xyB]$ ausgedrückt. Auf diese Art und Weise verteilt sich auf die beiden Phasen des Eutektikums die basische Komponente des Systems, also im Falle von Krystallhydraten das W . und im Falle von Metalllegierungen das positivere Metall. Besteht aber keine Gleichheit der Verteilung, dann stehen die Mengen der basischen Komponente, die in beiden Phasen des Eutektikums auftreten, in einem einfachen vielfachen Verhältnis zueinander. Die Gleichheit der Verteilung überwiegt in den meisten Fällen, und sie stellt, nach Meinung des Vfs., den typischen Fall der normalen Lsg. dar.

Bis jetzt wurde kein besonderes Gewicht auf die Zus. der Eutektika gelegt, sie wurde nur angenähert, dazu meistens auf indirektem Wege ermittelt. Deshalb sind auch die betreffenden Angaben mit großen Beobachtungsfehlern behaftet und gestatten keine strenge Prüfung der vom Vf. postulierten Gesetzmäßigkeiten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 1241—1300. 24/11. 1909. Petersburg. Nikolauer Ingenieur-Akademie.)

V. ZAWIDZKI.

John Wade und Richard William Merriman, *Die Korrektur des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten wegen des Luftauftriebs*. Bei Bestst. von DD . von Fl . bis zur fünften Dezimale dürfen Änderungen der D . der Luft nicht mehr vernachlässigt werden. Daher kann die gewöhnliche Formel zur *Korrektur wegen des Luftauftriebs*: $S^t = (w/W) \times (1 + 0,0012/\rho - 0,0012)$ (w = scheinbares Gewicht der Fl ., W = scheinbares Gewicht des W ., ρ = wahre D . der Fl . bei $t^\circ = D^t$.) in solchen Fällen allgemein nicht angewendet werden, da die in ihr stehende Zahl 0,0012 nur ein mittlerer Wert der D . der Luft ist. Ersetzt man nun in dieser Formel ρ durch $D = w/W$ und 0,0012 durch σ = dem einer Tabelle zu entnehmenden Gewicht von 1 ccm Luft unter den herrschenden atmosphärischen Bedingungen, so findet man $S^t = D(1 + \sigma/D - \sigma) = D + \sigma(1 - D)$, eine Formel, die unter der Voraussetzung, daß Pyknometer, Fl . u. W . unter gleichen atmosphärischen Verhältnissen gewogen werden, für alle Werte σ richtige Resultate liefert. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so muß die Korrektur nach:

$$S^t = \frac{w[1 + \sigma(1/D - 1/B)]}{W[1 + \sigma'(1 - 1/B)]} = D \frac{1 + \sigma(1/D - 1/B)}{1 + \sigma'(1 - 1/B)}$$

ausgeführt werden, wobei B die D . der Gewichte, σ und σ' die D . der Luft bei der Wägung der Fl . und des W . bedeutet. Die für die Anwendung dieser Formel zu machenden Voraussetzungen liegen innerhalb der Grenzen der angestrebten Genauigkeit, wenn Änderungen des scheinbaren Gewichtes des Pyknometers eliminiert sind. Um für größere Versuchsreihen das Verf. einfacher zu gestalten, entwirft man eine Kurve zwischen dem wahren Wasserinhalt des Pyknometers und der

Temp. und setzt $W[1 + \sigma'(1-1/B)] = W'$ (korr. Gewicht des W. bei t^0) und $w/W' = D'$ (aus dem korr. Gewicht berechnete D.); man erhält dann $S^t = D' + \sigma - \sigma D'/B$, wobei man sich für die Werte $\sigma D'/B$ eine Tabelle berechnet. Eine weitere Vereinfachung ist damit gegeben, daß man bei $\sigma - \sigma' < 0,00005$ die Glieder σ/B und σ'/B in der nicht vereinfachten Formel vernachlässigen kann, was zu $S^t = D(1 + \sigma/D)/(1 + \sigma')$ führt. Korrigiert man dann den Wasserinhalt des Pyknometers auf Luftverdrängung bei $\sigma' = 0,00120$ und drückt die Abhängigkeit dieses Wertes von der Temp. durch eine Kurve aus, so kann man $W(1 + \sigma) = W''$ (korr. Gewicht des W. bei t^0) u. $w/W'' = D''$ (entsprechende scheinbare D.) setzen, wobei man $S^t = D''(1 + \sigma/D'') = D'' + \sigma$ erhält. (Journ. Chem. Soc. London 95. 2174—81. Dez. 1909. London. GUYS Hospital. Chem. Lab.) FRANZ.

Ludwig Protz, *Abhängigkeit der kubischen Kompressibilität von der Temperatur von Kalium und Natrium*. Die kubische Kompressibilität eines Stoffes besitzt theoretische Bedeutung, da man mit ihrer und des Ausdehnungskoeffizienten Hilfe die Differenz der spezifischen Wärmen $c_p - c_v$ berechnen kann. Der Vf. hat deshalb diesbezügliche Verss. für *Kalium* und *Natrium* ausgeführt, weil der Torsionsmodul dieser Elemente eine starke Temperaturabhängigkeit besitzt, und daher Ähnliches auch für die Kompressibilität zu erwarten war. Die Methode war der von RÖNTGEN und SCHNEIDER benutzten nachgebildet. (Ann. der Physik [3] 29. 168.) Einzelheiten sind durch eine Abbildung erläutert. Zunächst wurden die Kompressibilitäten einiger Fll., nämlich von *Wasser*, *Petroleum*, *Benzol* und *Tetrachlorkohlenstoff* untersucht, u. zwar von den beiden ersten Fll. bei verschiedenen Temp. bis 100°. Dann wurden die endgültigen Verss. mit Natrium und Kalium ausgeführt. Während bei Petroleum, Natrium und Kalium die kubischen Kompressibilitäten nahezu linear mit steigender Temp. zunehmen, durchläuft die Kompressibilität des Wassers bei 60° ein Minimum. Parallel mit dem Anwachsen der Kompressibilität steigt die Differenz der spezifischen Wärmen $c_p - c_v$, daher wird c_v ziemlich unabhängig von der Temp., wie es die Theorie von RICHARZ verlangt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 156; C. 1908. II. 476.) Die Abweichungen dieser beiden Metalle vom Gesetz von DULONG und PETIT sind möglicherweise auf den Einfluß der freien Elektronen zurückzuführen. (Ann. der Physik [4] 31. 127—48. 30/12. [5/11.] 1909. Marburg. Phys. Inst. der Univ.) SACKUR.

R. Reiger, *Über die Ausbreitung scherender Deformationen in Flüssigkeiten*. Eine ideale Fl. besitzt ihrer Definition nach keine Gestaltselastizität. Die natürlichen Fll. weichen jedoch von den Forderungen dieser Definition mehr oder weniger ab. Zur Erklärung führt die sogenannte klassische Theorie eine Kraft ein, die dem Geschwindigkeitsgefälle proportional ist (innere Reibung). Eine andere, hauptsächlich von MAXWELL vertretene Anschauung betrachtet die Fl. als ein elastisches Medium, das einer Relaxation unterworfen ist. Man kann zwischen diesen beiden Theorien entscheiden, indem man die Ausbreitung scherender Deformationen in Fll. untersucht. Zu diesem Zwecke wurde in der Oberfläche der Fl. eine Platte in Schwingungen versetzt und die Beeinflussung einer zweiten Platte, die im Inneren der Fl. der ersten gegenübergestellt war, bestimmt. Auf die Einzelheiten der Versuchsanordnung kann nicht näher eingegangen werden. Es ergab sich, daß für Olivenöl und W. die scherenden Deformationen sich nach den Gesetzen der klassischen Theorie der inneren Reibung ausbreiten. Die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Versuchsanordnungen eignen sich daher zur *Best. des Reibungskoeffizienten*. Die Relaxationstheorie kann nur für sehr zähflüssige

Substanzen Bedeutung gewinnen. (Ann. der Physik [4] 31. 51—92. 30/12. [4/11.] 1909. Erlangen. Phys. Inst.) SACKUR.

H. W. Woudstra, *Die Wirkung von Elektrolyten auf Kolloidlösungen*. Es wird das in der Literatur vorhandene experimentelle Material über den Gegenstand zusammengestellt und besprochen. (Chemisch Weekblad 6. 559—83. 31/7. 1909.)

LEIMBACH.

A. Becker, *Zur Kenntnis der Elektrizitätsträger in Gasen: Über die Träger der Quecksilberfallelektrizität*. LENARD und LANGEVIN haben nachgewiesen, daß die Elektrizitätsträger in Gasen sehr verschiedene Geschwindigkeit besitzen können. Zur Unters. dieser Frage benutzt der Vf. die von ihm bereits früher studierte Quecksilberfallelektrizität, weil in dieser unipolare Leitung stattfindet (Ann. der Physik [4] 29. 909; C. 1909. II. 955). Die zu untersuchenden Gase, meist *Wasserstoff* u. *Kohlendioxyd*, traten in den früher beschriebenen App., in dem sie leitend gemacht wurden, u. dann entweder direkt oder nach Passieren bestimmter Metallröhren in einen Zylinderkondensator, der mit geeigneten Meßapp. verbunden war. In diesem Kondensator eigener Konstruktion (Ztschr. f. Instrumentenkunde 29. 258) wurde die Beweglichkeit der Elektrizitätsträger bestimmt. Es ergab sich, daß gleichzeitig Träger verschiedener Beweglichkeit vorhanden sein müssen, deren Größe einer zeitlichen Variation unterliegt. Die schnellsten der beobachteten Träger besitzen lineare Dimensionen, die ein Vielfaches der Dimension einer Molekel darstellen, und zwar für Wasserstoff das 18-fache, für Kohlendioxyd das 9-fache, falls man zur Berechnung das STOKESSCHE Gesetz zugrunde legt. Da aber die Träger wahrscheinlich unterhalb der Gültigkeitsgrenze dieses Gesetzes liegen, so lassen sich keine exakten quantitativen Angaben über die Größe der die Ionen bildenden Molekularkomplexe machen. (Ann. der Physik [4] 31. 98—126. 30/12. [10/11.] 1909. Heidelberg. Radiologisches Inst. der Univ.) SACKUR.

G. Guglielmo, *Über die Anwendung des elektrostatischen Wasserkollektors von Lord Kelvin und die äußere Potentialdifferenz zwischen einem Metall und einer Lösung eines seiner Salze*. Der Vf. beschreibt seine komplizierte Versuchsanordnung, die nur bei größter Vorsicht brauchbare Resultate gibt, eingehend, und mißt die Potentialdifferenzen zwischen *Zink* und *Zinksalzlösungen*, *Kupfer* und *Kupfersalzlösungen* in der Luft. Während Amalgamierung die in der Lsg. gemessenen Potentialdifferenzen in diesem Falle kaum ändert, erhält man in der Luft nach der Amalgamation ganz andere Werte. Zwischen der Luft, die die Zn- u. Cu-Elektroden umgibt, u. den die Elektroden benetzenden Lsgg. besteht nur eine kleine Potentialdifferenz. Zwischen amalgamiertem Zn und elektrolytischem Cu erhält der Vf. eine Potentialdifferenz von 0,94 Volt. — Weitere Versuchsanordnungen und Messungen müssen im Original eingesehen werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 350—58. 7/11.* 1909.) W. A. ROTH-Greifswald.

Ernst Cohen und H. R. Krnyt, *Zur Thermodynamik der Normalelemente*. Vierte Mitteilung. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 60. 706; C. 1908. I. 91.) Die neue Berechnung der chemischen *Energie des Westonelements* durch HULETT (Transactions Americ. electrochem. Soc. 15. 435) kann nicht ohne Kritik hingenommen werden, weil HULETT zur Berechnung von $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{18^\circ}$ die Temperaturformel von WOLFF (Bull. of the Bureau of Standards 5. 309) benutzt, welche abgeleitet ist von Messungen am Westonelement mit 12,5%ig. Amalgam zwischen 0 und 40°. Das muß aber zu Unstimmigkeiten führen, weil das 12,5%ig. Amalgam zwischen 0 und 14° kein Zweiphasensystem bildet wie zwischen 15 und 40°. Die verschiedenen

für Weston-elemente aufgestellten Temperaturformeln könnten nicht so sehr divergieren, wenn das BIJLSche Diagramm für die Abhängigkeit der Zus. des Amalgams von der Temp. mehr Beachtung gefunden hätte. Eine zwischen -4 und $+40^{\circ}$ streng gültige Temperaturformel kann gegeben werden, wenn man an Stelle der bisher gebrauchten Cadmiumamalgame in den Cd-Normalelementen ein Amalgam von 8 Gew.-Proz. (13,4 Atomproz.) benutzt. (Chemisch Weekblad 7. 69—78. 22/1. 1910. [Dez. 1909.] Utrecht. VAN'T HOFF Lab.) LEIMBACH.

E. H. Riesenfeld und B. Reinhold, *Die Überführungszahl der Salzsäure*. Schon früher (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 672; C. 1909. II. 496) ist gefolgert worden, daß das Ansteigen der Überführungszahl mit steigender Konzentration bei allen Elektrolyten mit schneller wanderndem Anion und das Sinken derselben bei allen Elektrolyten mit schneller wanderndem Kation auf einer Änderung der Hydratation der Ionen beruht. Zugleich ist damit aber auch die Frage entschieden, warum bei einigen Elektrolyten eine auffallende Differenz zwischen der in stark verd. Lsgg. experimentell bestimmten und der aus Leitfähigkeitsmessungen für unendliche Verdünnung berechneten Überführungszahl besteht. Es rührt das daher, daß bei Elektrolyten mit großer „Überführungszahl des W.“ (i. c.) noch in verd. Lsgg. eine merkliche Änderung der Überführungszahl mit der Konzentration stattfindet. Da sich nun aus dieser Änderung die Größe der Hydratation der einzelnen Ionen berechnen läßt, so gewinnt die Kenntnis der Überführungszahl für verschiedene Konzentrationen des gleichen Elektrolyten eine neue Bedeutung.

Die neuen Messungen wurden an Salzsäure vorgenommen, weil sie sich genau analysieren läßt, dann aber auch weil gerade ihre Überführungszahl in hochverd. Lsgg. von den für unendliche Verdünnung berechneten Werten noch merklich abweicht. Den früheren Bestst. der Überführungszahl nach der HITTORFSchen Methode haftet der Fehler einer oft unzuweckmäßigen Dimensionierung des Überführungsass. an. Eine eingehende Betrachtung der Verhältnisse ergibt, daß sich bei Überführungsvs. mit verschiedenen konz. Lsgg. ein und desselben Elektrolyten die Durchmesser der zu verwendenden Gefäße umgekehrt verhalten müssen wie die dritten Wurzeln aus den Normalitäten; die Stromstärke sowohl wie die Zeitdauer hat für alle Konzentrationen den gleichen Wert und wird also durch einen einzigen, unter den günstigsten Bedingungen verlaufenden Vs. für den betreffenden Elektrolyten festgelegt.

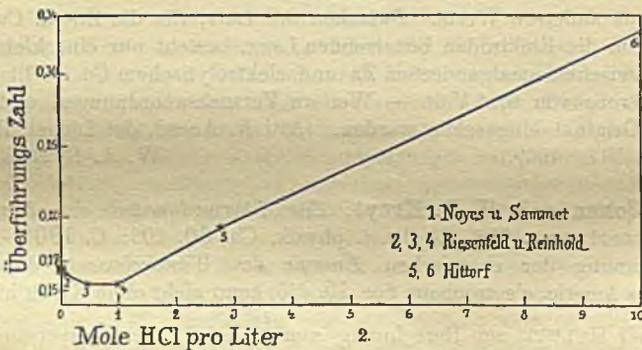


Fig. 21.

Auf Grund dieser Berechnungen und der bei einer Anzahl von Überführungsvs. mit verschiedenen App. gewonnenen Erfahrungen wurde ein neuer am meisten

an den von BEIN (Ztschr. f. physik. Ch. 27. 1; C. 98. II. 845) erinnernder App. konstruiert. Er besteht aus 4 einzeln zu entleerenden, untereinander mit gleich weiten Kautschukschläuchen verbundenen Glasteilen. Die beiden Mittelstücke sind geradlinig und horizontal angeordnet, die Elektrodengefäße besitzen mehrfache Windungen, um eine Bewegung der Fl. zu verhindern, welche sonst infolge von Temperatur- und Konzentrationsänderungen leicht eintreten könnte. Für die Überführungszahl des Anions der Salzsäure wurde bei 18° für die Normalitäten 0,977, 0,452, 0,104 als entsprechende Mittelwerte gefunden: 0,155, 0,155, 0,161. Diese Werte sind mit denen von NOYES und SAMMET (Ztschr. f. physik. Ch. 43. 49; C. 1903. I. 912) und HITTORF in nebenstehende Kurventafel eingetragen (Fig. 21). Wegen der ungenauen Bestimmbarkeit in sehr verd. Lsgg. läßt sich der Wert der Überführungszahl für unendliche Verdünnung nur in den Grenzen 0,168—0,172 einschließen. Aus den Ionenbeweglichkeiten folgt in guter Übereinstimmung hiermit der Wert 0,172. (Ztschr. f. physik. Ch. 68. 440—58. 14/12. [5/8.] 1909. Freiburg i. B. Chem. Lab. [Phys. Abt.] der Univ.) LEIMBACH.

E. H. Riesenfeld und B. Reinhold, *Bestimmung von Überführungszahlen aus elektromotorischen Kräften in Lösungsmitteln, welche mit Wasser nur beschränkt mischbar sind.* Eine Berechnung zeigt, daß Konzentrationsketten, die aus zwei miteinander nicht mischbaren Lösungsmitteln aufgebaut sind, den gleichen Wert der EMK. geben, wenn einmal die Konzentration im zweiten Lösungsmittel klein gemacht wird, und zweitens, wenn die beiden Lösungsmittel von vornherein ins Verteilungsgleichgewicht gebracht sind. Ketten letzterer Art wurden mit *Chlorkalium* und *Bromkalium* als Elektrolyt und *Phenol* als mit W. nicht mischbarem Lösungsmittel in besonders konstruierten App. gemessen u. die Überführungszahl dieser Salze mit Phenol aus der EMK. berechnet. Beide Salze haben die gleiche Überführungszahl 0,439, bezogen auf das Anion. Die Abweichungen von dem früher gemessenen Werte (0,196) rühren daher, daß bei den früheren Messungen die Lsgg. nicht ins Verteilungsgleichgewicht gebracht wurden. Die Best. der Überführungszahl von KCl in Phenol nach der HITTORFschen Methode lieferte den Wert 0,475, dem aber infolge der größeren Fehlerquellen nicht der gleiche Genauigkeitsgrad wie dem aus der EMK. berechneten Werte zukommt. Die Abweichungen der Überführungszahlen in Phenol von denen in wss. Lsgg. liegen bei allen untersuchten Salzen *Kaliumchlorid*, *Kaliumbromid*, *Lithiumchlorid* nach derselben Seite. Die relative Beweglichkeit des Anions in bezug auf die des Kations ist also bei KCl, KBr, LiCl, KJ in Phenol geringer als in W. (Ztschr. f. physik. Ch. 68. 459—70. 14/12. [29/9.] 1909. Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab. [Phil. Abt.]) LEIMBACH.

E. Hupka, *Beitrag zur Kenntnis der trägen Masse bewegter Elektronen.* Die M. eines Elektrons ist bekanntlich von seiner Geschwindigkeit abhängig. Für diese Abhängigkeit existieren 2 Theorien, nämlich von ABRAHAM u. von LORENTZ-EINSTEIN; die letztere steht mit dem Relativitätsprinzip im Einklang. Eine Entscheidung zwischen beiden Theorien kann durch Messung der magnetischen Ablenkung von Elektronen mit großer Geschwindigkeit erfolgen; denn ein Strahl von bestimmtem, großem Entladungspotential besitzt nach der Kugeltheorie (ABRAHAM) eine größere Ablenkung als nach der Relativitätstheorie. Der Unterschied verschwindet für sehr große und sehr kleine Potentiale. Die Vers. des Vfs. beruhen auf folgendem Prinzip: Ein Elektronenstrom wird lichtelektrisch ausgelöst u. dann durch hohe Spannungen auf erhebliche Geschwindigkeit gebracht. Der lichtelektrische Strom ging von einer mit der Quarzlampe beleuchteten Kupferkathode in einem sehr guten Vakuum durch die als Diaphragma dienende Anode hindurch und entwarf ein Bild auf einem Phosphoreszenzschirm, das durch einen Elektro-

magneten abgelenkt wurde. Es wurde mit Spannungen bis 90000 Volt gearbeitet, die den Elektronen eine Geschwindigkeit erteilten, die größer als die halbe Lichtgeschwindigkeit ist. Die Ergebnisse sprechen zugunsten der LORENTZ-EINSTEIN'schen Theorie, doch ist das Beobachtungsmaterial noch nicht ausreichend, die Frage nach der Gültigkeit der Relativitätstheorie definitiv zu beantworten. (Ann. der Physik [4] **31.** 169—204. 30/12. [3/11.] 1909. Berlin. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

Dm. Dobrosserdow, *Über dielektrische Eigenschaften der Metalle.* Vf. zeigt an der Hand der in der Literatur vorhandenen Messungen der DE. (k) und der Brechungsexponenten (n) der *Metalloide*, daß für dieselben die MAXWELLSche Beziehung $k = n^2$ annähernd zutrifft. Weiter weist er darauf hin, daß die DE. der Metalloide in den Horizontalreihen des periodischen Systemes der Elemente mit der Wertigkeit derselben, u. in den Vertikalreihen mit deren At.-Gew. stetig zunimmt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41.** 1164—71. 24/11. 1909. Kasan. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

Wilhelm Finke, *Magnetische Messungen an Platinmetallen und monoklinen Krystallen, insbesondere der Eisen-, Kobalt- und Nickelsalze.* Während die optischen und dielektrischen Eigenschaften der monoklinen Krystalle bereits mehrfach untersucht worden sind, fehlen Verss. über die magnetischen Eigenschaften u. die Lage der magnetischen Achsen. Der Vf. bestimmt die magnetische Suszeptibilität der Metalle *Platin, Iridium, Palladium* und *Rhodium*, ferner der *Sulfate* von *Nickel, Eisen, Kobalt*, der *Ammoniumdoppelsulfate dieser Metalle*, des *Kobaltkaliumsulfats*, des *Kobaltkupfersulfats*, von *Augit, Hornblende, Epidot, Adular* u. *Rohrzucker*. Die Methode war die gleiche, die VOIGT und KINOSHITA benutzt hatten (Ann. der Physik [4] **24.** 492; C. 1907. II. 1046). Bei den Krystallen fanden sich beträchtliche Unterschiede in den Längen der magnetischen Hauptachsen. Zwischen der Lage der magnetischen, optischen und dielektrischen Achsen konnten keine Beziehungen mit Sicherheit entdeckt werden. (Ann. der Physik [4] **31.** 149—68. 30/12. [6/11.] 1909. Göttingen. Inst. für theoretische Physik.) SACKUR.

Martin Knudsen, *Eine Revision der Gleichgewichtsbedingung der Gase. Thermische Molekularströmung.* Zwischen zwei in miteinander verbundenen Gefäßen befindlichen Gasmassen besteht nach der gewöhnlichen Auffassung dann Gleichgewicht, wenn der Druck in beiden Gefäßen gleich ist, selbst wenn Temperaturdifferenzen vorhanden sind. Dies ist jedoch nicht richtig, wenn die Weite der Verbindungsröhre gegen die freie Weglänge der Gasmolekeln klein ist. Dann läßt sich theoretisch die Gleichgewichtsbedingung ableiten: $p_1/p_2 = \sqrt{T_1/T_2}$. Ferner ergibt sich die Folgerung: In 2 auf gleicher Temperatur befindlichen Behältern entsteht ein Druckunterschied, wenn in die weite Verbindungsröhre eine enge eingefügt wird, u. die eine der Übergangsstellen von der weiten zur engen Röhre erwärmt wird. Diese Druckdifferenz läßt sich durch Anbringung mehrerer Übergangsstellen steigern, gerade so wie die EMK. von Thermoelementen, mit denen die Erscheinung Ähnlichkeit besitzt. Wie bei diesen läßt sich durch die geschilderte Anordnung auch eine kontinuierliche Strömung erzeugen. — Die Theorie dieser Erscheinung wird eingehend entwickelt und durch Verss. mit Wasserstoff bei sehr geringem Druck mittels eines MCLEOD'schen Manometers verifiziert. (Ann. der Physik [4] **31.** 205—29. 30/12. [19/11.] 1909. Kopenhagen. Univ.) SACKUR.

Luigi Rolla, *Dampfdrucke bei tiefer Temperatur.* Der Vf. leitet das NERNST'sche Wärmetheorem nochmals ab. Die Formel für die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes wird experimentell mit einem von NERNST angegebenen *Apparat zur Bestimmung sehr kleiner Dampftensionen* nachgeprüft. Vier dünne Metallschachteln mit

elastischem Deckel, wie sie im Aneroidbarometer verwendet werden, stehen miteinander in Verbindung u. kommunizieren nach unten mit einer guten Quecksilberluftpumpe. Der Deckel der obersten Schachtel trägt einen dünnen Messingstab, dessen Verschiebungen sich vergrößert auf eine Kreisskala übertragen. Über den App. ist eine dicht schließende Glasglocke gestülpt, die wie die Metallschachteln evakuiert werden kann und mit den Schachteln durch ein U-Rohr kommuniziert. Die Glasglocke trägt einen rüsselförmigen, unten geschlossenen Ansatz, in den von oben durch eine fest verschließbare Öffnung die zu untersuchende Substanz eingebracht wird. Evakuiert man genügend hoch, so schließt das aus einem beweglichen Reservoir nachsteigende Quecksilber die Kommunikation zwischen Glasglocke und Metallschachteln ab. Das läßt man bei einer Temp. eintreten, wo die zu untersuchende Substanz keinen merklichen Dampfdruck mehr besitzt. Bei höherer Temp. gibt der Ausschlag dann die Differenz zwischen dem Druck in der Glocke u. den Schachteln, d. h. den Dampfdruck der Substanz an. Die Skala wird geeicht, indem man in die evakuierte Glocke etwas Luft hineinläßt, deren Druck mit einem Paraffinmanometer kathetometrisch bestimmt wird. (1° der Skala = 0,00730 mm Hg.)

Der Vf. bestimmt den *Dampfdruck von Eis* zwischen $-48,5$ und -30° , wobei angenommen wird, daß Eis bei -80° keinen merklichen Dampfdruck ausübt. Die Zahlen sind mit den von SCHEEL u. HEUSE (Ann. der Physik [4] 29. 723; C. 1909. II. 576) gefundenen fast identisch. (Differenz $\pm 0,003$ mm.) Ferner wird untersucht *Naphthalin*, das nach der dynamischen Methode auffallende Werte gegeben hatte. Der Nullpunkt der Skala wird bei -20° eingestellt. Die Dampfdrucke sind bei 0° 0,008784 und bei $+15,0^\circ$ 0,03806 mm, in guter Übereinstimmung mit der NERNST'schen Formel (*chemische Konstante des Naphthalins* = 3,566). Ferner werden *Brombenzol* und *Jodbenzol* untersucht. Im Anschluß an die Werte von YOUNG ergeben sich in beiden Fällen Zahlen, welche mit der NERNST'schen Formel sehr gut übereinstimmen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 365—73. 7/11.* 1909. Berlin. Physik. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Lüppo-Cramer, *Über die latenten Eindrücke der strahlenden Energien auf die photographische Platte*. Erweiterung eines auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker gehaltenen Vortrags. (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 103; C. 1909. II. 1972.) Wenn man die Hydrosol der *Silberhaloidsalze* bei Ggw. von kolloidalem Silber mit irgend einem Elektrolyten ausflockt und das ausfallende Gel mit HNO_3 behandelt, erhält man die rot, blau oder violett gefärbten *Photohaloide*, die Bruchteile eines Prozents Ag mehr enthalten als der Formel AgHal entspricht. Man bekommt dieselben Körper auch durch direkte Adsorption von kolloid. Ag an die Gele der normalen Ag-Halogenide. Die Photohaloide sind daher aufzufassen als Adsorptionsverb., in denen das Verhältnis des Silbers zum Halogensilber vergleichbar ist mit der Rolle von Farbstoff und Faser beim Färbeprozess. Identisch mit diesen Photosalzen sind die durch Belichtung von *Brom-* und *Chlorsilber* entstehenden gefärbten Prodd., in denen nach der heute herrschenden Ansicht stöchiometrisch definierte „*Silbersubhaloide*“ vorliegen. Nach Ansicht des Vfs. ist man nicht berechtigt, bei den photographischen Prozessen die B. von Silbersubhaloiden anzunehmen. Er konnte nachweisen, daß die photographischen Erscheinungen sich auch ohne Mitwirkung des Lichts nachahmen lassen, indem man den Silberhaloiden auf synthetischem Wege eine geringe Menge Ag einverleibt. Die Photohaloide, die in Form von homogenen Gelatineemulsionen hergestellt wurden, verhalten sich in allen wichtigen Rkk. wie belichtetes Bromsilber. Auf die nähere Begründung der Theorie der Silberadsorption photographischen Vorgängen wird genauer im Original eingegangen. — Zum chemischen Vorgang bei der Belichtung der photographischen Platte, der Bromabspaltung,

kommt eine physikalische Veränderung der Struktur der Silberhaloide hinzu. Der Vf. konnte die direkt sichtbare physikalische Veränderung der Bromsilbergelatineplatte durch die Einw. von elektrischen Entladungen beobachten. Diese „Zerstäubung“ durch strahlende Energien ist anscheinend stärker bei der Einw. von Röntgen- und Radiumstrahlen, läßt sich aber auch bei den Lichtstrahlen aller Wellenlängen nachweisen. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 2330—32. 26/11. [12/10.] 1909. Frankfurt a. M., Wissenschaftl. Lab. der Dr. C. SCHLEUSSNERschen Akt.-Gesellsch.)

BUGGE.

Benjamin T. Brooks, *Die Einwirkung organischer Peroxyde auf die photographische Platte*. Der Vf. weist nach, daß Benzopersäure, Acetylperoxyd und Benzoylacetylperoxyd auf die photographische Platte einwirken. Ca. 0,1 g der Substanz wurden auf feuchtem Filtrierpapier in eine flache Krystallisierschale gebracht, die man mit einer photographischen Platte bedeckte. Acetylperoxyd rief nach 20 Min., Benzoylacetylperoxyd nach 45 Min. einen deutlichen Eindruck auf der Platte hervor. Bei zu langer Exponierung wurden positive Bilder erhalten. — Manilakopal beeinflußt die Platte ebenso intensiv wie Kolophonium, Caurikopal wirkt stärker, Zanzibar-kopal schwächer ein. Es konnte ferner nachgewiesen werden, daß die Platte durch die Harzsäuren im Manilakopal in Abwesenheit von Terpenen beeinflusst wird. Zur Erklärung der photographischen Wirksamkeit von organischen Substanzen wurde die Autoxydation von Manilakopal studiert, worüber später berichtet werden soll. (The Philippine Journ. of Science Serie A. 4. 451—53. Sept. 1909. Manila. Chem. Lab. Bureau of Science.)

BUGGE.

Max Speter, *Alexander von Humboldt und seine Lichtreduktionsversuche in geschlossenen Gefäßen*. JOHANN FRIEDRICH GMELIN, der für die Existenz des von LAVOISIER bereits gestürzten Phlogistons Beweisgründe zu erbringen suchte, führte zur Stütze seiner Ansichten einen Vers. an: „daß selbst der Lichtstoff nicht ohne alles Gewicht sey, schließt Herr LAVOISIER aus einem Versuche, den er mit Mineralturbith anstellte; er brachte ihn in einem an beiden Enden verschlossenen Glase an das Licht; er wurde schwarz und hatte an Gewicht zugenommen.“ A. VON HUMBOLDT, damals Oberbergrat in Bayreuth, wiederholte mit dem Münzmeister GÖDEKING die Verss. sorgfältig. Sie füllten Glasröhren mit gewogenen Mengen Turbith (gelbem, basischem Mercurisulfat) verschiedener Herkunft, schmolzen die Röhren mit größter Vorsicht zu, setzten sie 6—8 Wochen hindurch der Einw. des Sonnenlichtes aus, bestimmten das Gewicht der Röhren von Woche zu Woche, bemerkten, daß die dem Sonnenlicht am meisten ausgesetzten Teile metallischen Quecksilberglanz zeigten, und fanden endlich, daß keine Spur einer Gewichtszu- oder -abnahme zu beobachten war. — Zu etwa derselben Zeit findet Graf BENJAMIN VON RUMFORD in seiner „Untersuchung über die dem Lichte zugeeigneten chemischen Eigenschaften“ seine früher geäußerte Mutmaßung durch Verss. bestätigt, daß alle Veränderungen, welche die Körper durch den Einfluß des Sonnenlichtes erleiden, keineswegs durch eine chemische Verb. des Lichtstoffes mit diesen Substanzen, sondern durch die hierbei entstehende oder durch die Absorption des Lichtes bewirkte Erhitzung hervorgebracht werden. (Chem.-Ztg. 33. 1353—54. 29/12. 1909. Berlin.)

BLOCH.

Ludwig Stuckert, *Über die Lichtbrechung der Gase und ihre Verwendung zu analytischen Zwecken*. Nach dem Vorschlag von HABER empfiehlt sich die Best. des Brechungsvermögens zur *technischen Analyse von Gasgemischen*. Zur Ausführung dieser Bestst. sind zwei App. brauchbar; nämlich ein Gasrefraktometer mit Gasprisma und ein JAMINSches Interferometer, die beide in der von ZEISZ gelieferten Form ausführlich beschrieben werden. Da aber die in der Literatur vor-

liegenden Angaben über das Brechungsvermögen der technisch wichtigsten Gase voneinander nicht unerheblich abweichen, so erwies sich eine Neubest. dieser Konstanten als erforderlich. Der Vf. hat daher die Brechungsexponenten der Gase, *Kohlendioxyd*, *Schwefeldioxyd*, *Cyan*, *Äthan*, *Äthylen*, *Acetylen*, mit dem JAMINSchen Interferometer vorgenommen, und zwar für die Wellenlängen 0,6708 (rotes Lithiumlicht), 0,5461 (grüne Quecksilberlinie) und 0,4359 (blaue Quecksilberlinie). Der JAMINSche App. wurde in zweierlei Weise benutzt. Entweder wurde die Luft durch das zu untersuchende Gas ersetzt und der bei dieser unstetigen Zustandsänderung eintretende Gangunterschied bestimmt, oder es wurde der Druck des zu untersuchenden Gases allmählich variiert und die den Druckänderungen entsprechende Anzahl Interferenzstreifen gezählt. Beide Methoden lieferten übereinstimmende Werte. Auf die Reinheit der untersuchten Gase wurde die äußerste Sorgfalt verwendet. Die von NATHANSON entwickelte Dispersionsformel wird ungefähr bestätigt, doch ist die Prüfung der Formel gegen kleine Meßfehler außerordentlich empfindlich.

Zwischen den Werten des Vfs. und denen, die LORIA kürzlich erhalten hat (Ann. der Physik [4] 29. 605; C. 1909. I. 1085. 1743), bestehen nicht unerhebliche Abweichungen, und zwar in dem Sinne, als ob die von LORIA benutzten Gase durch eine schwächer brechende Beimengung verunreinigt wären. Es liegt nahe anzunehmen, daß LORIA lufthaltige Gase untersucht hat. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 37—75. 15/1. Karlsruhe. Inst. f. physik. Chem. u. Elektrochem. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Harry C. Jones und W. W. Strong, *Die Absorptionsspektren verschiedener Salze in Lösung und der Einfluß der Temperatur auf solche Spektren*. In Erweiterung einer früher mitgeteilten Abhandlung (Physikal. Ztschr. 10. 499; C. 1909. II. 961) wird an der Hand von Photogrammen eingehend berichtet über die experimentellen Methoden und die Darst. der untersuchten Salze, über die Absorptionsspektren von *Kaliumsalzen* in wss. Lsgg., von *Uranylechlorid* in W., bei Einw. von Calcium- u. Aluminiumchlorid, in Methylalkohol, als wasserfreies Salz, in Methylalkohol u. W., in A., mit CaCl_2 in Methylalkohol, über die Absorptionsspektren von *Uranynitrat* in W., als krystallines Salz, unter dem Einfluß von Verdünnung, in Methylalkohol rein und in Mischung mit W., in A., als wasserfreies Salz, über die Absorptionsspektren von *Uranylbromid*, *-sulfat* und *-acetat* in W., von *Uranylacetat* wasserfrei und in methylalkoh. Lsg., über Phosphorescenz u. Fluorescenz der Uranverbb., über die verschiedenen Uranspektren, über die Absorptionsspektren von *Neodymsalzen* in Glycerin. (Amer. Chem. Journ. 43. 37—90. Jan.) LEIMBACH.

A. Pochettino, *Luminescenzerscheinungen bei einigen organischen Substanzen*. Der Aggregatzustand der Substanzen spielt bei den Luminescenzerscheinungen augenscheinlich eine große Rolle, da nach den Angaben der Lehrbücher eine phosphoreszierende Fl. bisher noch nicht sicher bekannt ist. Doch sind die Angaben nicht richtig; indessen ist das Nachleuchten im festen Zustande fast stets stärker als in fl. Der Vf. untersucht das Aufleuchten organischer Substanzen in Kathoden- und Anodenröhren und gibt seine Beobachtungen ganz ausführlich wieder. Fl. *Anthracen*, das fast bis auf den F. abgekühlt ist, fluoresciert grün, dasselbe tut *Reten* mit violettem Schein. In beiden Fällen ist der Fluorescenztön ein anderer als im festen Zustande. *Anthranilsäure* besitzt im festen Zustande keinerlei kathodische Luminescenz, diese tritt sofort auf, wenn das Schmelzen beginnt. Fl. und Dampf luminescieren blau. Bei *Rhodamin* hört das Leuchten umgekehrt auf, sobald das Schmelzen einsetzt. α - u. β -*Naphthylamin* leuchten auch im fl. Zustande, α -*Naphthol* verliert das Luminescenzvermögen beim Schmelzen fast vollständig.

Phthalimid leuchtet fl. stärker und in anderen Tönen als fest etc. Die Beobachtungen aus der Anthracengruppe lassen sich nicht kurz wiedergeben.

In den meisten Fällen wechselt die Lumineszenzfarbe beim F. plötzlich und deutlich. Daß die Ursache der andere Aggregatzustand, nicht eine chemische Veränderung durch die Strahlen ist, geht aus der Reproduzierbarkeit der Erscheinung hervor. Die Dämpfe luminescieren fast stets.

Für eine Reihe von Substanzen werden die für verschieden hohe Vakua charakteristischen *Leuchtfarben* zusammengestellt, ebenso die Farben, die im Kathodenstrahlvakuum bei längerer Exposition (bis zum Schmelzen) auftreten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 358—65. 7/11.* 1909.) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Beckmann und **P. Waentig**, *Photometrische Messungen an der gefärbten Bunsenflamme*. Es wird ein neuer Zentrifugalzerstäuber beschrieben u. abgebildet, der konstante u. sicher reproduzierbare gefärbte Flammen lieferte. Die Rotationsgeschwindigkeit des Zerstäubers, die Zufuhr der Salzlg. u. die Gaszufuhr sind unabhängig voneinander, lassen sich leicht reproduzieren u. variieren. Die angesogene Luftmenge wird durch die Gaszufuhr bestimmt. Als Flamme wird eine Leuchtgasflamme von größter Gleichmäßigkeit benutzt. Elektrische Entladungen, wie sie in SIEMENSschen Ozonröhren stattfinden, erlaubten, den Salzstaub der Flamme zu sammeln u. quantitativ zu bestimmen.

Unters. der Dämpfe von *Natriumnitrat, -sulfat, -chlorat, -oxalat, -formiat, -acetat, -bromid, -chlorid, Rubidiumnitrat, -acetat, -chlorid, Lithiumchlorid, -acetat, -nitrat, Cäsiumsulfat u. -chlorid* mittels des KÖNIG-MARTENS-GRÜNBAUMSchen Photometers beweisen den Einfluß des Anions auf die Intensität gefärbter Salzflammen. Die Intensitäten jeder Salzreihe nehmen in der angegebenen Reihenfolge bemerkbar ab. Auch bei höheren Konzentrationen bleibt dieselbe Reihenfolge bestehen. Bei Li- und Co-Salzen ändert ein Wechsel des Anions auch die Nuance der Flammenfärbung, die verschiedenen Linien des Spektrums werden ungleich beeinflusst. Bei den Alkalien zeichnen sich vielfach die Flammen sauerstoffreicher SS. durch größere Intensität aus, während in die Flamme eingeführtes Wasserstoffsperoxyd keine bemerkenswerte Steigerung der Intensität hervorruft. Von Salzen alkalischer Erdmetalle wurden untersucht: *Calciumchlorid, -acetat, -nitrat, Strontiumformiat, -nitrat, -bromid, -chlorid, -acetat, Bariumacetat, -chlorid, -bromid* und gefunden, daß beim Ca die Halogenverb. die Salze stark sauerstoffhaltiger SS. an Intensität übertreffen, beim Ba aber umgekehrt.

Fremdsalze, welcher Art sie auch sein mögen, vermindern im allgemeinen die Intensität der Flammenfärbung. Untersucht wurde der Einfluß von *Magnesiumchlorid, -nitrat, -sulfat, -acetat* auf Lsgg. von NaCl u. Na₂SO₄, von *Ammoniumchlorid, -sulfat, -acetat, -nitrat* auf NaCl-Lsg., von NH₄Cl u. MgCl₂ auf NaNO₃- und auf NaCl-Lsg., ferner der Einfluß von *Chloriden des Ammoniums, Lithiums, Kaliums, Calciums, Magnesiums, Aluminiums, Eisens (Ferri-), Kobalts (2-wertig), Mangans (Mangan), Nickels, Strontiums, Bariums, Thoriums* auf NaCl-Lsg. Bei der Erniedrigung der Flammenintensität wirken sowohl Kation wie Anion mit. Die Erniedrigung wächst mit der Menge des zugesetzten Salzes, anscheinend aber auch mit der Größe des Äquivalent-, bzw. Atomgewichts des Kations. Der Sauerstoffgehalt des Anions wirkt bei Na dem erniedrigenden Einfluß eines fremden Kations entgegen, während bei Ca das Umgekehrte der Fall ist. Die D. der Lsg. kommt insofern in Betracht, als innerhalb eines beträchtlichen Konzentrationsintervalles, bei Lsgg. eines Salzes, Konzentration und verstäubte Lsg. proportional bleiben. Bei Salzgemischen, besonders in konzentrierten Lsgg. zeigte sich eine relative Verminderung der zerstäubten Menge. Auch wurde das Verhältnis der Salzmengen in der Flamme gegenüber dem der Lsg. nicht unerheblich verschoben.

Die Prüfung der elektrischen Leitfähigkeit und ihre Beziehungen zur Intensität der Flammenfärbung bestätigte nur unter Einhaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen und bei geeigneter Auswahl der untersuchten Salze, die von GOUY u. ARRHENIUS festgestellte Beziehung, wonach die Intensität, bezw. Leitfähigkeit der Flamme proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration des Salzstaubes ist. Daß aber ein innerer Zusammenhang zwischen Leucht- und Leitfähigkeit besteht, erscheint nicht zweifelhaft. (Ztschr. f. physik. Ch. 68. 385—439. 14/12. [8/6.] 1909. Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) LEIMBACH.

Ludwig Taub, *Metalle als Katalysatoren in der organischen Chemie*. Historisch-kritische Besprechung der Methoden, angefangen von DAVY, DÖBEREINER über MITSCHERLICH und BERZELIUS, SANDMEYER und SAPPER, bis zu den jüngsten Methoden von MOISSAN, SABATIER, MAYER, IPATIEW, MAILHE u. PAAL. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 145—49. 23/1. 1910. [1/12. 1909.]) BLOCH.

Anorganische Chemie.

M. Beger, *Über das Leuchten des Ozons*. Wenn man ozonisierten Sauerstoff auf ungefähr 350° erwärmt, so bemerkt man im Dunkeln ein phosphorescenzartiges Leuchten. Die bei der Umwandlung des Ozons freiwerdende Energie setzt sich offenbar zum Teil in Licht um. Wahrscheinlich sind bei allen Umwandlungen wirklicher Peroxyde günstige Bedingungen für das Auftreten von Licht gegeben, z. B. auch bei der Phosphorescenz des Phosphors und bei der photochemischen Wirksamkeit des Wasserstoffperoxyds. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 76. 15/1. Chem. Inst. Techn. Hochschule. Karlsruhe.) SACKUR.

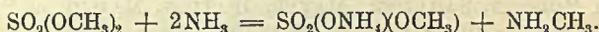
M. Kernbaum, *Über die Zersetzung des Wassers durch die β -Strahlen des Radiums und durch die ultravioletten Strahlen*. (Vgl. Le Radium 6. 225; C. 1909. II. 1301.) Berichtigung einer Figur aus oben zitierter Abhandlung. Es wird darauf hingewiesen, daß das vom W. entwickelte Gas nicht mit dem Fett eines Hahnes in Berührung gekommen ist, und daß ein eventueller Verlust von Sauerstoff ausgeschlossen war. (Le Radium 6. 351. November [8/11.] 1909. Paris. Fac. des sc. Lab. CURIE.) BUGGE.

F. Richarz, *Anodische Bildung von Wasserstoffperoxyd*. Ergänzend sei dem Referat auf S. 325 hinzugefügt, daß durch die historische Berichtigung des Vf. die Neuheit und Wichtigkeit der Befunde von RIESENFELD, REINHOLD (l. c.) in keiner Weise berührt wird. JOST.

J. N. Brönsted, *Studien zur chemischen Affinität. III. Mischungsaffinität binärer Systeme. II. Das System Schwefelsäure-Wasser*. (Forts. von Ztschr. f. physik. Ch. 64. 641; C. 1909. I. 56.) Vf. hat zahlreiche Verss. zur Prüfung der im vorhergehenden Teil entwickelten Theorie am System $H_2SO_4-H_2O$ ausgeführt, und zwar bestimmte er im ganzen Konzentrationsgebiet die Mischungswärme kalorimetrisch und die Mischungsaffinität elektromotorisch, tensimetrisch, thermisch und mittels der Gefrierpunktkurven. Die so gefundenen Zahlen zeigen sowohl bei konstanter als variierender Temp. thermodynamische Übereinstimmung. Außerdem werden die von anderen Forschern erhaltenen Zahlen eingehend diskutiert. Die Mischungen verhalten sich, wie zu erwarten, nicht wie „ideale Gemische“. Bezüglich des umfangreichen mitgeteilten Zahlenmaterials muß auf das Original verwiesen werden. *Wasserfreie Schwefelsäure*, H_2SO_4 : F. 10,49° (H_2 -Skala); molekulare

Schmelzwärme (2486 + 6,1 t) cal. ($t = \text{Temp.}$). — *Schwefelsäuremonohydrat*, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: F. 8,62° (H_2 -Skala); Bildungswärme aus ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) 6710 cal.; molekulare Schmelzwärme (4290 + 18,8 t) cal. (Ztschr. f. physik. Ch. 68. 693—725. 14/1. 1910. [27/8. 1909.] Kopenhagen. Physik.-chem. Lab. der techn. Hochschule.)
GROSCHUFF.

Fritz Ephraim und M. Gurewitsch, *Über Amide der Schwefelsäure*. Die Vf. suchten neue Methoden zur *Darst. von Sulfamid*, oder sie suchten in der gleichen Absicht die *Darst. der längeren Ketten* (vgl. EPHRAIM, MICHEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3833; C. 1909. II. 1788) zu vereinfachen. Beides ist ihnen gelungen, so daß sie in kurzer Zeit große Mengen von Sulfamid gewinnen können. — Der Vers. der *Darst. aus Dimethylsulfat und Ammoniak* führte weder mit methylalkoh., noch mit gasförmigem, noch mit fl. NH_3 zum Ziel, es entstanden *Methylamine* nach:



Statt des Dimethylsulfats den Ester der Aminosulfosäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OCH}_3$, anzuwenden, ging nicht, da bei der Umsetzung von Methyljodid mit aminosulfosaurem Silber nicht dieser Ester, sondern Ammoniummethylsulfat erhalten wurde. Dann versuchten die Vf. die Einw. von NH_3 auf das noch unbekanntes *Chloridamid der Schwefelsäure*, $\text{Cl} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$. Die *Darst. desselben* gelingt durch *Einw. von PCl_5 auf Aminosulfosäure* nach: $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H} + \text{PCl}_5 = \text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl} + \text{OPCl}_2 + \text{HCl}$. Das Chloridamid bildet bei seiner Entstehung sofort eine schön krystallisierte *Doppelverbindung mit Phosphortrichlorid*, $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{Cl} \cdot \text{PCl}_3$, welches sich durch Zers. eines zweiten Moleküls PCl_5 bildet. Diese Doppelverb. ist so stabil, daß sie sich völlig zers., wenn man versucht, sie in ihre Komponenten zu zerlegen. — Die Rk. zwischen *Aminosulfosäure und Thionylchlorid* ergab nicht, wie erwartet, die Verb. $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$, trotzdem das Reaktionsprod. mit fl. NH_3 Iminosulfamid lieferte, sondern das bisher unbekanntes *Ammoniumsalz der Chlorsulfosäure*, $\text{Cl} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{ONH}_4$. Da die Rk. im geschlossenen Rohr bei völliger Abwesenheit von W. vorgenommen wurde, so ist für die B. dieses NH_4 -Salzes vielleicht eine vorherige Anhydrierung der Aminosulfosäure anzunehmen unter Entstehung von H_2O , das dann die Verseifung der Aminogruppe veranlassen konnte.

Die von RUFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2900; C. 1903. II. 870) vorgeschlagene Arbeitsweise zur *Darst. von Sulfamid* liefert deshalb bessere Ausbeuten als die anderen, weil er NH_3 und nicht SO_2Cl_2 im Überschuß anwandte. Die Vf. ließen Sulfurylchlorid in verflüssigtes NH_3 eintropfen. Es vollzieht sich hier glatt die Rk.: $2\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 7\text{NH}_3 = \text{NH}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl}$, es entstehen Ammoniumsalze des Iminosulfamids, gemischt mit NH_4Cl . Das Gemisch wird angesäuert, in gelinder Wärme zur Trockne verdampft oder im Laufe einiger Tage bei gewöhnlicher Temp. verdunstet. Hierbei entsteht eine Mischung von NH_4Cl , Aminosulfosäure und Sulfamid, von denen nur letzteres in trockenem Essigester l. ist und daraus in großer Reinheit krystallisiert.

Versuche. Ein Gemisch von 1 Gewichtsteil *Aminosulfosäure* u. 5 Gewichtsteilen PCl_5 schm. beim Erwärmen in einem durch Hg von der Außenluft abgeschlossenen Gefäß unter Gasentw. und geht in eine olivengrüne Fl. über, die nach dem Filtrieren durch Glaswolle auf dem Wasserbad unter vermindertem Druck u. Abschluß der Luftfeuchtigkeit destilliert wird. Der Rückstand liefert beim Abkühlen unter 0° die Verb. $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Cl} + \text{PCl}_5$; weiße, blätterige, an der Luft schwach rauchende Krystalle; F. 33—34°; schm. beim Einwerfen in W. zu einem Öl, das wieder erstarrt und dann aufgelöst wird; gegen Wasserdämpfe sehr empfindlich; gibt mit W. HCl, phosphorige S. und Aminosulfosäure; spaltet beim Kochen mit NaOH nicht NH_3 ab, erst bei mehrstündigem Erhitzen im Rohr mit rauch. HCl. Die Doppelverb. zers. sich beim Vers., sie zu destillieren, unter Entweichen von

freiem Cl. — Ein Gemisch von 4–5 g wohlgetrockneter und staubfeiner *Aminosulfosäure* mit so viel *Thionylechlorid*, daß dieses im Bombenrohr noch 1 cm über der durchfeuchteten S. steht, gibt bei 105–110°, nachdem das Rohr mehrmals geöffnet und wieder erhitzt worden ist, eine vollständige Umwandlung der S. in das *Ammoniumsalz der Chlorsulfosäure*, $\text{Cl}\cdot\text{SO}_3\text{NH}_4$ (Auswaschen im Rohr selbst mit CS_2 und Trocknen durch Verb. des Rohrs mit einem Vakuum); fast weiße, schwach gelbliche, an der Luft rauchende u. zerfließliche Krystalle; schm. bei etwa 152°; l. sich in W. unter schwachem Zischen; scheidet mit wenig W. häufig ein weißes Pulver aus, das sehr bald in Lsg. geht. Die Verb. gibt, im Rohr mit überschüssigem, fl. NH_3 versetzt, eine in W. zum größten Teil l. Masse, die, mit HNO_3 angesäuert u. mit AgNO_3 versetzt, Iminosulfamid Silber ergab. Beim Neutralisieren mit NH_3 erhält man drei Fraktionen von Ag-Salzen, von denen die mittlere annähernd auf $\text{SO}_2(\text{NHAg})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, die dritte auf reines wasserfreies *Sulfamid Silber* stimmt. In der Wärme entstand beim Umfällen aus saurer Lsg. mit NH_3 sogleich *Sulfamid Silber*. — *Iminosulfamid Silber*, $\text{NAg}(\text{SO}_3\cdot\text{NHAg})_2$; man läßt SO_2Cl_2 in mit CO_2 -Ä. gekühltes, fl. NH_3 eintropfen, verdunstet den Überschuß des NH_3 und behandelt wie oben. Das Salz enthielt 19 Mol. H_2O , von denen es bei 45–50° nach 8 Stdn. mehr als 15 Mol. verlor; beigemengtes *Sulfamid Silber* wurde durch Essigester entfernt und der Rückstand rasch auf Iminosulfamid Silber verarbeitet; es enthielt 46 Mol. W. — Zur Darst. von *Sulfamid* daraus l. man in wenig W., säuert ganz schwach an, verdunstet im Laufe von 2–3 Tagen im Vakuum zur Trockne u. zieht schließlich mit Essigester aus; F. 93°.

Silberammoniumaminosulfat, $\text{NH}_3\cdot\text{SO}_3\text{Ag}, \text{NH}_2\cdot\text{SO}_3\cdot\text{NH}_4$; man neutralisiert Aminosulfosäure mit NH_3 , setzt die berechnete Menge AgNO_3 zu, konz. bis zur Sirupkonsistenz, l. in wenig W. und impft; rhomboedrische Krystallkörner. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 138–48. 22/1. 1910. [20/12. 1909.] Anorgan. Lab. d. Univ. Bern.)
BLOCH.

Frank C. Mathers, *Die Darstellung von Überchlorsäure aus Natriumperchlorat*. Die Darst. von *Überchlorsäure* gelingt am besten, wenn man je 20 g Natriumperchlorat mit 25–30 ccm konz. HCl zersetzt. Man wäscht den Nd. von NaCl zehnmal mit je 1 ccm konz. HCl und vertreibt die HCl aus dem Filtrat bei 135°. Ausbeute 95% der Theorie. Nur ca. 1% NaClO_4 verbleibt in den NaCl -Rückständen. Die anderen 4% sind in der *Überchlorsäure* als NaClO_4 enthalten. Die *Überchlorsäure* ist frei von Chloriden. Die Darst. gelingt nicht bei Anwendung des K-Salzes, schlecht bei Anwendung des Ba-Salzes. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 66–71. Jan. Bloomington. Univ. of Indiana.)
ALEXANDER.

Percy Waentig, *Über den Zustand des gelösten Jods*. Nach den Unterss. BECKMANNs kann es als erwiesen gelten, daß sich Jod in Lsg. nicht polymerisiert und dissoziiert, besonders durch HANTZSCH aber ist wahrscheinlich gemacht, daß die braunen Jodlsgg. Additionsverb. von Jod mit dem Lösungsmittel enthalten. Eine nochmalige optische Unters. der Jodlsgg. im Vergleich mit kryoskopischen Befunden von diesem Gesichtspunkt aus erschien wünschenswert. Ausgegangen wurde dabei von der starken Veränderlichkeit der Färbungen brauner Jodlsgg. mit der Temp. Untersucht wurden „violette“ Lsgg. in Hexan, Phosphortrichlorid, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, p-Xylol, Cymol, Äther, Eisessig, Äthylacetat, erhitztem Phosphoroxychlorid, „braune“ Lsgg. in Aceton, Äthylalkohol, Pyridin, Thiophen, Schwefligsäureanhydrid u. Phosphoroxychlorid (frisch bereitete Lsg.). Das Ergebnis der Unters. läßt sich dahin zusammenfassen, daß alle Lsgg. von Jod in organischen Mitteln aufzufassen sind als Gleichgewichte der allgemeinen Form: $\text{Ln} + \text{J}_2 \rightleftharpoons \text{LnJ}_2$.

Bei den sogenannten violetten Lsgg., denen ein Absorptionsgebiet im mittleren Teile des sichtbaren Spektrums eigen ist, verschieben sich beim Abkühlen die Absorptionsgrenzen nach dem kurzwelligen Teil des Spektrums, die Lsgg. entfernen sich also mehr von der Farbe des freien Jods, beim Erhitzen aber umgekehrt. Die dem jeweiligen Lösungsmittel charakteristische Absorption im Ultraviolett wird durch das gel. Jod vergrößert. Eine Erhitzung vermindert sie wieder. Die sogenannten braunen Lsgg., die im kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums bei dem angewandten Verdünnungsgrad keine merkliche Durchlässigkeit mehr besitzen, weisen ebenfalls eine erhebliche Temperaturveränderlichkeit ihrer Spektren auf u. zeigen insbesondere eine für weitgehende Addition sprechende Neigung, durch Einw. höherer Temp. dauernd verändert zu werden. Einige der braunen Lsgg. verwandeln sich durch bloße Temperaturerhöhung umkehrbar in violette. Aus den Lösungswärmen des Jods in verschiedenen färbenden Mitteln und der Veränderung der Löslichkeit mit der Temp. ist wahrscheinlich gemacht, daß die B. der Additionsverb. unter Wärmeentw. vor sich geht.

Kryoskopische Verss. haben gezeigt, daß man, falls keine Assoziationserscheinungen das Gleichgewicht stören, dieselbe Reihenfolge der Lösungsmittel erhält, ob man sie nach ihrem auf optischem Wege ermittelten Additionsvermögen ordnet oder nach der Größe der Depressionsanomalien, welche bei gleichzeitigem Auflösen der Komponenten in einem dritten Mittel auftreten. Die beobachteten Absorptionserscheinungen können damit erklärt werden, daß der Additionsverb. allgemein ein im Ultraviolett sich findendes Maximum der Absorption zukommt, dessen Wirkungskreis sich je nach der Natur des Lösungsmittels mehr oder weniger über den dem freien Jod zukommenden Absorptionsstreifen erstreckt. In diesem Fall aber muß bei Änderung der relativen Mengen von freiem Jod und Additionsverb. zugunsten der letzteren eine scheinbare Annäherung des Absorptionsmaximums für freies Jod an das Maximum des der Additionsverb. zukommenden Streifens eintreten. Entgegen der Forderung des Massenwirkungsgesetzes, das für verd. Lsgg. auch bei chemischer Einw. des Lösungsmittels Proportionalität zwischen Additionsverb. und gel. Stoff verlangt, ergab sich, daß das *Absorptionsverhältnis* für zwei Farben, Grün und Blau, bei allen untersuchten Lsgg. — außer bei Pyridin, wo das Umgekehrte eintritt — mit sinkender Konzentration erheblich zunahm. Es kann aus der bei einer größeren Anzahl von Jodlsgg. festgestellten, nicht unbedeutlichen *molekularen Leitfähigkeit* u. aus der konstatierten Änderung der Leitfähigkeit mit der Verdünnung vermutet werden, daß diese beobachteten spektralen Änderungen mit einer Ionisierung der Additionsverb. in Zusammenhang stehen. Die *Partialdrucke der Komponenten über Lsgg. höherer Konzentration* zeigen, daß auch bei den hier vorkommenden Temp. eine teilweise Verb. von Jod u. Lösungsmittel anzunehmen ist, insbesondere bei den Lsgg., deren Farbe sich vom reinen Violett des Joddampfes wesentlich entfernt. In der Tat ließ sich auch aus einer Lsg. von Jod in Pyridin mit viel W. eine *Additionsverb. Pyridin-Jod*, PyJ_2 , als gelber, anscheinend amorpher, allerdings unbeständiger Körper isolieren. Die Molekulardepression des F. des *Tetrachlorkohlenstoffs* betrug 299. (Ztschr. f. physik. Ch. 68. 513—71. 24/12. [August] 1909. Leipzig. Univ.-Lab. f. angew. Chemie von E. BECKMANN.)

LEIMBACH.

James Robinson, *Die Absorption von Kathodenstrahlen verschiedener Geschwindigkeit in Helium*. Mit abnehmender Geschwindigkeit der Strahlen nimmt die Absorption seitens eines Gases zu, bis bei einer gewissen Geschwindigkeit ein maximaler, konstant bleibender Absorptionswert erreicht ist; bei Wasserstoff wird der Grenzwert der Geschwindigkeit plötzlich erreicht und ist höher als bei den anderen Gasen. Der Vf. untersucht, ob sich auch He anomal verhält. Die Kathodenstrahlen werden durch Auftreffen von ultraviolettem Licht auf eine verschieden

hochgeladene Zn-Elektrode erzeugt. Der Vf. beschreibt ein hübsches Verf., um kostbare Gase, wie He, ohne Verlust in kleinen Mengen aus zugeschmolzenen Röhren herauszubekommen. — Das He ähnelt dem Wasserstoff insofern, als die Absorption mit abnehmender Geschwindigkeit der Strahlen nur langsam zunimmt, u. die langsame Zunahme länger anhält, als bei anderen Gasen, doch ist der obere Grenzwert erheblich geringer als bei Wasserstoff. Aus dem maximalen Absorptionskoeffizient berechnet sich für den *Durchmesser des He-Moleküls* $2,92 \times 10^{-8}$ cm, während der Wert für die innere Reibung zu der Zahl $1,91 \times 10^{-8}$ cm führt. (Physikal. Ztschr. 11. 11—13. 1/1. Göttingen. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Colson, *Über die Notwendigkeit, die Reaktionen zu präzisieren. Anwendung auf die Reduktion von Natriumsulfat durch Kohle.* Der Vf. bespricht zuerst eine Äußerung von BAUBIGNY (vgl. S. 244) über das voreilige unstatthafte Verallgemeinern chemischer Rkk. in zustimmendem Sinne u. hebt hervor, wie auch in der gewöhnlichen Analyse die Rkk. Nuancen zeigen. Z. B. setzt eine verd. Lsg. von *Natriumthiosulfat mit HCl* nicht immer S ab. Fügt man sie tropfenweise u. langsam zur kochenden Lsg., so wirkt der S sogleich oxydierend auf das durch Zers. freierw. SO₂ und führt es in H₂SO₄ über: $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{S} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}$. — Erhitzt man *Natriumsulfat* in einem durch eine Kohleschicht geschützten Flintenlauf mit entwässertem Ruß, so ist unterhalb 950° (gemessen durch Vergleich mit dem F. des Silbers) eine Zers. wenig erkennbar, bei dieser Temp. erfolgt sie rasch und gleichmäßig, wie groß auch die Menge der Kohle ist. Mit überschüssiger Kohle ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{C}$) geht die Rk. schneller vor sich, es werden 70% Na₂SO₄ in 20 Min. zers. Die Geschwindigkeit der Rk. steigt rasch mit der Temp. Bei der Rk. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C}$ überschreitet das Verhältnis CO₂:CO der entwickelten Gase 25%, mit $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{C}$ ist es 5:100. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 1076—78. [6/12.* 1909.]) BLOCH.

Robert C. Wallace, *Einige Beobachtungen betreffend den Dimorphismus der Ammoniumhaloide. Ammoniumchlorid.* Die mit einem Kupferkonstantanthermoelement aufgenommenen Abkühlungskurven des bis 300° erhitzten Salzes ließen bei 159° einen deutlich ausgeprägten Wärmeeffekt erkennen, der einer reversiblen Umwandlung entspricht. U. Mk. (LEHMANN'Sches Mikroskop, NACKENSCHER, optischer Ofen) ließ sich feststellen, daß dabei der Krystall vollständig isotrop und seine Flächen eben bleiben, ferner wurde in dem mit Knochenöl gefüllten Dilatometer eine beträchtliche Kontraktionszunahme bei Temp. konstatiert, die um höchstens 3° von 159° abwichen. Die Umwandlung in die bei niedrigerer Temp. stabile Form geht also unter Volumenabnahme vor sich. — *Ammoniumbromid.* Hier zeigten die Abkühlungskurven bei 109° eine größere und präzisere Wärmetönung als oben bei 159°. U. Mk. zeigten sich dieselben Erscheinungen wie beim Chlorid, dagegen ließ sich im Dilatometer eine nur sehr kleine, aber immer noch merkliche Kontraktion bei 109° feststellen. — *Ammoniumjodid* zersetzt sich in der Sublimationstemp., bei 220° wird reichlich J abgegeben; zwischen 220 u. —16,5° aber ließ sich keine Wärmetönung feststellen, eine etwa existierende 2. Modifikation müßte also nur bei sehr niedriger Temp. stabil sein. — Wenn NH₄Cl und NH₄Br wirklich oberhalb des Umwandlungspunktes pentagonikositetraedrisch bleiben, muß angenommen werden, daß die Umwandlung in die bei niedrigerer Temp. stabile Form in einer Polymerisation des chemischen Moleküls besteht; beide Salze würden also bei gewöhnlicher Temp. höher polymerisiert sein als NH₄J u. die K-Haloide. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1910. 33—36. 15/1. Göttingen.) ETZOLD.

Paul Rohland, *Eine neue Darstellung der zweiten anhydridischen Modifikation des Calciumsulfats.* Im großen Maßstabe durchgeführte Verss. bestätigten (vgl.

Ztschr. f. anorg. Ch. **35**. 194; C. 1903. II. 7), daß, entgegen anderen Behauptungen, durch langes Erhitzen des Dihydrats schon zwischen den Temp. 530—630° die zweite anhydridische Modifikation entsteht. Die sich widersprechenden Angaben über den Umwandlungspunkt der ersten Modifikation in die zweite rühren daher, daß beim Erhitzen des Dihydrats, etwa von 300° an, die Umwandlungszeit eine Funktion der Temp. ist. Über 600° beginnt die Zers. Zur zweiten anhydridischen Modifikation gelangt man auch in folgender Weise: Man löst Hemihydrat mit einem Wassergehalt von 7,016% oder reines Dihydrat in h., konz. H_2SO_4 , worauf sich der Gips beim Erkalten in farblosen Nadeln, bei ganz langsamer Abkühlung über diesen in kolloider Form abscheidet. Diesen Gips befreit man nach Möglichkeit von der ihm anhaftenden Schwefelsäure, u. es zeigt sich dann, daß er wasserfrei ist u. den Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit der zweiten anhydridischen Modifikation (Estrichgips) besitzt, ebenso ist er bezüglich der hydraulischen Eigenschaften, der Druck- und Zugfestigkeit mit dem Estrichgips identisch. — Demnach lassen sich, abgesehen von dem in der Natur vorkommenden Anhydrit, vier anhydridische Modifikationen darstellen: der KRAUTSche Anhydrit, der VAN'T HOFFsche Anhydrit, die erste anhydridische Modifikation (totgebrannter Gips), erhalten durch Erhitzen des Dihydrats über 130°, erhärtungsunfähig), und die zweite anhydridische Modifikation, erhalten wie oben beschrieben (Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit sehr klein). (Ztschr. f. anorg. Ch. **65**. 105—7. 4/12. [16/10.] 1909. Inst. f. Elektrochem. u. techn. Chem. Techn. Hochschule Stuttgart.) BLOCH.

O. Kuhn, *Zur Frage der Eisenphosphide*. Im Anschluß an die Publikation von LE CHATELIER und WOLOGDINE (S. 13) teilt Vf. mit, daß er bei Gelegenheit einiger Vorverss. zur Darst. von Phosphorkupfer beim Zusammenschmelzen von Knochenasche mit eisenhaltigem Quarzpulver, Holzkohle, fein granuliertem Kupfer und etwas Soda einmal einen in h. konz. HNO_3 und h. mäßig verd. H_2SO_4 unl., kupferfreien Rückstand erhielt, der aus mkr., glänzenden Nadeln von der Zus. Fe_3P_2 bestand. (Chem.-Ztg. **34**. 45—46. 15/1. Turin.) DÜSTERBEHN.

Arthur John Allmand, *Das elektromotorische Verhalten des Cuprooxyds und des Cuprihydroxyds in alkalischen Elektrolyten*. Bei Verss., das Löslichkeitsprod. des krystallisierten Cuprihydroxyds zu bestimmen, konnten keine konstanten Werte für die EMK. der Kombination $Cu | Cu(OH)_2$ Alkali $\left| \begin{array}{c} Pt \\ H_2 \end{array} \right.$ erhalten werden, weil, wie nachgewiesen werden konnte, die positive Elektrode instabil ist, da in Ggw. von Alkali die Rk.: $Cu^{++} + Cu \rightarrow 2Cu^+$ auftritt. So läßt sich zeigen, daß beim Schütteln von $Cu(OH)_2$ mit überschüssigem, fein verteiltem Cu bei Ggw. von wss. NaOH in wenigen Tagen vollständige Reduktion zu Cu_2O eintritt. Es wurden daher die Potentialdifferenzen in den stabilen Systemen: a) $Cu | Cu_2O$ Alkali und b) $Pt \left| \begin{array}{c} Cu(OH)_2 \\ Cu_2O \end{array} \right.$ Alkali gemessen, wobei wegen der Unzuverlässigkeit der Wasserstoffelektrode in alkal. Lsg. Kalomel als Hilfeelektrode verwendet wurde. Aus den gefundenen Werten für a: EMK. = 0,469 Volt; für b: EMK. = 0,738 Volt berechnet sich das Löslichkeitsprod. für Cuprooxyd zu $1,0 \cdot 10^{-14}$, für Cuprihydroxyd zu $1,0 \cdot 10^{-10}$. Diese Zahlen erklären die Unbeständigkeit des Systems $Cu | Cu(OH)_2$ Alkali; denn setzt man in $[Cu^+]^2[Cu^{++}] = K$ nach BODLÄNDER und STORBECK (Ztschr. f. anorg. Ch. **31**. 458; C. 1902. II. 500) $K = 0,5 \cdot 10^{-4}$, so erhält man aus $\sqrt{0,5 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^{-10}} = 2,2 \cdot 10^{-12}$ einen Wert, der wesentlich größer ist als das Löslichkeitsprod. des Cuprooxyds.

Die Zelle $Cu | Cu_2O$ Alkali $H_2 | Pt$ kann als H_2 - O_2 -Zelle angesehen werden, in welcher sich der Wasserstoff unter Atmosphärendruck mit dem Sauerstoff unter

dem Dissoziationsdruck der Rk.: $2\text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Cu} + \text{O}_2$ verbindet. Aus EMK. dieser Zelle läßt sich der Dissoziationsdruck des Cu_2O bei gewöhnlicher Temp. und die Temp., bei welcher Cu_2O in Luft dissoziiert, berechnen; diese Werte zeigen hinreichende Übereinstimmung mit den aus thermischen Daten nach dem NERNST'schen Theorem berechneten. (Journ. Chem. Soc. London 95. 2151—67. Dez. 1909. Liverpool. Univ. MUSPRATT Lab. of Physical Chemistry.) FRANZ.

P. Melikow und E. Jeltschaninow, *Salze der Orthopervanadinsäure*. $(\text{NH}_4)_3 \cdot \text{VO}_3 \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ aus Ammoniumvanadat in konz. ammoniakalischer Lsg. durch Versetzen mit Wasserstoffsperoxydlsg. (30%) bei 0° bis zur Blaufärbung u. Ausfällen mit A.; hellblauer Nd. — Bei großem Überschuß von Superoxyd entsteht ein nicht einheitliches sauerstoffreicheres Salz. — $\text{K}_3\text{VO}_3 \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ aus Kaliummetavanadat oder -pyrovanadat in KOH-Lsg. mit Wasserstoffsperoxyd wie oben; blauer Nd. — $\text{NaVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ durch Eintragen von V_2O_5 in eine abgekühlte Lsg. von Natriumsperoxyd u. späterem Zusatz von Wasserstoffsperoxyd; das Salz scheidet sich ab in dunkelblauen Krystallen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 1369—73. 10/11. [20. Sept.] 1909. Chem. Lab. d. Neuruss. Univ. Odessa.) FRÖHLICH.

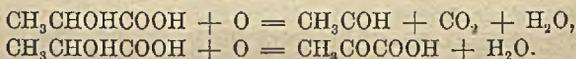
Organische Chemie.

E. Voisenet, *Über die Bildung von kleinen Formaldehydmengen bei der Oxydation des Äthylalkohols auf chemischem, physikalischem oder biologischem Wege*. Vf. hat mit Hilfe der von ihm aufgefundenen Farbenrk. zum Nachweis des Formaldehyds in Ggw. von Albumin u. schwach nitrithaltiger HCl (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1198; C. 1906. I. 90) festgestellt, daß bei der Oxydation von chemisch reinem A. durch Chromsäuregemisch, Ozon, H_2O_2 , Stickoxyden, Chlor, Hypochlorit, MnO_2 etc. neben Acetaldehyd stets Spuren von Formaldehyd gebildet werden. Das Gleiche ist der Fall bei der Oxydation des A. auf physikalischem Wege durch Katalyse oder Elektrolyse und auf biologischem Wege durch das Mycoderma vini oder aceti. Die Menge an Formaldehyd, welche sich hier bildet, schwankt mit dem angewandten Verf. und den Versuchsbedingungen; sie ist besonders gering bei den biochemischen Oxydationen. Bemerkenswert ist der wenn auch sehr geringe Formaldehydgehalt des Essigs. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 40—48. [3/1.*].)

DÜSTERBEHN.

A. Ostrogovich, *Einige Bemerkungen zu der Mitteilung von Herrn Dr. V. Hâncu: Über Tautomeric aliphatischer Ketone*. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti 18. 170—71. — C. 1909. II. 1316.) BUSCH.

Domenico Ganassini, *Photochemische Zersetzung der Milchsäure*. In wss. Milchsäurelsgg., die dem Sonnenlicht ausgesetzt worden waren, konnten Acetaldehyd, CO_2 und Brenztraubensäure nachgewiesen werden. Weitere Verss. zeigten, daß der Acetaldehyd und die CO_2 hier nicht etwa als Spaltungsprodd. der Brenztraubensäure aufzufassen sind, sondern daß folgende Rkk. stattfinden:



Da nun die Milchsäure im Pflanzenreiche verschiedentlich vorkommt, so besteht die Möglichkeit, daß sich unter der Einw. des Lichtes u. des Luftsauerstoffes in den Pflanzen aus der Milchsäure Acetaldehyd u. Brenztraubensäure bilden, und daß diese nun wieder als Ausgangsmaterialien für andere Stoffe, wie Aldol, Crotonaldehyd, Benzol, Pyridin und Cystin dienen.

Für den *Nachweis des Acetaldehyds* verwendete Vf. die SIMONSsche Methode, indem er sich mit 10% ig. Nitoprussidnatriumlsg. getränktes u. dann getrocknetes Filterpapier herstellte und dieses im Bedarfsfalle mit 5% ig. Piperazinlsg. befeuchtete. Dieses Papier färbt sich nur mit Acetaldehyd u. Propionaldehyd blauviolett, durch NH_3 schlägt diese Farbe im 1. Falle in Gelb, im 2. in Rötlichbraun um. Den Nachweis der Brenztraubensäure führte Vf. gleichfalls nach den Angaben SIMONS (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 294. 297; C. 98. I. 985) durch. (Boll. Chim. Farm. 48. 785—91. Nov. [10/10.] 1909. Pavia. Physiol. Inst. d. K. Univ.)

HEIDUSCHKA.

I. Mazurewitsch, *Synthese der α -Isopropyl- β -oxybuttersäure* (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 56; C. 1909. I. 1233). Die Synthese des Esters wurde nach REFORMATZKI durch Einw. von Zink auf ein Gemisch von α -Bromisovaleriansäureester und Acetaldehyd erhalten. Um die Rk. zu mäßigen, wurde Benzol als Verdünnungsmittel angewandt. Aus 25 g Acetaldehyd und 118 g α -Bromisovaleriansäureester wurden 67 g eines öligen Produktes erhalten, das nach mehrfacher Fraktionieren im Vakuum eine geringe Menge von α -Isopropyl- β -oxybuttersäureäthylester, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$, lieferte; Kp_{-37-38} 111,5—114°. D_4^{30} 0,9718. — Verseifung des Esters mit Baryhydrat gab die α -Isopropyl- β -oxybuttersäure, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$, als syrupöse Masse. — $\text{K}\cdot\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3$, vierkantige Krystalle aus A. — $\text{Na}\cdot\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3$, kleine Krystalle. — $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3)_2$, kleine Krystalle. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 1319—24. 10/11. [23/9.] 1909. Kiew. Organ. Lab. d. Univ.)

FRÖHLICH.

Wilhelm Wislicenus und Heinrich Elvert, *Über den Äthylencyanidmono- und -dioxalester*. Der von WISLICENUS u. BERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3757; C. 1908. II. 1856) beschriebene α -(Enol)-Äthylencyanidmonooxalester schmilzt bei 112—113°, nicht bei 102—103°, wie früher angegeben. — Auf Veranlassung der Vf. haben A. HANTZSCH u. H. LEY den α - und β -Ester einer genauen optischen Unters. unterworfen. Nach HANTZSCH gibt die Messung der Absorptionsspektren der alkoh. Lsgg. im Vergleich mit noch unveröffentlichten Unters. anderer enol-keto-desmotroper Substanzen ein abnormes Resultat. Insbesondere ist die stark selektive Absorption der β -Form im Ultraviolett eine ungewöhnliche Erscheinung, wie eben die Fluoreszenz auch. Möglicherweise kommt dem β -Ester nicht die einfache Ketonformel zu. — Aus den Unters. von LEY und v. ENGELHARDT ergibt sich, daß nur die β -Form des Esters die Eigenschaft besitzt, zu fluorescieren. — Die B. von Nebenprodd. bei der Darst. des Äthylencyanidoxalesters wird vermieden, wenn man das früher angegebene Verf. in der Weise ändert, daß ein ständiger Überschuß von Äthylencyanid vorhanden ist. Die K-Verb. des Esters wird erhalten, wenn man 7,4 g K in 21 g absol. A. unter Zusatz von 100 g absol. Ä. löst, 27,5 g Oxalester hinzufügt und die Lsg. in eine Lsg. von 15 g Äthylencyanid in 150 g Bzl. einträgt. Die Überführung der K-Verb., die sich zwischen 210—215° unter Schmelzen zers., in den freien Ester erfolgt in der früher angegebenen Weise.

Durch Verdopplung der Oxalester-Kaliumäthylatmenge und Umkehrung der Reihenfolge beim Zusammengeben der Lsgg. wird der Äthylencyaniddiäthylester (β,γ -Dicyan- α,δ -diketoädipinsäureester von MICHAEL, Amer. Chem. Journ. 30. 159; C. 1903. II. 711), $\text{C}_8\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{COCH}(\text{CN})\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, erhalten. Das Di-K-Salz dieses Esters erhält man, wenn man 14,7 g K in 42 g absol. A. unter Zusatz von 250 g absol. Ä. löst, 55 g Oxalester hinzufügt und in diese Lsg. eine Lsg. von 15 g Äthylencyanid in 150 g Bzl. einträgt. — $\text{K}_2\cdot\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_2$. Gelbe Flocken aus absol. A. durch Ä. oder Bzl., zers. sich bei ca. 90°, verharzt in Ggw. von Feuchtigkeit; die gelbe alkoh. Lsg. färbt sich mit FeCl_3 dunkelbraunrot. — Monokaliumsalz, $\text{K}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}_2$. Nadeln aus W., schm. oberhalb 140° unter Zers.;

die wss. Lsg. färbt sich mit FeCl_3 rot. — $\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2)_2$. Nadeln aus Essigester + A.; bräunt sich allmählich oberhalb 170° , schm. zwischen 220° u. 225° , unl. in W., sonst wl. — Der *freie Ester* wird in zwei Formen, in einer labilen Enol- und einer stabilen Ketoform, erhalten. Die Enolform, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{C}(\text{CN}) : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, wird erhalten, wenn man eine konz. wss. Lsg. des K-Salzes bis zur völligen Umsetzung des zunächst sich ausscheidenden Monokaliumsalzes mit S. und Ä. unter Kühlung schüttelt. Die äth. Lsg. hinterläßt nach dem Trocknen den Ester als ein zähfl., schwach bräunlich gefärbtes Öl. Schüttelt man das Öl mit W., oder läßt man den Ester einige Zeit in feuchtem Ä. stehen u. entfernt letzteren, ohne zu trocknen, so erhält man das *Dihydrat* (?) des *Äthylencyaniddioxaesters*; Nadeln aus Chlf. + PAe., F. $52-53^\circ$, ll. in A. — Beim Trocknen im Vakuumexsiccator geht das Dihydrat in das *Monohydrat* vom F. $102-104^\circ$, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$, über. — Die Enolform u. ihre Hydrate sind unbeständig u. gehen in der Kälte langsam, schneller in der Wärme, z. B. beim Kochen mit W., in die von MICHAEL beschriebene *Ketoform*, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$, über; strohgelbe Prismen aus verd. A., F. $123-124^\circ$. — Man kann diese Verb. auch aus dem oben erwähnten Dikaliumsalz direkt erhalten, wenn man seine wss. Lsg. ansäuert u. ohne Rücksicht auf das ausgeschiedene Monokaliumsalz kurze Zeit erwärmt. — Die alkoh. Lsgg. des Dioxalesterderivats zeigen keine Fluorescenz. — Durch K-Äthylatlg. wird die stabile Form in das Dikaliumsalz der Enolform verwandelt. Eine B. des Monokaliumsalzes findet nicht statt. Durch Lösungsmittel, wie Bzl., Chlf., A., wird keine Rückenolisierung der stabilen Form bewirkt. Da die stabile Form in alkoh. Lsg. sich mit Cu-Acetat sofort tiefgrün färbt u. nach wenigen Augenblicken die oben beschriebene Cu-Verb. liefert, so ist es fraglich, ob in ihr ein vollkommenes Keton vorliegt, d. h. ob beide Enol- in Ketogruppen verwandelt sind. Wahrscheinlicher ist die Konstitution eines Ketoenols, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 228—34. 22/1. [10/1.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

R. R. Renshaw, *Darstellung des Cholins und einiger seiner Salze*. Nach einer Übersicht über die bisherigen *Verfahren zur Darst. von Cholin* schlägt Vf. die folgende Methode vor, nach welcher man praktisch quantitative Ausbeute erzielt: Man leitet in frisch destilliertes Äthylenchlorhydrin, das in einem Schießrohr auf -12 bis -20° abgekühlt ist, etwas mehr als 1 Mol. Trimethylamin und erhitzt das Rohr, nachdem der Inhalt völlig krystallisiert ist, 2 Stdn. lang auf $80-90^\circ$. Zur völligen Reinigung wird das Salz in A. gelöst u. mit Ä. gefällt. — *Acetat*, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{ON} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$, feine Nadeln, sehr hygroskopisch, sl. in A. u. W., unl. in CS_2 , Bzl., PAe. Aceton und Ä. — *Sulfat*, $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{ON})_2 \cdot \text{SO}_4$, aus dem Chlorid durch Behandeln mit Ag_2SO_4 und Eindampfen des Filtrates im Vakuum. Nadeln, unl. in CS_2 , Ä., Bzl. und PAe., ll. in A. und W. — *Monophosphat*, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$, lange Nadeln (aus A.), unl. in Bzl., CS_2 , PAe., Aceton, Ä., wl. in A., sl. in W. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 128—30. Januar. Middletown, Conn. Wesleyan Univ.) ALEXANDER.

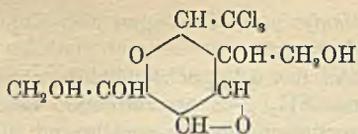
James Colquhoun Irvine, *Über die Verwendung alkylierter Zucker zur Bestimmung der Konstitution von Disacchariden und Glucosiden*. Zusammenfassender Bericht über die mit Hilfe methylierter Zuckerderivate erhaltenen Resultate über die Konstitution von Glucosiden (vgl. Journ. Chem. Soc. London **95**. 1220; C. **1909**. II. 799) und stickstoffhaltigen Zuckerderivaten (vgl. Journ. Chem. Soc. London **95**. 1545; C. **1909**. II. 1989). (Biochem. Ztschr. **22**. 357—70. 30/11. [30/9.] 1909. Univ. St. Andrews. Chem. Inst.) FRANZ.

L. Margailan, *Über die Trennung der Saccharose und Lactose durch die bulgarische Mikrobe*. Während nach BERTRAND u. DUCHACEK (S. 22) unter sonst

gleichen Versuchsbedingungen die bulgarische Mikrobe die Lactose zerstört, die Saccharose aber nicht angreift, wollen andere Forscher eine Einw. dieser Mikrobe auf Rohrzucker beobachtet haben. Die Verss. des Vfs. bestätigen die Ergebnisse von BERTRAND und DUCHACEK. Unterwirft man ein Gemisch von Lactose und Saccharose der Einw. der bulgarischen Mikrobe in einer Abkochung aus getrockneten Malzkeimen mit 1% Pepton und 3% CaCO_3 , so bleibt die Saccharose völlig erhalten. Das gleiche war der Fall, als die Lactose durch Glucose ersetzt wurde. Die übrig bleibende Saccharose kann alsdann durch Inversion mittels verd. SS. bestimmt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 45—47. [3/1.*]) DÜSTERB.

Hanriot, Über die Chloralosen. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Bull. Soc. Chim. Paris, s. C. 95. I. 478; 96. II. 83; 1909. I. 1155. 1322; II. 1321; vgl. auch HANRIOT u. RICHET, C. 93. I. 434; 94. I. 72. 1067; A. PETIT u. M. POLONOWSKI, C. 94. I. 651.) Nachzutragen ist folgendes: Glucochloralosen Die B. der Glucochloralosen wird erheblich beschleunigt, wenn man dem Gemisch aus je 1000 g wasserfreier Glucose u. wasserfreiem Chloral 5 cem rauchende HCl zusetzt; man erhitzt die M. auf dem Wasserbade, wo sich bei 80° eine lebhaft Rk. auslöst. Das Reaktionsprod., eine glasige, in W. und Ä. ll. M., scheint noch keine Chloralose zu enthalten, sondern diese erst beim Kochen mit W. zu bilden. Man verjagt daher den Chloralüberschuß durch Kochen mit W. und konzentriert die Fl., worauf beim Erkalten Krystallisation eintritt. Die Mutterlauge versetzt man mit viel W. und kocht die Fl. wiederum ein, wodurch neue Mengen von Krystallen abgeschieden werden, ein Vorgang, der sich mehrfach wiederholen läßt. α -Glucochloralose, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_6\text{Cl}_3$, große Nadeln aus A. und Ä., F. 187°, zl. in W., A. und Ä., vor allem in der Hitze, wl. in h. Chlf., fast unl. in PAe.; 100 cem 95%ig. A. lösen bei 21° 6,559, 100 cem Chlf. bei 21° 0,0673, 100 cem W. bei 15° 0,864 g. Wird durch verd. SS. selbst bei 15 Min. langem Kochen nicht angegriffen, färbt sich mit salzsaurer Orcinlsg. rot, verbindet sich weder mit Phenylhydrazin, noch mit Hydroxylamin. An NH_3 gibt die Chloralose bei 100° HCl, an Reduktionsmittel Cl ab. Das Tetrabenzoylderivat eignet sich wegen seiner nahezu völligen Unlöslichkeit in W. zur Charakterisierung der α -Chloralose. Die durch 24-stünd. Einw. von 35 g Schwefelsäuremonohydrat und 80 g rauchender H_2SO_4 auf 15 g Chloralose entstehende α -Glucochloralosedisulfosäure, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}_3(\text{SO}_4\text{H})_2$, ließ sich in freier Form nicht isolieren; sie ist, wie auch ihr in W. und sd. A. l. Ba-Salz in wss. Lsg. wenig beständig. Das Na-Salz bildet feine Nadeln. — β -Glucochloralose oder Parachloralose, Blättchen oder Prismen aus A., F. 227°, sd. selbst im Vakuum nicht unzers., fast unl. in W., Chlf. und Ä., swl. in k. A., zl. in sd. A. und Kalilauge; 100 cem 95%ig. A. lösen bei 20° 0,6638, 100 cem Chlf. 0,0206 g. Reduziert weder FEHLINGSche Lsg., noch AgNO_3 , wird durch sd. verd. SS. oder verd. wss. Kalilauge nur langsam, durch alkoh. Kalilauge aber rasch verändert: gleicht im übrigen der α -Chloralose. Die Parachloralosedisulfosäure ließ sich ebenfalls nicht in freier Form isolieren; das Ba-Salz bildet mkr. Nadeln, zl. in W., wl. in sd. A., etwas beständiger als das Salz der α -Chloralosedisulfosäure. Das Ammoniumsalz der β -Glucochloralsäure bildet in W. zl., sternförmig gruppierte Nadeln. Das β -Glucochloralsäurelacton, Krystalle aus Chlf., schm. bei 181°.

Galaktochloralosen. 100 cem der bei 17,5° gesättigten wss. Lsg. enthalten 0,285 g β -Galaktochloralose. — Manno chloralose. Die Manno chloralose, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_6\text{Cl}_3$, krystallisiert in wl. Blättchen vom F. 208°, die sich mit salzsaurer Orcinlsg. rot färben. Tetraacetylmanno chloralose, große, weiße Nadeln aus wss. Aceton, F. 163°, zl. in den organischen Lösungsmitteln. Tribenzoylmanno chloralose, Krystalle aus Chlf., F. 152°, l. in A., Ä. und Chlf. — Arabinochloralosen. Dibenzoyl- β -arabinochloral, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2$, Kp_{15} 275°, ll. in A. und Chlf., zwl. in Ä. —



Lävulochloralose. Die Lävulochloralose dürfte nebenstehende Konstitution besitzen. *Tetraacetylävulochloral*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_4$, große Nadeln aus Ä., F. 155° , fast unl. in W., ll. in Ä. u. Chlf. Die Lävulochloralose wird durch KMnO_4 völlig verbrannt, durch HNO_3 ,

D. 1,2, in geringem Maße zu einer bei 210° unter Zers. schm. krystallinischen S. oxydiert. — Mit Sorbose und Rhamnose ließen sich analoge Chloralosen nicht darstellen.

Bromalosen. *Arabinobromalose*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_6\text{Br}_3$, undeutliche Krystalle aus Alkohol, F. 210° , wl. in sd. W. und sd. A., fast unl. in den anderen Lösungsmitteln. (Ann. Chim. et Phys. [8] 18. 466—502. Dezember 1909.) DÜSTERBEHN.

E. Votoček und H. Němeček, *Kinetische Studien in der Zuckerreihe*. (Vgl. auch BUNZEL, MATHEWS, Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 464; C. 1909. I. 1857.) Die Oxydation von Aldosen mit Bromwasser in Ggw. von Wasserstoffionen ist eine dimolekulare Rk., auf deren Geschwindigkeit die Konfiguration des Zuckers einen Einfluß hat, da Galaktose viel schneller oxydiert wird als Glucose. Der Verlauf der Rk. ist ein quantitativer, denn nach Verbrauch von 2 Atomen Brom ist keine Aldose nach dem ALLIENSchen Verf. mehr nachzuweisen. Durch SS. wird die Rk. verzögert. Lävulose wird bei geringen Bromkonzentrationen nicht angegriffen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 34. 237—48. Januar. Prag. Versuchsstation f. Zuckerindustrie.) FRANZ.

Emil Fischer, *Zur Geschichte der Guanidosäuren*. Vf. weist auf den prinzipiellen Unterschied zwischen den Rkk. der Einw. von Chlorameisensäureester, den man besser als Chlorkohlensäureester bezeichnet, auf Guanidin und andererseits von Chloressigsäure auf Guanidin hin; RAMSAY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4385; 42. 1137; C. 1909. I. 441. 1646) war deshalb entgegen der Ansicht von GANSSER (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 16; C. 1909. II. 688) berechtigt, sein Verf. als eine neue Darstellung der Guanidosäuren zu bezeichnen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 63. 235. 13/11. [17/10.] 1909.) BUSCH.

A. Bacovescu, *Über die Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Anilin*. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti 18. 172—75. [11/5.* 1909]. — C. 1909. II. 1551.) BUSCH.

Bror Holmberg, *Über die Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf organische Sulfide und Disulfide*. Der Vf. hat seine früheren diesbezüglichen Verss. (LIEBIGS Ann. 359. 81; C. 1908. I. 1611) mit Äthylsulfid und Disulfidessigsäureester fortgesetzt und durch solche mit Äthylsulfid und *p*-Tolyldisulfid ergänzt. Die neuen Resultate stützen die frühere Auffassung, so daß unter allem Vorbehalt folgendes ausgesprochen werden kann: Organische Sulfide und Disulfide addieren S u. NH_3 unter B. von rotbraunen Verb., welchen die allgemeine Formel $\text{R}_2\text{S}_x, \text{yH}_3\text{N}$ zukommt; diese Rk. ist umkehrbar, u. bisweilen wird nur sehr wenig (beim Äthylsulfid), bisweilen viel (beim Disulfidessigsäureester) vom Additionsprod. gebildet, ehe das Gleichgewicht erreicht ist. In einigen Fällen (beim Äthyl- u. *p*-Tolyldisulfid) wandelt sich des primär entstandene Prod. nach $\text{R}_2\text{S}_x, \text{yH}_3\text{N} \rightleftharpoons \text{R}_2\text{S}_3 + \text{S}_{x-4} + \text{yH}_3\text{N}$ z. T. in das entsprechende Tetrasulfid um; hier beschleunigt also das NH_3 die B. von Tetrasulfid durch Addition von S an das entsprechende Disulfid katalytisch; die Katalyse wird durch B. von intermediären rotbraunen Additionsprodd. ermöglicht. — Der Vf. will, wenn eine bequemere Methode zur Darst. von organischen Trisulfiden aufgefunden ist, die Einw. von S u. NH_3 auf Tri- u. Tetrasulfide

weiter studieren. — Bei langem Arbeiten mit *Alkylpolysulfiden* zeigen sich Kopfschmerzen und andere (schwache) *Vergiftungserscheinungen*.

Bei Äthylsulfid (9 g), gel. in 100 g absol. A., mit 6,4 g Schwefelblüte, färbt sich die Lösung beim Durchleiten von trockenem NH_3 gelb bis rotbraun, beim Verdunsten des Filtrates (nach einwöchentlichem Stehen filtriert) verschwand die die braune Farbe, wenn das NH_3 verdunstete. Daß sich hier nicht ein höheres Sulfid bildete, führt der Vf. darauf zurück, daß die Bindung zwischen S- u. Äthylgruppen zu fest ist, als daß sich neue S-Atome einschieben können. — Bei Äthyl-disulfid (13,2 g in etwa 150 g absol. A. u. 10,4 g S) färbt sich die Lsg. mit NH_3 stark gelbbraun, wird nach und nach blasser, schließlich rein gelb oder schwach orange; nach 3 Monaten wurde filtriert; das Filtrat ergab eine bis 77 u. 78° übergehende farblose Fl. u. einen Rückstand von (größtenteils) *Äthyltetrasulfid*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_4$. — p-Tolyldisulfid (dünne, farblose glänzende Blättchen oder flache Prismen aus A., F. 46°, dargestellt aus 7,5 g p-Tolylmercaptan in Ä. mit Sulfurylchlorid in Ä.), mit 100 g absol. A. u. 2 g S gab mit NH_3 eine gelbbraune, dann verbleichende, dann wieder schwach gelblichrote Lsg. (nach mehreren Wochen filtriert), welche sich beim Abdunsten als die Lsg. eines Gemisches erwies von p-Tolyldisulfid mit p-Tolyltetrasulfid, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{S}_4$, gelbliche Blättchen (aus A.); F. 75°. Je verdünnter die Lsg. ist, desto mehr Tetrasulfid scheint sich zu bilden. — Disulfidessigsäure-äthylester (dargestellt durch Oxydation von Thioglykolsäure mit Sulfurylchlorid und Veresterung der Disulfidessigsäure mittels H_2SO_4 ; Kp.₁₅ 167—170°) gab (5 g) mit 50 g absol. A. u. 5 g S, nach Lsg. weiterer 5 g S eine schwarzbraune Lsg. Die gelöste Menge S entspricht einem S-Gehalt von wenigstens $x + 2 = 11$ in der Formel $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2)_x\text{S}_{x+2} \cdot \text{yH}_3\text{N}$. Aus der Lsg. fällt mit Ä. ein braunschwarzes Öl, welches sich sogleich in die Komponenten Ester, S u. NH_3 zers.; auch durch Wegschaffen von NH_3 (Evakuieren, Abdunsten) tritt diese Zers. ein. Auf Zusatz von A. kristallisiert S aus. Durch längere Einw. von NH_3 entstehen Amidverb., die sich aber nicht isolieren ließen. Bei erneutem Sättigen des Filtrats mit NH_3 ließ sich darin *Disulfidessigsäureamid*, $(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{COCH}_2)_2\text{S}_2$, nachweisen; gelblich mißfarbene Blätter (aus A.), F. 156—157° (unkorr.). Daß die B. von Tetrasulfidverb. hier nicht bemerkbar ist, steht damit in Übereinstimmung, daß der Tetrasulfidessigsäureester von NH_3 zuerst in S und Disulfidessigsäureester gespalten wird; erst wenn die Konzentration des NH_3 groß genug ist, löst sich der S wieder. Dieses Verhalten des Tetrasulfidesters dürfte in Zusammenhang mit der großen Empfindlichkeit der höheren Polysulfidsäuren gegen alkal. Reagenzien stehen.

Anhang. *Über die Konstitution der anorganischen Polysulfide*. Der Vf. nimmt nach seinen Verss. an, daß Verb. mit einfachen Schwefelketten farblos oder nur schwach gelblich sind; bräunliche Farben deuten die Ggw. von größeren Atomkomplexen S_x an. Dabei läßt er unerörtert, ob man M_2S_3 , S_x nach KÜSTER oder M_2S_3 , S_x nach SPRING u. DEMARTEAU schreiben will. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 220—26. 22/1. [6/1.] Univ. Lab. Lund.)

BLOCH.

Bror Holmberg, *Über p-Tolyltrisulfid*. Der Vf. untersuchte, ob auch andere Thionylverb. auf *Mercaptane* in ähnlicher Weise einwirken wie Thionylchlorid (vgl. LIEBIGS Ann. 359. 81; C. 1908. I. 1611). Das ist in der Tat, wenigstens mit dem *Thionylanilin* der Fall. Dieses reagiert heftig mit Äthylmercaptan, Mercaptoessigsäure (Thioglykolsäure) u. deren Äthylester. Aus p-Tolylmercaptan (10 g), gel. in Ä., u. 7 g Thionylanilin in Ä. entsteht auf dem Wasserbad nach Abdestillieren des Ä. ein bräunliches Öl und eine gelbliche feste Substanz. Das Öl liefert beim Dest. im Vakuum einen Rückstand, welcher wohl hauptsächlich aus p-Tolyldisulfid und schwefligsaurem Anilin (entstanden aus Thionylanilin und gebildetem W.) besteht nach: $4\text{R} \cdot \text{SH} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{SO} = \text{R}_2\text{S}_2 + \text{R}_2\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Die

gelbliche feste Substanz ist *p*-Tolyltrisulfid, $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{S}_3$, glänzende, weiße, schwach gelblichgrüne Blätter oder dünne Prismen oder Nadeln (aus A.); F. 81—82°; ist geschm. oder gel. gelb; zwl. in k. A. — Möglicherweise wird das Thioanilin durch das Mercaptan zuerst zu *Thionitrosobenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NS}$, reduziert.

Eine Zusammenstellung der *Schmelzpunkte* der Sulfidessigsäuren und *p*-Tolylsulfide zeigt ein Verhältnis, wie es in homologen Kohlenstoffreihen vorkommt. Nur schm. umgekehrt ein Glied mit ungerader Anzahl von *Schwefelatomen* im Molekül höher als das nächste Glied mit gerader Anzahl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 226—27. 22/1. [6/1.] Univ.-Lab. Lund.)

BLOCH.

E. Grischkewitsch-Trochimowski, *Über Verbindungen des Hexamethylentetramins mit mehrwertigen Phenolen*. (Vorläufige Mitteilung.) Beim Vermischen wss. Lsgg. von Hexamethylentetramin u. mehrwertigen Phenolen entstehen komplexe Verb., l. in W., wl. in A., wl. in Lg., Ä. — *Hexamethylentetraminresorcin*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, große, glänzende Prismen; Zers. 200°. — *Hexamethylentetraminbrenzcatechin*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, lange Nadeln; Zers. 160°. — *Hexamethylentetraminpyrogallol*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$, kleine Nadeln; Zers. 145°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 1324—25. 10/11. [Sep.] 1909. Kiew. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

J. Bishop Tingle und B. F. Parlett Brenton, *Einwirkung von Aminen auf Phthalsäure VI*. (vgl. TINGLE, BRENTON, S. 26; TINGLE, BATES, S. 159.) Camphylamin und Phthalsäureanhydrid geben beim Schmelzen *Camphylphthalimid*,

$\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array}\right\rangle\text{NC}_{10}\text{H}_{17}$. F. 54° (aus Bzl.), aus dem bei der Hydrolyse nur ölige Prodd.

entstehen. — Beim Schmelzen von Phthalsäureanhydrid mit Benzidin entsteht eine in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unl., in Nitrobenzol l. Verb., die bei 300° nicht schm. — Vers., das bewegliche H-Atom der Amidgruppe in $\text{RNHCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ durch PCl_5 , PCl_3 oder SOCl_2 „festzulegen“, waren erfolglos. Ebenso reagierten Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid entweder garnicht mit *Phthalamidsäuren* oder unter B. von Imiden. Vers., acylierte Phthalamidsäuren durch Einw. von Phthalsäureanhydrid auf Acetanilid, Acetyl-*p*-toluidid u. β -Naphthylformamid zu erhalten, verliefen negativ. Bei der Einw. von β -Naphthylformamid entsteht β -Naphthylphthalimid. — Aus 2,4-Diaminophenol u. Phthalsäureanhydrid konnten keine einheitlichen Verbindungen gewonnen werden. — Aus *m*-Aminobenzoessäure u. Phthalsäureanhydrid entstand nach der gewöhnlichen Methode die *zweibasische Säure*, $\text{CO}_2\text{HC}_6\text{H}_4\text{NHCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$, l. in 40% ig. A., kristallisiert nicht, bleibt bei der Einw. von Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid unverändert. — Vff. bestätigen die Angaben von PIUTTI (LIEBIGS Ann. 214. 20) u. DUNLAP (Amer. Chem. Journ. 18. 337) über die Entstehung von Phthalimiden durch Einw. von Alkyl- oder Arylharnstoff auf Phthalsäureanhydrid. Die Methode ist vorteilhaft bei solchen Alkylen, deren Amino- und Halogenderivate sehr flüchtig sind. Unterbricht man die Einw. von *Phenylharnstoff* auf Phthalsäureanhydrid, sobald die Schmelze erstarrt, so besteht das Prod. aus *Phenylphthalamidsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$, die demnach als Zwischenprod. auftritt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 113—17. Jan. Toronto, Canada. MC MASTER Univ.)

ALEXANDER.

Heather Henderson Beveridge, *Hydrolyse von Salzen amphoterer Elektrolyte*. Die Verfasserin untersuchte zunächst die Hydrolyse von *o*-Aminobenzoessäure (*Anthransäure*) in saurer (HCl) Lsg. Für $\frac{k_b}{K}$, die Konstante der Hydrolyse, ergaben sich aus Leitfähigkeitsbestst. bei 25° folgende Werte: 201 ($v = 16$), 180 ($v = 32$), 163 ($v = 64$), 158 ($v = 128$), 155 ($v = 256$). Wurde die Konzentration der HCl

konstant gehalten, die der Anthranilsäure aber variiert, so berechnete sich die Hydrolyse aus der Best. der spezifischen Leitfähigkeit folgendermaßen: 200 (konstante HCl-Konzentration = $N/16$, $v = 16$), 256 (konstante HCl-Konzentration = $N/16$, $v = 32$); 199,2 (Mittelwert; für konstante HCl-Konzentration $N/32$); 176,3 (Mittelwert; konstante HCl-Konzentration $N/64$); 165,8 (Mittelwert; konstante HCl-Konzentration $N/128$). Die Best. der Leitfähigkeit von Anthranilsäurenitrat führte für $\frac{k_h}{K}$ zu folgenden Werten: 299 ($v = 8$), 221 ($v = 16$). Zum Vergleich wurde der Grad der Hydrolyse des Nitrats bestimmt aus dem Betrag der Katalyse von Methylacetat durch Anthranilsäure; $\frac{k_h}{K}$ wurde gleich 126 ($N/8$ -Lsg.) gefunden. Dies Ergebnis machte es nötig, auch eine nicht amphotere Base von annähernd gleichem Hydrolysegrad zu untersuchen; hierzu wurde Thiazol, (C_3H_3NS), gewählt. Aus Leitfähigkeitsbestimmungen einer Lsg., in der das Thiazol Normal-, HCl $1/16$ -n. Konzentration hatte, ergaben sich nach Anbringung der erforderlichen Korrekturen folgende Werte für $\frac{k_h}{K}$: 174,8 ($v = 16$), 198,2 ($v = 32$). Die entsprechenden, nach der Methode der Katalyse durch Thiazolchlorid gefundenen Werte, sind 173,6, bzw. 190; für nichtamphotere Basen stimmen also die nach den beiden Methoden erhaltenen Resultate überein.

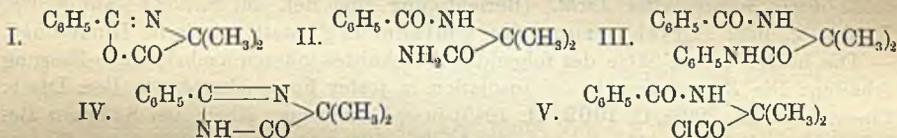
Als ein weiterer Weg zur Ermittlung der Hydrolyse der Anthranilsäure bot sich die Unters. der Löslichkeit in W. und in S. von verschiedenen Konzentrationen. Die hierbei erhaltenen Werte für $\frac{k_h}{K}$ sind für die verschiedenen Säurekonzentrationen nicht konstant; für $v = 16$ scheint sich aber eine Annäherung an den durch Katalyse gefundenen Wert zu ergeben. Die HCl-Lsgg. wurden relativ schnell gesättigt, während sich in W. die Anthranilsäure sehr langsam löste, und noch nach mehrtägigem Schütteln eine schwache Zunahme der Acidität zu konstatieren war.

Ferner wurde die Hydrolyse der Anthranilsäurenitratlösung mit Hilfe der Katalyse von *Diazoessigester* durch HNO_3 und durch Anthranilsäurenitrat ermittelt: $\frac{k_h}{K}$ ($v = 16$), 108,7, stimmt annähernd überein mit dem Wert, der sich aus der gewöhnlichen Katalyse von Methylacetat durch Anthranilsäurenitrat ergibt (= 126). — Auch die Bestimmung der H-Ionenkonzentration in der Lösung des Anthranilsäurechlorids nach der Methode der EMKK. erlaubte den Hydrolysenbetrag zu ermitteln. Es wurde die Potentialdifferenz zwischen einer in die Lösung getauchten H-Elektrode und einer n. Kalomelektrode gemessen, an Stelle des Chlorids eine Lsg. von HCl, die eine annähernd gleiche EMK. gab, gebracht und die H-Ionenkonzentration in der letzteren berechnet. Die so erhaltenen $\frac{k_h}{K}$ -Werte stimmen gut mit den aus den Katalysen sich ergebenden Zahlen überein. — Der Vergleich der Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch Lsgg. von Anthranilsäure mit der durch HCl von der gleichen Konzentration bewirkten Gefrierpunktserniedrigung führte zu $\frac{k_h}{K}$ -Werten, die sogar bedeutend höher liegen als die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmethode. Um vergleichen zu können, wurde die Leitfähigkeit bei 0° gemessen und die Hydrolysenkonstante auf 0° reduziert. Man erhält so für $\frac{k_h}{K}$ ($v = 16$) die Zahl 169,8. Die Gründe für die Abweichung der Resultate voneinander werden diskutiert. — Man muß annehmen,

daß in der Lsg. des Salzes eines amphoterer Elektrolyten weniger Moleküle vorhanden sind als in dem Fall einer nicht amphoterer Substanz. Dies ist wahrscheinlich auf eine Art Assoziation von Molekülen oder Ionen zurückzuführen. (Proc. of the Royal Society of Edinburgh [Teil 7] 29. 648—67. [21/6.*] 1909. Sep. von der Verfasserin.)

BUGGE.

Ernst Mohr, *Zweite Mitteilung über lactonähnliche Anhydride acylierter Aminosäuren. Über das Lacton der Benzoyl- α -aminoisobuttersäure.* (Mitbearbeitet von Th. Geis.) (Vgl. S. 528.) Wie ERLÉNMEYER (LIEBIGS Ann. 275. 7; 307. 74; C. 93. I. 1017; 99. II. 294) fand, gaben Hippursäure, Benzoylphenylalanin und Phenylacetylphenylalanin unter denselben Bedingungen, unter denen Benzalhippursäure ihr Lacton liefert, keine Lactone. Er schloß hieraus, daß nur ungesättigte Acylaminosäuren vom Typus der Benzalhippursäure zur Lactonbildung fähig seien. Dieser Satz ist, wie Vf. gefunden hat, zu speziell gehalten. Da Acetyl- u. Benzoylanthranilsäure ebenfalls große Neigung zur Lactonbildung zeigen, vermutete Vf., daß die Lactonbildung leicht u. glatt bei allen Säuren erfolgt, die in α -Stellung neben dem Carboxyl kein Methylen- oder Methinwassersoffatom haben. Diese Vermutung erwies sich als richtig, indem z. B. die *Benzoyl- α -aminoisobuttersäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$, leicht ein Mol. W. abspaltet u. ein Lacton (I.) liefert. Auch dies Lacton zeigt die an den analogen Verbb. beobachtete große Reaktionsfähigkeit. Es liefert mit NH_3 und Anilin das entsprechende Amid (II.), bezw. Anilid (III.) und mit verd. Lauge das cyclische Imid (IV.). Leitet man auf



das Lacton bei Zimmertemp. trocknen Chlorwasserstoff, so wird 1 Mol. addiert, und es entsteht die gleiche Verb. wie bei der Einw. von Thionylchlorid auf Benzoyl- α -aminoisobuttersäure. Wahrscheinlich ist die entstehende Verb. das *Chlorid der Benzoyl- α -aminoisobuttersäure* (V.).

Das Lacton der Acetylanthranilsäure liefert beim Zusammenschmelzen mit Anthranilsäure ein Kondensationsprod., aus dem mit alkoh. KOH Anthranoylanthranilsäure gewonnen werden kann (ANSCHÜTZ, SCHMIDT, GREIFFENBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3477; C. 1902. II. 1317.) Könnte man diesen Übergang von der Anthranilsäure zur Anthranoylanthranilsäure auf die aliphatischen α -Aminosäuren übertragen, so wäre damit eine neue *Polypeptidsynthese* gefunden. In der Tat entsteht beim Zusammenschmelzen von Glykokoll mit dem Lacton der Benzoyl- α -aminoisobuttersäure ein Benzoyldipeptid, das *Benzoyl- α -aminoisobutyrylglycin*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$. Die direkte Überführung der α -Aminoisobuttersäure in das Lacton der Acetyl- α -aminoisobuttersäure in einer einzigen Operation durch Erhitzen mit mehr als 2 Mol. Essigsäureanhydrid gelang nicht.

Experimenteller Teil. *Benzoyl- α -aminoisobuttersäure*, $C_{11}H_{15}O_3N = (CH_3)_2C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot COOH$. Aus 10,3 g α -Aminoisobuttersäure in 100 cem W. und 80,12 g feingepulverter Pottasche durch sehr langsames Zutropfen von 42,13 g Benzoylchlorid (innerhalb 24 Stdn.) unter fortwährendem Rühren. Prismen, Tafeln oder Blättchen aus Wasser. Erweicht bei 195°. F. 198°. 1 g löst sich in 28 cem sd. Wasser. — $Cu(C_{11}H_{15}O_3N)_2$, Kupferspangrüne Tafeln, ll. in Wasser. — *Lacton der Benzoyl- α -aminoisobuttersäure*, $C_{11}H_{11}O_2N$ (I.). Aus 9,2 g Benzoyl- α -aminoisobuttersäure beim Erhitzen mit 5,6 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad. Rhombenförmige Tafeln, F. 34°, Kp._{0,5} 58°, Kp.₁₃ 131°. Riecht stechend. — *Amid der*

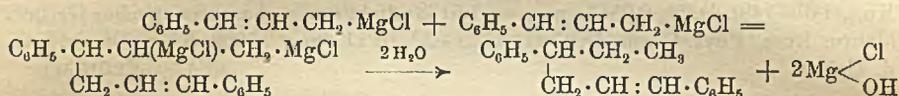
Benzoyl- α -aminisobuttersäure, $C_{11}H_{14}O_2N_2$ (II.). Aus vorstehendem Lacton mit kaltgesättigtem alkoh. NH_3 . Farblose Nadeln aus A. Erweicht bei 195° , F. 201° . 1 g l. in ca. 200 ccm k. W., in 8,7 ccm sd. A., wl. in Ä. — *Cyclisches Imid der Benzoyl- α -aminisobuttersäure*, $C_{11}H_{13}ON_2$ (IV.). Aus 4 g des vorstehenden Amids beim kurzen Erwärmen mit 60 ccm n. Natronlauge. Täfelchen oder Blättchen aus W., F. 202° . 1 g löst sich in 37,5 ccm sd. W., ll. in verd. Alkali u. Alkalicarbonat. Wird durch Kochen mit Natronlauge langsam verseift. — *Anilid der Benzoyl- α -aminisobuttersäure*, $C_{17}H_{19}O_2N_2$ (III.). Aus dem Lacton (1,89 g) u. Anilin (0,93 g) bei Zimmertemp. Nadeln aus A., F. $228-229^\circ$, wl. in W. 1 g l. in ca. 52 ccm sd. A. Wird durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid nicht verändert. — *Chlorid der Benzoyl- α -aminisobuttersäure*, $C_{11}H_{13}O_2NCl$ (V.). Aus dem Lacton beim Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff oder aus der S. mit 4 Mol. Thionylchlorid bei 40° . Weißes Pulver, F. $148-150^\circ$. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. *Äthylester*. $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CONH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$. Aus dem Chlorid mit absol. A. Nadeln aus W., F. 123° . 1 g l. in 65 ccm sd. W. *Methylester*, $C_{12}H_{15}O_3N$. Nadeln aus W., F. 124° . — *Benzoyl- α -aminisobutyrylglycin*, $C_{13}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus 3,78 g Benzoylaminoisobuttersäurelacton u. 4,5 g Glykokoll beim Erhitzen bis 170° . Nadeln, Prismen oder Blättchen aus W., F. 191° . 1 g l. in 13,8 ccm sd. W., l. in Alkali u. Alkalicarbonat. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 81. 49—73. 21/12. 1909. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

R. Stoermer, *Über die Umlagerung stabiler stereoisomerer Äthylenkörper in labile durch ultraviolettes Licht*. (Berichtigung zum Ref. auf S. 352.) Auf S. 353, Z. 10 v. o., lies: „Erschwerung der Umlagerung“ statt „sterische Hinderung“. — Die beiden ersten Sätze des folgenden Abschnittes müssen nachstehende Fassung erhalten: Die *Zimtsäure* geht bei Insolation in fester Form (BILMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2908; C. 1902. II. 1045) in α -Truxillsäure über; bei 8-tägiger Belichtung in Bzl.-Lsg. dagegen ergab sie 25—30% der *Isozimtsäure vom F. 58°* , deren B. wahrscheinlich die der bei 42° schm. *Isozimtsäure* vorangeht, die ihrerseits (vgl. LIEBERMANN, TRUCKSAESS, S. 175) das primäre Prod. der photochemischen Umlagerung darstellen dürfte. — Die bei 68° schm. *Allozimtsäure* hat Vf. nicht beobachtet; jedoch wurde durch Bestrahlung einer Bzl.-Lsg. dieser S. leicht die gewöhnliche *Zimtsäure vom F. 133°* erhalten. — Die *Isomerisation der Maleinsäure zu Fumarsäure* tritt nach CIAMICIAN und SILBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 4266; C. 1904. I. 373) im Sonnenlicht nur sehr langsam ein (nach 12 Monate langer Belichtung waren nur 12,5% umgewandelt); die *Umlagerung der Fumar- in Maleinsäure* dagegen läßt sich in alkoh. Lsg. durch die Uviollampe erreichen, und zwar schon nach 8-tägiger Belichtung. STELZNER.

H. Rupe und J. Bürgin, *Kohlenwasserstoffe aus Cinnamylchlorid*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2Cl$ (Styrylchlorid). Das aus Cinnamylchlorid und Mg entstehende GRIGNARDSche Salz liefert beim Zersetzen mit W. ein Gemenge zweier KW-stoffe. 67 g Cinnamylchlorid liefert 57 g KW-stoff, wovon 10—15 g fester Körper abgesaugt wurde. Cinnamylbromid reagiert ebenso. *Fester KW-stoff*: 1,6-Diphenylhexadien-1,5, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Weiße Blättchen aus A. oder Eg., die ähnlich wie Zimtaldehyd riechen u. rötlichblau fluorescieren, auch in Lsg., F. 82° ; Kp.₁₁ 211° . Ll. in Aceton, Chlf., Bzl., Bzn., Pyridin; l. in Ä.; zwl. in k. A. und Eg. — *Tetrabromid*. Der KW-stoff, in niedrig sd. P.Ae. gel., liefert leicht, mit 4 At.-Gew. Br versetzt, ein Tetrabromid. Weiße Nadeln, F. 194° , aus Gemisch von Aceton und A. Zwl. in h. A., l. in Aceton.

Flüssiger KW-stoff: 1,4-Diphenyl-1-äthylbuten-3, $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$
 $CH_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Der

vom festen abgesogene fl. KW-stoff enthielt noch ziemlich viel von dem festen. Durch sorgfältige fraktionierte Dest. wurde er rein erhalten. Farblose, leicht bewegliche Fl. von schwachem Zimtgeruch; Kp_{11} 190°; zwl. in k. A., D_4^{20} 0,9915; $n_D^{20} = 1,58800$. — *Hydrobromid*. Man erhitzt mit HBr-Eg.-Lsg. (0° gesättigt) im Überschuß 3 Stdn. bei 100°, gießt auf Eis, nimmt in Ä. auf, wäscht die Lsg. mit $KHCO_3$. Nach dem Verdunsten des Ä. hinterbleibt als ein dunkles, zähflüssiges Öl das Monohydrobromid. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ gibt der fl. KW-stoff Benzoesäure und Phenylbernsteinsäure, F. 164—165°. Die B. des fl. KW-stoffs erklärt sich demnach wie folgt:



Es lagert sich also 1 Mol. der Mg-Verb. an die Doppelbindung eines zweiten Moleküls an.

Cinnamylbromid. 13,4 g Zimtalkohol werden in Bzl. mit 18,5 g PBr_3 $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht. Man gießt von der phosphorigen S. ab und destilliert zuerst das Bzl. auf dem Wasserbad, dann das Bromid als farblose Fl. über, die in der Vorlage erstarrt. Kp_{10} 130°. Weiße Nadeln aus A., F. 30°. Seine Dämpfe reizen die Augen und ätzen die Haut. — *1-Phenyl-3-brompropan*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$. Aus Hydrozimtalkohol und PBr_3 . Farblose Fl. von süßlichem Geruch. Kp_{11} 109°. Ausbeute 83% der Theorie. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 172—78. 21/1. 1910. [20/12. 1909.] Basel. Univ.-Lab.) ALEFELD.

B. Tarassow, *Einwirkung von Magnesium auf ein Gemisch von Benzophenon und Allylbromid*. (*Synthese des Allyldiphenylcarbinols*.) (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 785; C. 1908. II. 1412.) Die Einw. von 6 g Mg auf 40 g Benzophenon und 30 g Allylbromid verläuft recht heftig. *Allyldiphenylcarbinol*, $C_{16}H_{10}O$, Kp_{27} 183—184°, schwerflüssig, von charakteristischem Geruch; bei der Dest. an der Luft tritt geringe Zers. ein. ($Kp.$ 300°); $D_4^{23,8}$ 1,0720; gibt mit Brom ein zähes, leicht zersetzliches Bromid. — Bei der Oxydation des Carbinols nach WAGNER mit $KMnO_4$ entsteht *1,1-Diphenylbutan-1,3,4-triol*, $C_{16}H_{18}O_3$, $(C_6H_5)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$; F. 136—137°; kleine Nadeln aus W.; ll. in h. A., Ä.; wl. in Lg.; hygroskopisch. Bei der Oxydation mit mehr $KMnO_4$ (10 g Alkohol u. 19 g $KMnO_4$) entsteht *β -Diphenyläthylenmilchsäure*, $C_{16}H_{14}O_3$, $(C_6H_5)_2 \cdot COH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; F. 212°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 1309—13. 10/11. [Sept.] 1909. Kiew. Organ. Lab. der Univ.) FRÖHLICH.

W. Kusjmin, *Einwirkung von Magnesium auf ein Gemisch von Phenyl-p-tolylketon und Allylbromid* (vgl. vorst. Abhandlung). *Phenyl-p-tolylallylcarbinol* aus Mg, Phenyl-p-tolylketon u. Allylbromid; $C_{17}H_{18}O$, $(C_6H_5)(CH_3 \cdot C_6H_4) \cdot COH \cdot C_3H_7$; Kp_{30} 201—202° (unter geringer Zers.). Ausbeute 90% Rohprodukt. — *1-Phenyl-1-p-tolylbutan-1,3,4-triol* aus obigem Carbinol durch Oxydation nach WAGNER; $C_{17}H_{20}O_3$; $(C_6H_5)(CH_3 \cdot C_6H_4) \cdot COH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$; F. 149—150°; Krystalle aus A.; l. in A., Bzl., Ä., wl. in W. — *β -Phenyl- β -p-tolyläthylenmilchsäure*, durch stärkere Oxydation des Carbinols; $C_{16}H_{16}O_3$, $(C_6H_5)(CH_3 \cdot C_6H_4) \cdot COH \cdot CH_2 \cdot COOH$; F. 181° (Zers.); Nadeln aus A. — $K \cdot C_{16}H_{15}O_3$; krystallinische Masse. — $Ag \cdot C_{16}H_{15}O_3$ amorph. — $Cu(C_{16}H_{15}O_3)_2$; amorph; ll. in Ä. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 1314—19. 10/11. [Sept.] 1909. Kiew. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

E. Grischkewitsch-Trochimowski, *Tertiäre Alkohole der p-Tolylallylreihe*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1685; C. 1909. I. 846.) *Methyl-p-tolyl-*

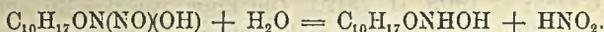
allylcarbinol, Kp.₁₆ 123°, D.¹⁴₄ 0,9832, n₁₄ = 1,5235. — *Äthyl-p-tolyllallylcarbinol*, aus 4,1 g Mg, 23 g Äthyl-p-tolyketon und 19,5 g Allylbromid, C₁₃H₁₈O; Kp.₁₈ 133—135°, D.²²₄ 0,9664, n₂₂ = 1,5209; Ausbeute 75%. Die entsprechende *Komplexverbindung*, (CH₃·C₆H₄)₂(C₂H₅)₂(C₃H₅)₂·C·O·Mg·Br·(C₂H₅)₂O, konnte leicht isoliert werden, in großen, farblosen Krystallen. — *β-Äthyl-p-tolylläthylmilchsäure* aus obigem Carbinol mit KMnO₄; F. 109—111°. — *Propyl-p-tolyllallylcarbinol*, aus 25 g Propyl-p-tolyketon, 20 g Allylbromid u. 4,3 g Mg; C₁₄H₂₀O; Kp.₁₃ 138—139°; D.²⁰₄ 0,9531, n₂₀ = 1,5168; dickflüssig, charakteristischer Geruch; Ausbeute 75%. — *Isopropyl-p-tolyllallylcarbinol*, C₁₄H₂₀O, aus 38,8 g Isopropyl-p-tolyketon, 35 g Allylbromid und 7,3 g Mg; Kp.₂₁ 140—143°, D.^{10,5}₄ 0,9542; n_{10,5} = 1,5138; dickflüssig, charakteristischer Geruch. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 1326—32. 10/11. [Sept.] 1909. Kiew. Organ. Lab. d. Univ.)

FRÖHLICH.

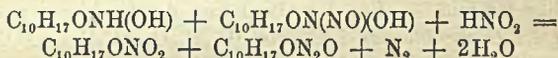
W. Smirnow, *Synthese des Hexahydrocymols*. Vf. ging vom leichtzugänglichen Methyl-p-tolyketon aus, das nach GRIGNARD in den *β-p-Tolyisopropylalkohol*, C₁₀H₁₄O, übergeführt wurde; (CH₃C₆H₄)₂·C·OH(CH₃)₂, Kp.₁₅ 109°, D.²⁰₄ 0,9769, n₂₀ = 1,5162; Ausbeute 80%; farblose Fl. von starkem Geruch. — *Hexahydrocymol (Menthan)*, C₁₀H₂₀, aus obigem A. durch Reduktion mit Wasserstoff in Ggw. von Nickel bei 150°; Kp.₇₅₅ 170—172°; D.²⁰₄ 0,7974, n₂₀ = 1,4380; schwacher Pfefferminzgeruch. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 1374—75. 10/11. 1909. Moskau. Univ.-Lab.)

FRÖHLICH.

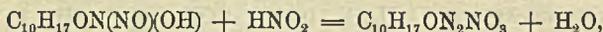
Guido Cusmano, *Über das Verhalten dicyclischer Hydroxylamine und Hydroxylaminooxime gegenüber salpetriger Säure*. I. Mitteilung. (Vgl. Vf. u. FRANCESCONI, Gaz. chim. ital. 39. II. 105. 115; C. 1909. II. 1341.) *Pulegonnitroshydroxylamin (Menthonisonitramin)* zers. sich, je nach den Bedingungen, entweder gemäß der Formel I. unter Abscheidung von HNO₂ nach der Gleichung:



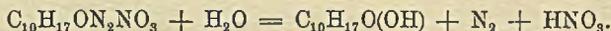
Die HNO₂ wirkt aber weiter auf das gebildete Pulegonhydroxylamin und die ursprüngliche Verb. ein unter B. von N, *Nitro-* und *Nitrosomenthon*:



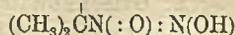
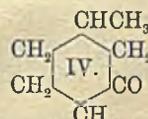
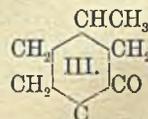
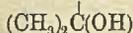
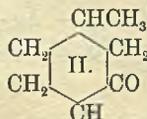
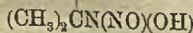
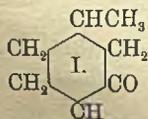
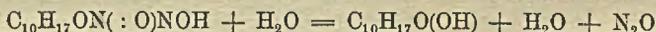
oder aber unter Diazotierung:

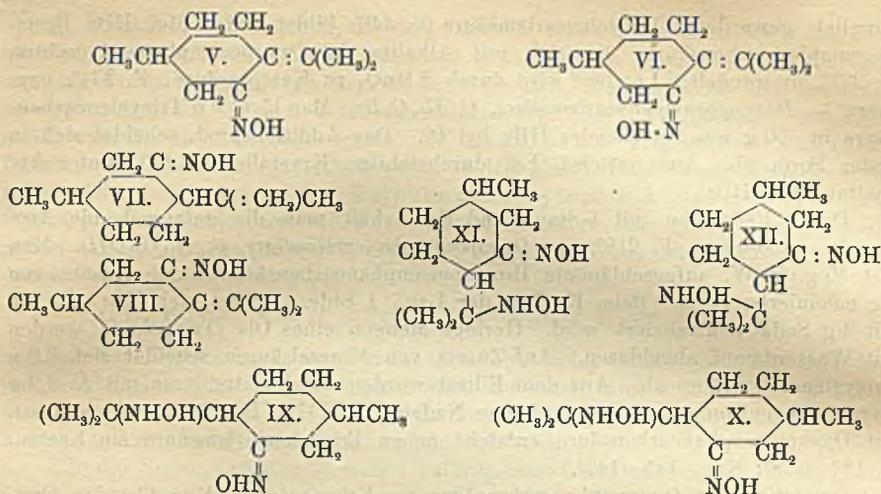


wobei sich der Diazokörper, wie meist in der Fettreihe, sogleich zers.:



Das so entstehende *8-Oxymenthon* (Formel II.) entwässert sich als tertiärer A. leicht zu *Pulegon* (Formel III.). In Ggw. von Alkali hydrolysiert sich das Pulegonnitroshydroxylamin gemäß der tautomeren Formel IV. nach der Gleichung:





Experimenteller Teil. Bei Einw. von Hydroxylamin auf Pulegon sind bisher erhalten worden: Pulegonhydroxylamin von PLEISSNER (LIEBIGS Ann. 262. 6), F. 154°, ein Oxim von WALLACH (LIEBIGS Ann. 277. 160, vgl. auch WALLACH, Terpene und Campher, Leipzig 1909) und das Pulegonhydroxylaminnoxim von SEMMLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 146; C. 1905. I. 526), F. 118°. Vf. gewann noch ein anderes Oxim, F. 98°, das aus dem WALLACHSchen durch Einw. von HCl entsteht und mit diesem entweder stereoisomer (Formel V. u. VI.), bzw. strukturisomer (Formel VII. u. VIII.) ist oder aber als wahres Pulegonoxim zu betrachten wäre. Nach der etwas modifizierten SEMMLERSchen Arbeitsweise gewann Vf. außer dem von SEMMLER erwähnten *Pulegonhydroxylaminnoxim*, das als α -Verb. zu bezeichnen wäre, noch ein offenbar stereoisomeres β -Oxim (Formeln IX. u. X., bzw. XI. u. XII.). Zur Umwandlung des WALLACHSchen Oxims, F. 120°, in das Isomere, F. 98°, wurde die Lsg. des ersteren in trockenem Ä. mit HCl-Gas gesättigt. Krystalle (aus Ä. oder PAe.), $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}$, sl. in Ä., wl. in PAe., l. in A., wl. in verd. SS., flüchtig mit H_2O -Dämpfen, ziemlich beständig gegen Alkalien, reduziert w. FEHLINGSche Lsg. Bei der Darst. des Pulegonhydroxylaminnoxims- α nach SEMMLER wurde noch in den Mutterlaugen das isomere β -Oxim, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$, gefunden, Krystalle (aus $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Ä.}$), F. 143°, im Gegensatz zu seinem Isomeren ganz unl. in Ä. Das nach HARRIES und ROEDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3357; C. 1900. I. 196) bereitete *Pulegonnitrosohydroxylamin* wurde (aus Methylalkohol durch W.) in Krystallen, F. 35°, erhalten, sl. in Bzl., Ä., A., Lg., gibt die LIEBERMANNsche Rk; die äth. oder alkoh. Lsgg. färben sich mit FeCl_3 rot. *Semicarbazon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3$, aus der methylalkoh. Lsg. des Nitrosoprod. durch eine wss. Lsg. von Semicarbazidacetatlsg. Gelbliche Krystalle, F. 165°, l. in Na_2CO_3 u. in verd. SS. Mit Hydroxylamin lieferte die Nitrosoverb. einen weißen, bei 200° sich zers. Körper. Die in W. suspendierte oder in organischen Solvenzien gel. Nitrosoverb. ist bei gewöhnlicher Temp. beständig, zers. sich aber an der Luft oder im Vakuum zu 8-Nitromenthon (s. o.), F. 80°, u. in dieses übergehendem 8-Nitrosomenthon neben Pulegon. (Gaz. chim. ital. 39. II. 453—67. 17/12. [19/6.] 1909. Cagliari. Allgem. chem. Univ.-Institut.)

ROTH-Cöthen.

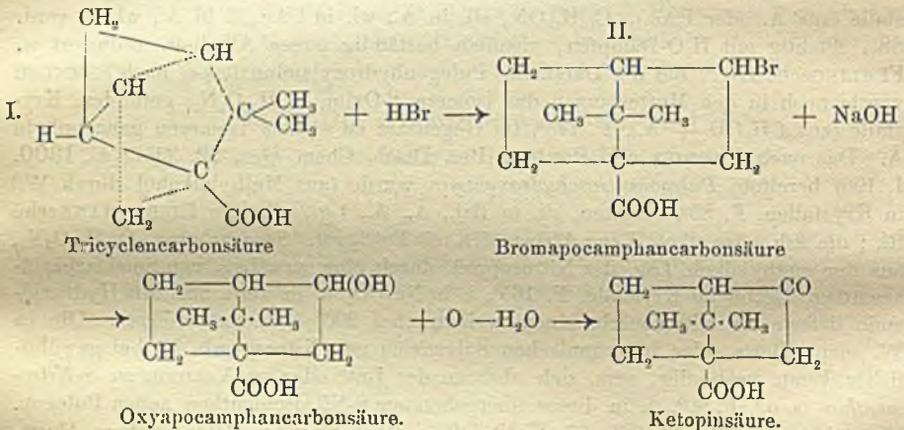
J. Bredt und R. May, *Neue Methode zur Darstellung der Ketopinsäure aus Brom-, bzw. Oxyapocamphancarbonsäure, ein Beitrag zur Konstitutionsermittlung der Tricyclencarbonsäure*. Vorläufige Mitteilung. Die durch Vf. leicht zu-

gänglich gewordene Tricyclencarbonsäure (S. 440) bildet mit 1 Mol. HBr Bromapocamphancarbonsäure, die sich mit Alkalien in Oxyapocamphancarbonsäure, F. 237°, umwandelt. Letztere wird durch KMnO_4 zu Ketopinsäure, F. 234°, oxydiert. — *Bromapocamphancarbonsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}$. Man löst 20 g Tricyclencarbonsäure in 100 g wss. rauchender HBr bei 0°. Das Additionsprod. scheidet sich in fester Form ab. Aus mitteld. Lg. durchsichtige Krystalle, F. 195° (unter Abspaltung von HBr).

Durch Reduktion mit Z-Staub und Eg. erhält man die entsprechende *Apo-camphancarbonsäure*, F. 218°. — *Oxyapocamphancarbonsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2(\text{OH})$. Man löst 10 g in W. aufgeschlämmte Bromapocamphancarbonsäure durch Zusatz von 2 g calcinierter Soda. Beim Kochen der Lsg., 1 Stde., spaltet sich HBr ab, die mit 3 g Soda neutralisiert wird. Geringe Mengen eines Öls (Tricyclen?) werden mit Wasserdampf abgeblasen. Auf Zusatz von Mineralsäuren scheidet sich 0,9 g Tricyclencarbonsäure ab. Aus dem Filtrat wurden durch Extrahieren mit Ä. 6,2 g Oxy Säuren gewonnen. Aus Lg. kleine Nadeln, F. 237°. Bei der trocknen Dest. der Oxyapocamphancarbonsäure entsteht neben Tricyclencarbonsäure ein Lacton, F. 137—138°; Kp_{16} 145—147°.

Oxydation der Oxyapocamphancarbonsäure zu Ketopinsäure. Man löst 5 g Oxy Säure in W., neutralisiert mit NaOH und läßt unter Einleiten von CO_2 in 12 Stdn. unter Turbinieren ca. 557 cem einer 0,5%ig. KMnO_4 -Lsg. zutropfen bis zur dauernden Rotfärbung. Durch Ausäthern der eingeeengten und dann angesäuerten Lsg. erhält man 4 g Ketopinsäure. F. 234°. Nadelchen aus Lg. Die *Oxydation der Ketopinsäure zu Carboxylapocamphersäure* verläuft glatt, wenn man 1 g Ketopinsäure mit 25 cem HNO_3 auf dem Wasserbad 6 Stdn. erwärmt. Aus der im Vakuum eingeeengten HNO_3 -Lsg. scheidet sich 0,8 g Carboxylapocamphersäure (Blättchen) ab. Aus Eg. umkrystallisiert, F. 198° (unter Abspaltung von CO_2 und H_2O). Das salpetersaure Filtrat wird durch Eindampfen mit W. vom HNO_3 befreit, in Ä. gelöst und durch Zusatz von Lg. die letzten Reste von Carboxylapocamphersäure zur Krystallisation gebracht.

Vff. geben der *Tricyclencarbonsäure* auf Grund ihrer Beziehungen zur Ketopinsäure folgende Konstitution:



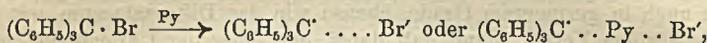
(Chem.-Ztg. 34. 65—66. 22/1. 1910. Aachen Techn. Hochschule.)

ALEFELD.

L. H. Baekeland, *Über lösliche und schmelzbare harzartige Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd*. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 545—49. — C. 1909. II. 907.)

HELLE.

A. Hantzsch und Kurt H. Meyer, *Über die Bildung farbloser Ionen aus Triphenylmethylbromid*. HANTZSCH, GOMBERG u. v. BAEYER haben die Tatsache, daß die Lsg. des farblosen Triphenylmethylchlorids in SO_2 gelb ist und den elektrischen Strom wie ein Salz leitet, zu erklären versucht unter Annahme von Ionisation oder B. echter Carboniumsalze. Vf. erbringen nun den Nachweis von farblosen Ionen aus Triphenylmethylbromid, so daß jene Voraussetzung hinfällig wird, bezw. nicht notwendig ist. — Triphenylmethylbromid löst sich in reinem Pyridin völlig farblos und leitet in dieser Lsg. sofort sehr gut; letztere enthält daher, ähnlich wie die gelbe SO_2 -Lsg., die Ionen des zum Carboniumsalz gewordenen Triphenylmethylbromids:



obgleich das Triphenylcarboniumion in dieser Pyridinlsg. farblos ist. Die hohe Anfangsleitfähigkeit sinkt innerhalb ca. 1 Stde. auf einen etwa halb so großen Wert, der konstant bleibt, und dem aus Pyridin und Triphenylmethylbromid entstandenen Triphenylmethylpyridoniumbromid zukommt.

Für die Verss. verwendete man sorgfältig entwässertes Pyridin, dessen Leitfähigkeit vernachlässigt werden konnte; wegen der geringen Löslichkeit des Triphenylbrommethans konnten größere Konzentrationen nicht untersucht werden. Die bei verschiedenen Verdünnungen erhaltenen Werte (25°) sind tabellarisch zusammengestellt. — Zur Darst. des *Triphenylmethylpyridoniumbromids*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5 \cdot \text{Br}$, gibt man zur Lsg. von Triphenylbrommethan in Bzl. Pyridin; lange, farblose Nadeln; ll. in Pyridin; wird durch W. in Triphenylcarbinol u. Pyridoniumbromid gespalten. — Chinolin und Dimethylanilin vereinigen sich nach den von den Vf. bestätigten Verss. NEFs nicht mit Triphenylmethylbromid. — Auch in der farblosen Acetonlsg. leitet Triphenylmethylbromid; die Leitfähigkeit steigt rasch, vielleicht deshalb, weil das Aceton W. abspaltet, welches das Triphenylbrommethan zers. — In Acetonitril löst sich letzteres gelblich, bei 0° farblos; die Lsg. zeigt konstante Leitfähigkeit. — Das Auftreten farbiger Ionen läßt sich demnach nicht durch Ionisation allein erklären; vielleicht vereinigt sich das zwar farblose, aber im äußersten Violett schon etwas absorbierende Triphenylmethylion mit gewissen auxochromen Anionen $[\text{ClO}_4^- \text{ oder } \text{Cl}(\text{SO}_3)_n^-]$ zu farbigen Komplexen. — *Triphenylchloromethan* zeigt in Pyridin anfangs eine nur geringe Leitfähigkeit, die langsam ansteigt; das Carboniumsalz leitet also hier schlechter als das daraus entstehende Ammoniumsalz. — Die aliphatischen Halogenide (*Tertiärbutyljodid* und *Jodmethyl*) bilden in Pyridin gar keine Carboniumionen, denn ihre Leitfähigkeit steigt von 0 langsam bis zum Wert der Alkylpyridoniumsalze. — *Triphenyltrimethyläthan*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$, aus der Mg-Verb. des tertiären Butylchlorids u. Triphenylmethylbromid; farblose Nadelchen (aus Ä.-Lsg.); F. 185°; verhält sich völlig wie ein gesättigter KW-stoff. — In einer Nachschrift spricht HANTZSCH über die *Phenylacridoniumsalze* und ihre Analoga, welche GOMBERG (S. 442) als Carboniumsalze auffaßt. Mit Rücksicht auf die eigenen Forschungen glaubt Vf., an der alten, wohlbegründeten Anschauung festhalten zu müssen, daß die Salze und die primären Basen der Acridinreihe echte Ammoniumsalze und echte Ammoniumbasen sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 336—40. 12/2. [12/1.]) Jost.

Kurt H. Meyer, *Über die Additionsverbindungen von Ketonen und Chinonen mit Säuren und Phenolen*. Die von dem Vf. in einer früheren Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1149; C. 1909. I. 1556) angedeutete Ansicht, daß die *Phenochinone* (*Chinkydrone*) und die tiefer gefärbten Additionsprodd., welche Chinone u. Ketone mit SS. u. Metallechloriden geben, wesensverwandt u. Glieder einer Gruppe von Additionsverb. sind, wird näher begründet und ausgeführt. — Aliphatische

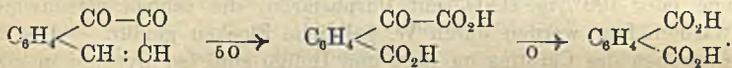
Ketone scheinen, auch wenn sie in freiem Zustande gefärbt sind, keine tiefer gefärbten Verb. mit Phenolen und Metallchloriden zu geben; Diacetyl, Triketopentan, Campherchinon und Phoron geben mit SnCl_4 in indifferenten Lösungsmitteln keine oder farblose Ndd. — Während Acetophenon nur farblose Doppelverb. (z. B. mit SnCl_4) liefert, bildet *Benzophenon* mit Metallchloriden hellgelbe Verb. Die früher beschriebene hellgelbe Verb. mit SbCl_5 (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2575; C. 1908. II. 865) dissoziiert in CS_2 in der Wärme. (Das gleiche ist bei den Verb., aus Benzil und SnCl_4 der Fall.) Die hellgelbe Lsg. des Benzophenons in H_2SO_4 enthält vermutlich ein Sulfat, das sich aber nicht isolieren läßt. Erhalten wird dagegen ein schwach gelb gefärbtes Nitrat, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}\cdot\text{HNO}_3$. Das Benzophenon bildet also, wenn auch in geringerem Grade, ebenso wie das Dibenzalacetone mit SS. gefärbte tiefer farbige Verb., ohne daß dabei ein chinoider Chromophor entsteht. Benzophenon u. Benzophenonchlorid stehen in demselben Verhältnis wie Dibenzalacetone und sein Chlorid. (Vgl. GOMBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1837; C. 1902. II. 213; BAEYER, VILLIGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1189; C. 1902. I. 1004; STRAUS, ECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2993; C. 1906. II. 1427.)

Während das Benzophenon mit SnCl_4 , Trichloressigsäure, SO_2 oder mit Phenolen keine Additionsverb. liefert, lassen sie sich beim *Fluorenon* darstellen. Wie das Phenanthrenchinon liefert auch das Fluorenon (vgl. STOBBE, SEYDEL, S. 357) zwei Reihen verschieden gefärbter Doppelverb. AlBr_3 gibt eine tief violettrot gefärbte Verb. $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}\cdot\text{AlBr}_3$, während das Nitrat, Hydrochlorid, Trichloracetat u. die Verb. mit HgCl_2 , SnCl_4 u. SO_2 orangefarben sind. In der Lsg. in H_2SO_4 sind vermutlich je nach den Umständen beide Formen vorhanden; die violette Lsg. wird auf Zusatz von W. allmählich orangefarben und erst auf weiteren Zusatz von W. farblos unter Ausscheidung von Fluorenon. Mit α -Naphthol gibt Fluorenon zwei Verb.; eine orangegelbe aus zwei Mol. Fluorenon und einem Mol. Naphthol und eine rote aus je einem Mol. der Komponenten. — Während Dibenzalacetone nur in geringem Grade zur Chinhydrinbildung befähigt zu sein scheint, löst sich das *Dianisalacetone* mit intensiv gelber Farbe in Phenol auf und gibt mit α -Naphthol eine orangegelbe Verb. aus 2 Mol. Keton u. 3 Mol. Naphthol. — Die tiefer gefärbten Additionsverb. der Chinone und Ketone mit Phenolen einerseits und mit Säuren, Metallchloriden und SO_2 andererseits gehören derselben Klasse von Additionsverb. an. Ihnen sind die tiefere Farbe, große Krystallisationsfähigkeit und leichte Spaltbarkeit gemeinsam. Es gibt zwei Reihen von Phenochinonen, hellere mit 1 Mol. Phenol und dunklere mit 2 Mol., u. ebenso bilden einige Chinone, sowie Fluorenon u. Dibenzalacetone 2 Arten von Säuresalzen. Schließlich dissoziieren beide Arten von Verb. in der Hitze in Lsg.; ihre B. aus ihren Komponenten verläuft also exotherm unter Wärmeabgabe (vgl. dagegen HAAKII S. 267).

Nitrat des Benzophenons, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}\cdot\text{HNO}_3$. Mittels k. HNO_3 (D. 1,4) dargestellt. Schwach hellgelbes Öl, wird durch A., Ä. etc. entfärbt; gibt mit Eiswasser Benzophenon. — *Fluorenon. Nitrat*, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}\cdot\text{HNO}_3$. Orangefrote Nadeln; verliert beim Stehen HNO_3 ; zers. sich mit A., Ä. oder W. unter B. von Fluorenon. — Fluorenon nimmt im Äther-Kohlensäuregemisch HCl beim Überleiten auf u. färbt sich dabei orangefarben. — *Trichloracetat*, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}\cdot\text{C}_2\text{HO}_2\text{Cl}_3$. Aus den Komponenten in h. Benzin. Ziemlich luftbeständige, orangefarbene Nadeln, F. 58°. — *Verb.* $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}\cdot 2\text{HgCl}_2$. Aus den Komponenten in Eg. Orangefarbene Nadeln. — *Verb.* $(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O})_2\text{SnCl}_4$. Braungelbe Krystalle aus CS_2 . — Bei starkem Abkühlen einer Lsg. von Fluorenon in fl. SO_2 scheiden sich die orangefarbenen Nadeln eines Additionsprodd. aus, das bei Zimmertemperatur alles SO_2 abgibt. — *Verb.* $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}\cdot\text{AlBr}_3$. Dunkelrote, fast schwarze Krystalle aus CS_2 , zers. sich beim Aufbewahren. — *Verb.* $2\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$. Aus überschüssigem Fluorenon u. α -Naphthol in Bzn. Orangefarbene Nadeln, F. 66–67°. — *Verb.* $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$. Aus der vorigen Verb. u. α -Naph-

thol in Bzn. oder aus Fluorenon u. überschüssigem Naphthol in Bzn. Rote Krystalle, F. 89°. — *Dianisalaceton*. Verb. von 2 Mol. Keton mit 3 Mol. α -Naphthol. Aus den Komponenten in Lg. Orangegelbe Nadeln, F. 69°, wird durch Ä. oder A. gespalten. — Verb. mit SO_2 . Orangegelbe Krystalle, geben beim Erwärmen SO_2 . — *Trichloracetat des Phenanthrenchinons*, $C_{14}H_8O_2 \cdot C_2HO_2Cl_3$. Aus den Komponenten in CCl_4 . Ziegelrote Nadeln, F. 138°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 157—164. 22/1. 1910. [24/12. 1909.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaft.) SCHMIDT.

C. H. Robinson, *Notiz über die Oxydation von β -Naphthochinon*. Wie DALY (Journ. of Physical Chem. 11. 105; C. 1907. II. 67) gefunden hat, wird bei der Oxydation des Naphthalins und mancher seiner Derivate in alkal. Lsg. mit $KMnO_4$ weniger O verbraucht, als für die Oxydation zu Phthalonsäure, $C_6H_4(COCO_2H)CO_2H$, erforderlich wäre. Vf. untersuchte die Oxydation des β -Naphthochinons in der Hoffnung, die Diketosäure, $C_6H_4(COCO_2H)_2$, aufzufinden. Naphthochinon wurde in alkal. und in saurer Lsg. mit $KMnO_4$ oxydiert und der Überschub jodometrisch bestimmt. Es ergaben sich für das Verhältnis der jeweils verbrauchten Mengen O die Werte 4,65 u. 4,75, entsprechend der Gleichung:



Auch Verss., durch Analyse während der Oxydation Zwischenprodd. aufzufinden, waren ohne Erfolg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 117—19. Jan. Univ. of Toronto.)

ALEXANDER.

Richard Willstätter und Heinr. H. Escher, *Über den Farbstoff der Tomate*. Die Vf. haben das Verhältnis dieses Farbstoffs (*Lycopin*) zum Carotin geprüft. Beide Farbstoffe sind nicht identisch (vgl. auch SCHUNCK, Proc. Roy. Soc. London 72. 165; MONTANARI, Staz. sperim. agrar. ital. 37. 909; C. 1903. II. 1195; 1905. I. 544). Sie zeigen beide das Atomverhältnis C_6H_7 , die ebullioskopische Molekulargewichtsbest. ergibt, daß sie Isomere der Formel $C_{46}H_{50}$ sind. In bezug auf die Konstitution scheinen sich beide Farbstoffe nicht so ganz nahe zu stehen; das Verhalten gegen die Halogene ist dafür zu verschieden; gleichartig ist das Verhalten gegen O, aber das Lycopin übertrifft in der Geschwindigkeit der Autoxydation bei weitem das Carotin.

Darst. des Farbstoffes. Sie erfolgte aus frischen Tomaten im wesentlichen nach MONTANARI. Bessere Ausbeuten ergab die Darst. aus reinen Tomatenkonserven. Es wurde mit 96%ig. A. ausgeschüttelt, koliert, mit gelindem Druck abgepreßt, das Durchschütteln mit A. und Abpressen wiederholt, mit stärkerem Druck zu einer krümeligen M. gepreßt, auf dem Dampfkessel vollständig getrocknet, in der Pulvermühle gemahlen, das Mehl mit CS_2 erschöpft, der Auszug unter vermindertem Druck eingedampft, gegen das Ende in einem Bad von 40°, der rotbraune Brei mit dem dreifachen Volumen absol. A. verd., abgesaugt, mit PAe. gewaschen u. aus CS_2 mit absol. A. gefällt oder besser aus Gasolin (Kp. 50—80°) umkrystallisiert (1 g aus 4—5 l kochendem Gasolin). Ausbeute aus 74 kg Konserven 11 g einmal umkrystallisierter Farbstoff. — In zwei alkoh. Mutterlaugen des Lycopins aus Konserven krystallisierten bei monatelangem Stehen kleine Mengen Carotin aus. — Das Lycopin (F. 168—169° korr.) bildet ein dunkelrotbraunes Pulver, ein hell- oder dunkelcarminrotes, samtglänzendes, verfilztes Krystallaggregat von wachsartiger Konsistenz, das aus langgestreckten mkr., meist am Ende zerklüfteten Prismen besteht, oft auch lange, haarfeine Nadeln (Carotin bildet rhombische Blättchen und Täfelchen, *Xanthophyll* vierseitige Täfelchen und derbe Prismen mit schwalbenschwanzähnlichen Zwillingsbildungen), stumpf braunrote Flocken mkr.

dünnen Krystalle. U. Mk. sind die Krystalle bräunlichrosa bis carminrot, da wo die Prismen sich kreuzen, stark blaustichig rot (Carotin ist immer orangerot bis rot, Xanthophyll gelb und nur da, wo Krystalle sich überdecken, auffallend rot). Die CS_2 -Lsg. des Lycopins hinterläßt auf Papier einen braunen (die des Carotins einen orangeroten, die des Xanthophylls einen goldgelben) Fleck. Die Lsgg. in CS_2 sind stark blaustichig rot (die Carotinlsg. ist gelbstichig rot). Die äth. Lsg. tingiert viel weniger als die des Carotins, die alkoh. Lsg. ist, h. gesättigt, dunkelgelb, etwas brauner als die goldgelbe Carotinlsg. Es ist ll. in k. Chlf., beträchtlich l. in k. Bzl., leichter l. in höher sd. Lg. als in PAe. Mit konz. H_2SO_4 liefert Lycopin wie Carotin eine tief indigblaue Lsg., Lycopin l. sich beim Eintragen in

Löslichkeit in:	Lycopin:	Carotin:	Xanthophyll:
Äther beim Kochen	1 g in etwa 3 l	1 g in etwa 900 ccm	1 g in etwa 300 ccm
Alkohol b. Kochen	äußerst schwer	recht schwer	ziemlich leicht
CS_2 in der Kälte	1 g in 50 ccm	spielend	ziemlich schwer
PAe. beim Kochen	1 g in etwa 10 l	1 g in etwa $1\frac{1}{2}$ l	fast unlöslich

rauchende oder 100%ig. HNO_3 mit Purpurfarbe, die schnell verschwindet; aus der entfärbten Lsg. werden durch W. gelbliche Flocken gefällt. — Die zwei Absorptionsstreifen des Carotins im Blau und Indigo sind bei Lycopin in alkoh. Lsg. stark gegen Rot verschoben und befinden sich in der grünen und blauen Region. Eine stärkere Lycopinlsg. läßt gerade da Licht durch, wo eine Carotinlsg. entsprechender Konzentration starke Absorption aufweist. In CS_2 -Lsg. sind die Absorptionsstreifen stark gegen das rote Ende des Spektrums verschoben, so daß beim Lycopin zwei Bänder im Grün liegen, ein drittes im Blau; Carotin weist in der sichtbaren Region nur ein einziges Band im Grün und eins im Blau auf.

Lycopin absorbiert Sauerstoff aus der Luft, in 10 Tagen 30%, Carotin 0,25%, bleicht aus und nimmt dabei einen anderen Geruch als Carotin an. An der Luft wurde es konstant mit einer Gewichtszunahme von 41,24%, das oxydierte Präparat verliert im Vakuum über P_2O_5 7,72%; das exsiccatorrockene Oxydationsprod. enthält 32,5% O. — Mit Jod liefert Lycopin im Gegensatz zu Carotin nur amorphe Prodd. von schwankendem J-Gehalt; mit etwas CS_2 und viel Ä. gel. und mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes J in äth. Lsg. versetzt, ergab es dunkelgrüne, gallertartige Flocken mit 34—37% Jod (berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{J}_2$ 32% J). — Mit Brom wird viel HBr freigemacht, zum Unterschied von Carotin nimmt es weit mehr Br auf als HBr austritt; es färbt sich mit Spuren von Bromdampf zunächst grün, ist ll. im Überschuß von Br zu einer Lsg., die etwa 12 Mol. HBr entwickelt; das nach dem Verjagen des Br hinterbleibende Prod. gibt beim Erwärmen mit wasserfreier Ameisensäure ein Bromid $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{Br}_{20}$, eine fast weiße, krystallinisch aussehende M., die bei etwa 148° unter Bräunung zu sintern beginnt, sich bei etwa 174° zers. und sl. ist in Bzl.

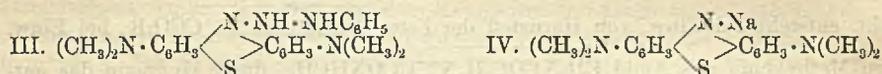
Carotin. Bei dem aus Karotten dargestellten Carotin wurde die Formel von WILLSTÄTTER und MIEG (LIEBIGS Ann. 355. 8; C. 1907. II. 1079) bestätigt. Bei vollkommen reinem Carotin beginnt die Autoxydation mit sehr geringer Geschwindigkeit (in den ersten 5 Tagen Gewichtszunahme 0,3%) und steigert sich dann zu einer sehr großen (vom 15. bis zum 20. Tag Zunahme von 16%). Dabei zeigt es veilchenwurzelartigen Geruch, der früher mit Unrecht dem reinen KWstoff zugeschrieben wurde. Die Zunahme bei Konstanz an freier Luft oder in reinem O beträgt um 35% (berechnet für 12 Atome O 35,82%), im wasserdampfgesättigten Raum bei gewöhnlicher Temp. etwa 41%; im Exsiccator gingen davon 2 Mol. H_2O (6,7% von Carotin) fort. Auch scheint sich organische Substanz bei der Autoxydation zu verflüchtigen. — *Carotintriiodid*, $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{I}_3$, entsteht aus

Carotin und $\frac{1}{3}$ seines Gewichts an Jod, gel. in Bzl., CS_2 oder $\text{CS}_2\text{-Ä.}$ im doppelten Gewicht des Jods; metallischglänzende, dunkelviolette, wetzsteinförmige Blättchen; F. 136—137°. — *Verb.* $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{Br}_{22}$ (?); aus 0,5 g zerriebenen Carotin in 16 g Br bei 0° unter Schütteln (die Krystalle von Carotin werden durch Spuren Br kantharidengrün gefärbt, in der Durchsicht blau); fällt auf Zusatz von wasserfreier Ameisensäure als spröde, weiße M. aus, welche Struktur von Krystallfragmenten aufweist; zers. sich bei etwa 171—174° unter Braunfärbung und Aufblähen; spielend l. in Bzl. und CS_2 , zll. in Ä., wl. in h. A. und P.Ae., unl. in Eg. und Ameisensäure; gibt bei der Reduktion (Zn-Staub u. Eg.), sowie mit Ag-Acetat nur einen kleinen Teil des Br ab unter B. amorpher Prodd. — Ein ähnliches *Bromid*, $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{Br}_{22}$, entstand aus *Xanthophyll*. (Ztschr. f. physiol.-Ch. 64. 47—61. 3/1. 1910. [19/11. 1909.] Chem. Lab. d. schweiz. Polytechnikums Zürich.) BLOCH.

Sigmund Motylewski, *Über Methoxyphenylcumaronc.* (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 767—70. [8/11.* 1909]. — C. 1909. II. 1347.) BUSCH.

W. Oechsner de Coninck, *Über ein Hydrat des Pyridins.* Aus der bei 91—94° sd. Fraktion der basischen Öle des Steinkohlenteers ließ sich ein *Pyridinhydrat* von der Zus. $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 7\text{H}_2\text{O}$ u. vom Kp. 91—93° isolieren. (Bull. Soc. Chim. Belgique 24. 55. Januar. Montpellier.) HENLE.

Paul Landauer und Hugo Weil, *Studien über das Methylenblau.* (I. Mitteilung.) Die Frage der o- oder p-chinoiden Konstitution des Methylenblaus ist noch nicht mit Sicherheit entschieden. Die Vf. fanden, daß Phenylhydrazin auf p- und o-chinoide Farbstoffe ähnlich wirkt wie SO_2 oder Bisulfit (vgl. DÜRRSCHNABEL, WEIL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3492; C. 1905. II. 1631). Es wird z. B. Methylenblau (I.) bei gewöhnlicher Temp. augenblicklich entfärbt unter B. von (besonders reinem) Leukomethylenblau (II.), während alle untersuchten sog. o-chinoiden Farbstoffe auch in der Hitze nicht verändert wurden. Eine Mittelstellung nehmen in beiden Fällen die Triphenylmethanfarbstoffe ein (vgl. WEIL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 211; C. 95. I. 639). Ähnlich wie Phenylhydrazin, nur weniger prompt, wirken Hydrazinsulfat + Na-Acetat und Hydroxylamin. Der bei der Rk. entwickelte N wurde im Eudiometer quantitativ bestimmt. Vielleicht bildet sich auch hier ein intermediäres Zwischenprod. III., wie es bei den Triphenyl-

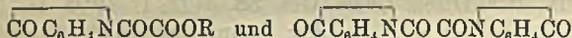


methanfarbstoffen das Hauptprod. vorstellt. — Das so dargestellte Leukomethylenblau ist in säurefreier Atmosphäre, sogar in einer solchen von reinem O lange haltbar, nur bei Anwesenheit einer Spur von Säure tritt rasch oberflächliche Blaufärbung ein. Gegen wss. Alkali ist die Leukoverb. beständig im Gegensatz zum Farbstoff, auffallenderweise sogar in stark alkal. Lsg. gegen Oxydationsmittel wie KMnO_4 und H_2O_2 oder gegen den Luftstrom; die Fl. nimmt hierbei eine rotorange Färbung an. Auch scheint das trockne Prod. bei der Oxydation an der Luft nicht wie das feuchte Methylenviolett zu bilden. Leukomethylenblau funktioniert starken Basen gegenüber als Säure. Es bildet ein prächtig krystallisierendes, schwach gelbliches Na-Salz (IV.), dessen alkoh. Lsg. orangerot ist, das aber mit reinem A. schon hydrolysiert. Eine derartige Säureeigenschaft scheint allen *Thiazinen* gemeinsam zu sein; den Farbenumschlag geben auch Nitroleukomethylenblau, Diaminothio-

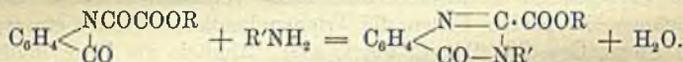
diphenylamin, sowie Thiodiphenylamin selbst. — Leukomethylenblau ließ sich nicht direkt zum Nitroleukomethylenblau nitrieren, doch entsteht diese Nitroverb. aus *Methylengrün* und Phenylhydrazin. Das Nitroleukomethylenblau ist an säurefreier Luft ebenso beständig wie Leukomethylenblau. Bei der Reduktion gibt es Leukoverbb., die sich zu reinblauen Farbstoffen oxydieren lassen, und die vermutlich mit den von GNEHM (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 471; C. 1908. I. 858) gefundenen identisch sind.

Experimentelles. *Leukomethylenblau*, $C_{16}H_{10}N_3S$ (II.); aus 10 g salzsaurem Methylenblau, suspendiert in 20 Tln. A., mit 4 g Phenylhydrazin; gelbe Nadelchen (aus Gasolin vom F. 80—100° in CO_2 - oder Leuchtgasatmosphäre); F. 185°. — *Acetyl-leukomethylenblau*; entsteht mit Essigsäureanhydrid; Krystalle (aus A.); F. 178 bis 179°. — *Na-Verb. des Leukomethylenblaus* (IV.); man reduziert 5 g salzsaures Methylenblau in 100 g A. mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Phenylhydrazin u. gibt 0,3—0,4 g Na, gel. in A. zu. — *Nitroleukomethylenblau*, $C_{16}H_{10}O_2N_3S$; aus 6 g Methylengrün, suspendiert in 10 Tln. A., und Phenylhydrazin, bis die Fl. grünlichbraun gefärbt ist; schwarzbraune, glänzende Nadelchen (aus Chlf.), F. 146—147°; ll. in A., schwerer l. in Chlf., Lg. und Bzl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 198—203. 22/1. 1910. [Juli 1909.] Lab. v. H. WEIL, München.) BLOCH.

Marston Taylor Bogert und Ross Aiken Gortner, *Untersuchungen über Chinazoline*. (24. Mitteilung.) Über *Oxalylanthranilverbindungen* und daraus entstehende *Chinazoline*. (23. Mitteilung: BOGERT, KROPFF, Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1071; C. 1909. II. 2012.) Die durch Einw. von Oxalsäureestern auf Anthranilsäure entstehenden *Alkyloxalylanthranilsäuren* und *Oxalyl-dianthranilsäure* werden durch Essigsäureanhydrid in *Acylanthranile*:



übergeführt. Diese geben bei Einw. primärer Amine die entsprechenden Chinazoline:



Es wurden NH_3 , Methylamin, Anilin, β -Naphthylamin, Hydrazin und Phenylhydrazin verwendet.

Überraschend waren folgende Rkk.: Während alkoh. NH_3 mit Äthoxalylanthranil das NH_3 -Salz der Chinazolonecarbonsäure, $\overline{NHCOC_6H_4N} \overline{CCO_2H} \cdot NH_3$, gibt, entsteht bei Einw. von Harnstoff der Ester $\overline{NHCOC_6H_4N} \overline{CCO_2R}$, bei Einw. von Methylamin das Amid $\overline{CH_3NCOC_6H_4N} \overline{CCONHCH_3}$, durch Hydrazin das entsprechende Hydrazid. Die übrigen Amine ließen die Carboxäthylgruppe unverändert, selbst wenn die Rk. so weit getrieben wurde, daß ein weiteres Molekül Amin mit der Ketogruppe reagierte. So entsteht z. B. bei Einw. von Anilin das Anil $\overline{C_6H_5NC} \overline{(:NC_6H_5)C_6H_4N} \overline{CCO_2R}$.

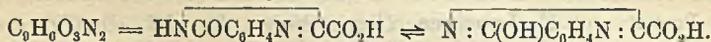
Experimentelles. *Methoxalylanthranilsäure*, $C_{10}H_5O_5N = CO_2HC_6H_4NHCO \cdot CO_2CH_3$, aus *Anthranilsäure* und Methyloxalat bei 140—155°. Krystalle (aus W.), F. 176,5° (korr.), l. in h. W., A., Bzl.; wl. in k. W., unl. in Chlf. oder Lg.; l. unter Entw. von CO_2 in k. Sodalg. — *Äthoxalylanthranilsäure*, aus Anthranilsäure und Äthylloxalat bei 140—150° (4 Stdn.) u. weiteres Erhitzen auf 160° (10 Min.), F. 184° (korr.). — Bei diesen beiden Rkk. entsteht außerdem *Oxalyl-dianthranilsäure* (*Oxanilidid-o-carbonsäure*), $\overline{COOHC_6H_4NHCOCONHC_6H_4COOH}$, die auch durch Einw. von Oxalylechlorid auf Anthranilsäure in Bzl. erhalten werden kann. Weißes Pulver,

zers. sich bei ca. 330° (unkorr.). Das frisch dargestellte Prod. scheint in A. merklich l. zu sein, wird aber beim Aufbewahren unlöslich. — *Methoxalylanthranil*,

$C_{10}H_7O_4N = \overline{OC_6H_4NCOCO_2CH_3}$, entsteht beim Kochen von Methoxalylanthranilsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Hellbraune Nadeln (aus trockenem Bzl.), F. 177,5° (korr.), l. in Bzl. oder Essigsäureanhydrid. Wird leicht hydrolysiert (schon durch käuflichen absol. A. oder Eg.). — *Äthoxalylanthranil*, $C_{11}H_9O_4N =$

$\overline{CO_2C_6H_4NCOCO_2C_2H_5}$, große, farblose Platten (aus Essigsäureanhydrid), F. 129—130° (korr.). Kann, ohne Hydrolyse zu erleiden, aus verd. A. umkristallisiert werden, wird aber durch kochendes W. gespalten. — *Oxalyldianthranil*, $C_{16}H_9O_4N_2 =$

$\overline{COC_6H_4NCOCOCNC_6H_4CO}$, aus Oxalylanthranilsäure u. Essigsäureanhydrid, gelbes Pulver, zers. sich bei ca. 345° (unkorr.), unl. in den gewöhnlichen neutralen organ. Lösungsmitteln. Wird durch W. schwer, durch konz. HCl leicht hydrolysiert. — *4-Chinazolon-2-carbonsäure (4-Oxychinazolincarbonsäure)*:

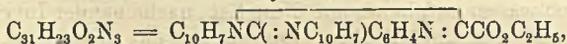


Das NH_4 -Salz entsteht aus Äthoxyalylanthranil u. alkoh. NH_3 bei 100°. Lange, farblose, seidenglänzende Nadeln (aus W.), F. 229° (korr.) unter Entw. von NH_3 u. CO_2 . Die freie S. bildet farblose, seidenglänzende Nadeln (aus verd. A.), F. 230° (korr.) unter Entw. von CO_2 (nicht 201—202°; vgl. REISSERT, GRUBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3713; C. 1909. II. 1805). Bei nochmaligem Schm. ist der F. 214° (korr.). Der *Äthylester* entsteht beim Schm. von Harnstoff mit Äthoxalylanthranil (4 Stdn. bei 140—145°) oder beim Kochen der beiden Verb. in A. Kleine, farblose Nadeln (aus A.), F. 185,5° (korr.), unl. in W. u. Mineralsäuren, ll. in kaustischen Alkalien unter Abspaltung von A., unl. in Sodalsg. — *3-Methyl-4-chinazolon-2-carbonsäuremethylamid*,

$C_{11}H_{11}O_3N_2 = \overline{CH_3NCO_2C_6H_4N : CCONHCH_3}$, hellrosa gefärbte Prismen, F. 160°, ll. in W., weniger l. in A. — *3-Phenyl-4-chinazolon-2-carbonsäuremethyl-ester*,

$C_{10}H_{12}O_3N_2 = \overline{C_6H_5NCO_2C_6H_4N : CCO_2CH_3}$, entsteht bei kurzem Erhitzen von Methoxalylanthranil und Anilin. Farblose Blätter (aus verd. A.), F. 203,5° (korr.) (sintert schon bei ca. 120°), ll. in A., swl. in W. — *Äthylester*, $C_{17}H_{14}O_3N_2$, farblose Blätter (aus 95%ig. A.), F. 160° (korr.), wl. in W., ll. in A., anscheinend unl. in k. NaOH, l. beim Erwärmen, wird durch h. konz. HCl nur schwer verseift. — *3-Phenyl-4-phenyliminochinazolin-2-carbonsäureäthylester*, $C_{23}H_{19}O_3N_3 = \overline{C_6H_5 \cdot$

$\overline{NC(NC_6H_5)C_6H_4N : CCO_2C_2H_5}$, durch längeres Erhitzen von Äthoxalylanthranil mit überschüssigem Anilin, läßt sich von dem Ketosäureester durch seine Unlöslichkeit in A. trennen. Farbloses, kristallinisches Pulver, F. 291° (korr.) unter Aufschäumen, unl. in W. u. den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — *3-β-Naphthyl-4-β-naphthyliminochinazolin-2-carbonsäureäthylester*:



graues, kristallinisches Pulver, F. 253—254° (korr.), unl. in W., A., Amylalkohol, Aceton und Bzl. — *3-Anilino-4-chinazolon-2-carbonsäureäthylester*, $C_{17}H_{15}O_3N_3 =$

$\overline{C_6H_5NHNCO_2C_6H_4N : CCO_2C_2H_5}$, entsteht beim Kochen von Äthoxalylanthranil mit Phenylhydrazin. Lange, citronengelbe Nadeln (aus A.), F. 142° (korr.), unl. in W., ll. in A., Bzl., Aceton. Unl. in Mineralsäuren und in k. Alkalilaugen, l. beim Erwärmen. — *s.-Di-(3-amino-4-chinazolon-2-carbonsäure)-hydrazid*, $C_{18}H_{14}O_4N_4 =$

$\overline{H_2NNCO_2C_6H_4N : CCONHNICO \cdot C : NC_6H_4CONNH_2}$, aus Äthoxalylanthranil u. Hydrazinhydrat in A. Amorphe, gelbe M., F. 157—158° (korr.), wl. in den gewöhnlichen neutralen organ. Lösungsmitteln. Beim Kochen des Rohprod. mit konz. HCl erhält

man aus der eingeengten Mutterlauge das Hydrochlorid des *3-Amino-4-chinazolone-2-carbonsäurehydrazids*, $C_8H_9O_2N_5 \cdot 3HCl = H_2N \overline{NCO} C_6H_4N : CCONHNH_2 \cdot 3HCl$. Farblose Nadeln (aus konz. HCl), F. 190—191° (korr.), l. in W., unl. in organischen Lösungsmitteln. Die freie Base $C_8H_9O_2N_5$ bildet krystallwasserhaltige, durchscheinende Platten (aus verd. A.), die bei 100—110° verwittern und dann bei 202,5° (korr.) schmelzen. L. in W., ll. in A. — *Acetylderivat*, $C_{13}H_{13}O_4N_5 = CH_3 \overline{CONHC} C_6H_4N : CCONHNHCOCH_3$, feines, gelbliches Pulver (aus A. + Bzl.), F. 125° (korr.). Krystallisiert bei langem Kochen mit Bzl. in Tafeln, welche Krystallbzl. enthalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 119—28. Jan. New-York, N. Y. HAVEMEYER Lab. of Columbia Univ.) ALEXANDER.

Physiologische Chemie.

Em. Perrot und M. Leprince, *Über Adenium Hongkel, ein Gift des französischen Sudan*. Am oberen Senegal findet sich ein von den Eingeborenen Kidisaramé genannter mit Adenium Hongkel D. C. identischer Strauch aus der Familie der Apocynaceae, dessen Blütenstände als Heilmittel und Gift Verwendung finden. Das stark giftige, wss.-alkoh. Extrakt dieser Blütenstände gibt keine Alkaloidrkk. In der Annahme, daß es sich um ein Glucosid handele, erschöpften Vf. das Extrakt mit Chlf., verdampften das Lösungsmittel, nahmen den Rückstand in 95%ig. A. auf, füllten die Lsg. mit W. aus, lösten den Nd. von neuem in Chlf. und erhielten so nach mehrfach wiederholter Reinigung ein hellgelbes, amorphes Pulver, F. 84 bis 85°, unl. in W., Alkalien und Bzl., ll. in A. und Chlf., l. in Ä., Essigester und Eg., erzeugt mit konz. H_2SO_4 eine intensive violettrote Färbung. Da beim Vers., den Körper zu hydrolysieren, weder ein reduzierender Zucker, noch ein Hydranz erhalten wurde, konnte ein Glucosid nicht vorliegen. Die Verbrennung u. Kryoskopie lieferten Werte, welche auf die Formel $C_{20}H_{31}O_8$ stimmten. Die Substanz reizt stark zum Niesen und ist ein heftiges Herzgift. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 1393—95. [27/12.* 1909.]) DÜSTERBEHN.

A. Goris und M. Mascré, *Chemische und biologische Untersuchungen über die Primulaceen, insbesondere über die Wurzel von Primula officinalis Jacq.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. S. 187.) Nachzutragen ist folgendes: *Primverin*, $[\alpha]_D^{17} = -60^\circ 19$ (in W.; $c = 1,0515$), $= -60^\circ 24$ (in W.; $c = 0,4980$), schwerer l. in W., A. und Essigester, als das *Primulaverin*. *Primulaverin*, $[\alpha]_D^{17} = -67^\circ 11$ (in W.; $c = 0,8940$), $= -66^\circ 86$ (in W.; $c = 0,3225$). — Zum Nachweis derartiger Glucoside kann man das BOURQUELOtsche Verf. in der Weise modifizieren, daß man das aus der zuvor sterilisierten Pflanze bereitete alkoholische Extrakt in Thymolwasser aufnimmt, auf diese Lsg. nacheinander Invertin u. Emulsin einwirken läßt und den Einfluß dieser Enzyme auf das Drehungs- u. Reduktionsvermögen der Fl. beobachtet. Hierauf prüft man auf die Ggw. eines für das in der Pflanze eventuell enthaltene Glucosid spezifischen Enzyms, indem man die Pflanze selbst mit A. und Ä. erschöpft und das so gewonnene Pulver auf die erwähnte Fl. einwirken läßt. Tritt eine Änderung des anfänglichen Drehungs- und Reduktionsvermögens ein, so ist auf die Ggw. eines besonderen Enzyms und eines durch dieses spaltbaren Glucosids zu schließen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 695—705. Dezember 1909.) DÜSTERBEHN.

Georg Heyl, *Über die Alkaloide von Corydalis solida Sm.* (Vgl. HAARS, Arch. der Pharm. 243. 165; C. 1905. II. 54.) Vf. isolierte aus den Ende April zur Blüte-

zeit gesammelten Knollen in der früher (Arch. der Pharm. 241. 313; C. 1903. II. 1284) angegebenen Weise *Protopin*, F. 207°, eine Base vom F. 145° u. eine solche vom F. 132—133°. Die letztere Base färbt sich am Licht und in alkoh. Lsg. gelb, gibt aber mit konz. H_2SO_4 und HNO_3 keine Färbung. (Apoth.-Ztg. 25. 36—37. Darmstadt. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Z. Woycicki, *Beobachtungen über Wachstums-, Regenerations- und Propagations-Erscheinungen bei einigen fadenförmigen Chlorophyceen in Laboratoriumskulturen und unter dem Einfluß des Leuchtgases*. Die Ergebnisse der Unters. des Vfs. lassen sich dahin zusammenfassen, daß bei gewissen *Fadenwasseralg*en der Laboratoriumskulturen eine Reihe eigenartiger Erscheinungen auftritt, deren Ursache — abgesehen von dem Einflusse anderer, nicht genügend erforschter Stimuli, wie z. B. Mangel an Salzen, Temperaturschwankungen etc. — in der Einw. der Laboratoriumsluft auf diese Organismen, insbesondere in dem Einflusse des in derselben enthaltenen *Leuchtgases* zu suchen ist. Und zwar äußert sich der Einfluß des Leuchtgases auf einige Spirogyren in Störungen der morphogenetischen Prozesse, welche zu eigenartigen pseudorhizoidalen Hypertrophien führen. Zugleich mit diesen treten auch Veränderungen des Inhaltes der Energiden auf, die sich im Zerfall der Chloroplasten und dem Nd. der Tannineiweißverb. zu einer feinkörnigen M. äußern. Eine solche Degeneration der einzelnen Energiden des Fadens ruft einen Zerfall derselben in gormogoniale Teile oder einzelne Zellen hervor, welche die Regeneration der Individuen zustreben. Diese Regeneration verläuft jedoch bei einigen Arten von Spirogyra nicht in normaler Weise, sondern in Verbindung mit Hypertrophien, welche meistens an den Endzellen der sich neu bildenden Individuen erscheinen. Bei einigen Spirogyraarten erstrecken sich die vom Leuchtgas hervorgerufenen pathologischen Erscheinungen nicht nur auf das Zellinnere sondern auch auf das Zelläußere, während sie bei anderen Arten nur auf das Zellinnere beschränkt bleiben. — Durch diese pathologischen Erscheinungen werden die verborgenen latenten Fähigkeiten der Individuen und der sie aufbauenden Zellen ausgelöst, und hierdurch erst kommt die charakteristische Plastik der betreffenden Organismen zum Vorschein. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 588—667. 5/11. [4/10.*] Waschau. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

M. Raffo und G. Foresti, *Neue chemische und viscosimetrische Untersuchungen über Fette tierischen Ursprungs*. Die folgende Tabelle gibt die Analysenergebnisse der Unters. frischer Fette aus verschiedenen Körperteilen von Einhufern und Wiederkäuern:

Fett aus	Alter der Tiere	Fett %	Verseifungszahl	Jodzahl	REICHERT-MEISSLSche Zahl	HEHNERSche Zahl	F.
<i>Nieren von Ochsen</i>	5 Jahre	99,07	196,57	34,74	—	95,30	47,8°
<i>Gekröse von Ochsen</i>	5 Jahre	99,75	194,65	37,17	—	94,65	47,8°
<i>Nieren von Kalb</i>	40 Tage	99,19	198,30	34,66	—	92,38	47,6°
<i>Brustwarze v. Kalb</i>	40 Tage	99,67	198,35	43,20	—	92,49	—
<i>Gekröse von Schaf</i>	2 Jahre	99,69	193,65	43,83	0,57	95,83	47,8°
<i>Nieren vom Esel</i>	17 Jahre	99,86	186,89	74,76	1,89	97,29	37,5°
<i>Nieren vom Pferd</i>	15 Jahre	99,83	196,67	77,27	1,08	96,33	31,5°

Die Jodzahl ist bei dem Fett der Einhufer durchweg höher als bei dem der Wiederkäuer; die flüchtigen SS. fehlen fast vollständig bei dem Fett der Wiederkäuer; die HEHNERSche Zahl ist höher bei den Einhufern, ihr Fett hat einen niedrigeren F. als das der Wiederkäuer. Man wird also aus der Jodzahl oder aus

dem F. der tierischen Fette auf die Art der Tiere schließen können, aber kaum auf die Tierorgane, denen das betreffende Fett entstammt. Bestst. der Viscosität der tierischen Fette (vgl. Vff., S. 690) ergaben, daß mit der Zunahme der Temp. die Viscosität ziemlich stark abnahm, weil dann die Fl. der Fette zunimmt. Die auf Grund der Viscositätswerte gezeichneten Kurven sind für das Ochsen- und Kalbfett sehr ähnlich, verlaufen stets parallel; die Kurve des Schaffettes ist denen der beiden eben genannten Fette bis zu 60° parallel, unterhalb dieser Temp. weicht sie ab und kann daher zur Unterscheidung von Ochsen- u. Schaffett dienen. Die Kurven des Fettes von Pferd u. Esel laufen auch von 80—60° parallel, schneiden sich aber unterhalb 60°. Oberhalb 60° verlaufen also bei allen untersuchten Tieren die Viscositätskurven parallel zueinander, so daß etwaige Charakteristica sich wohl höchstens unterhalb 60° werden auffinden lassen. (Gaz. chim. ital. 39. II. 444—49. 17/12. [17/6.] 1909. Parma. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

G. Quagliariello, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Linse*. Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 288; C. 1909. II. 2185. Zu der physiologischen NaCl-Lsg. werden verschiedenen konz. HCl-Lsgg. in kleinen Mengen gesetzt. HCl beschleunigt, im Gegensatz zu NaOH, die Koagulation. Das Verhältnis zwischen Oberfläche und Koagulationsdauer wird bestimmt; es steigt langsam mit der Konzentration der S., steigt aber schon mit der ersten Menge deutlich an, während NaOH seine verzögernde Wrkg. erst ausübt, wenn die Konzentration höher ist als 0,0013, dann aber wirkt NaOH weit stärker als HCl. Bei dialysiertem Blut hat man bei ganz verd. SS. ebenfalls eine Wrkg. in anderer Richtung als bei konz. beobachtet. Aber während man da mit einer reinen Eiweißlösung arbeitete, liegen die Verhältnisse bei der Linse weit komplizierter. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 380—83. 7/11.* 1909. Neapel. Inst. f. experim. Physiologie. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Filippo Bottazzi und Noé Scalinci, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Linse. XII. Einfluß des Kochsalzes auf die Wasseraufnahme der in Säure und Natronlauge befindlichen Linse*. (Vgl. S. 669.) Die Vff. mischen 0,2-n. Lsgg. von NaOH, HCl, H₂SO₄ u. Essigsäure mit verschiedenen Mengen von 0,2-n. NaCl-Lsgg. Linsen vom Hund ändern ihr Gewicht in einer 0,2-n. NaCl-Lsg. am wenigsten; die SS. erhöhen die Wasseraufnahme etwas, die Natronlauge ganz erheblich mehr. In allen NaOH-Lsgg. tritt nach anfänglichem starken Anstieg ein Abfall ein, der um so schneller einsetzt, je konzentrierter die NaOH-Lsg. ist. Die Geschwindigkeit und die absolute Größe der anfänglichen Wasseraufnahme ist der Konzentration der OH'-Ionen proportional. Das Neutralsalz drückt die Wasseraufnahme erheblich mehr herab, wenn die Lsg. sauer, als wenn sie alkalisch ist. Für die HCl-Lsgg. ist die Wasseraufnahme der Konzentration der H'-Ionen direkt proportional. Aus HCl- u. Essigsäurelsgg. wird in Ggw. von NaCl mehr W. aufgenommen als aus H₂SO₄-Lsgg. — Zwischen dem Eiweiß des Blutes u. dem organisierten Eiweiß der Linse bestehen in bezug auf deren Verhalten gegen OH'- u. H'-Ionen und Neutralsalze weitgehende Analogien. Die Anionen der Essig- und Schwefelsäure erleichtern die Ausflockung der gel. Eiweißarten u. hindern auch die Wasseraufnahme der Linse stärker als das Cl'-Ion. Aus diesen Analogien läßt sich voraussehen, daß Ba(OH)₂ und Ca(OH)₂ die Wasseraufnahme der Linse weniger befördert als NaOH oder KOH. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 423 bis 430. 21/11.* 1909.) W. A. ROTH-Greifswald.

S. P. L. Sørensen, *Ergänzung zu der Abhandlung: Enzymstudien. II. Über die Messung und die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration bei enzymatischen*

Prozessen. In Ergänzung seiner früheren Mitteilungen (C. r. d. l'Acad. des sciences Lab. de CARLSBERG 8. 1—168; Biochem. Ztschr. 21. 131—200; C. 1909. II. 1577) teilt Vf. noch Prüfungsvorschriften für das sekundäre Natriumphosphat, das zur Darst. von Standardlsgg., die als Vergleichsflüssigkeiten für die colorimetrische Messung der Wasserstoffionenkonzentration dienen, verwendet wird, mit. Ferner finden sich die Resultate der elektrometrischen Messungen von Lsgg. des reinen sekundären Natriumphosphats, die eine gute Übereinstimmung mit den früheren Resultaten, die mit unreinem Phosphat gefunden waren, zeigen. Nur für die am stärksten alkal. Phosphatmischungen ist der Unterschied zwischen den alten und den neuen Werten von Bedeutung. (Biochem. Ztschr. 22. 352—56. 17/11. [20/10.] 1909. Kopenhagen. CARLSBERG-Lab.) BRAHM.

M. Ascoli, *Über die biologische Wirkung anorganischer Hydrosole und Salze.* Zusammenhängende Darst. und Besprechung der vom Vf. und seinen Mitarbeitern (IZAR, PRETI, NOVELLO) ausgeführten Arbeiten über die Wrkg. anorganischer Hydrosole u. Salze auf Autolyse, Stoffwechsel u. Hämolyse. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 5. 293—98. Dez. 1909. Pavia.) HENLE.

R. Förster, *Über die Wirkung des Methylalkohols im Organismus.* Ausführliche Zusammenstellung der in der Literatur vorliegenden Beobachtungen über den *Einfluß von Methylalkohol auf den tierischen Organismus*, aus denen hervorgeht, daß die Verwendung von Methylalkohol als bedenklich bezeichnet werden muß. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 33. 2. 6/1.) BRAHM.

R. Luzzatto und G. Satta, *Über das Verhalten der Jodoso-, Jodo- und Jodonium-derivate im tierischen Organismus. I. Teil. Verhalten des Jodosobenzols.* Jodosobenzol ist eine relativ giftige Substanz und in Dosen von 0,15—0,20 g pro kg Körpergewicht (Hund, Kaninchen) tödlich. Die Giftigkeit ist eine Eigenschaft des Jodosobenzols selbst und nicht dessen Umwandlungsprod., des Jodbenzols. Der Tod des Tieres erfolgt durch Wrkg. auf das zentrale Nervensystem. Curareähnliche Wirkg. ließen sich auch am Frosch nicht deutlich erkennen. Jodosobenzol wird im Organismus zu Jodbenzol reduziert, welches sich im Harn als Jodphenylmercaptursäure ausscheidet. Daneben erscheint im Harn eine geringe Menge ionisiertes Jod. Die B. von Jodbenzol aus Jodosobenzol ist ein biologischer Prozeß u. nicht durch eine Rk. zwischen Jodalkali u. Jodosobenzol bedingt. Nach 8-tägiger Eingabe kleiner Jodmengen an ein Kaninchen wurde die Verteilung des Jods in den verschiedenen Organen festgestellt. Es fanden sich 0,39 g Jod auf 100 g frische Thyreoidea, 0,05 g auf 100 cem Blutserum, 0,244 g auf 100 g trockene Niere, 0,142 g auf 100 g trockene Leber, 0,070 g auf 100 g Lunge und 0,058 g auf 100 g Muskeln. Spuren von Jod fanden sich in der Speicheldrüse, Milz, Ovarium u. im Blutkoagulum. Das Peritonealfett und das Gehirn blieben völlig jodfrei, was mit der Lipoidunlöslichkeit des Jodosobenzols im Einklang steht. (Arch. d. Farmacol. sperim. 8. 554—80. Dezember [Juni] 1909. Turin. Chem. Abt. d. Inst. f. allg. Pathol. u. CAMERIUS. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

L. Lewin, *Gifte und Gegengifte.* Nach einem geschichtlichen Überblick über den *empirischen Antidotismus* wird der *chemische Antidotismus* (Eingabe von ungiftigen chemischen Substanzen zur Entgiftung von aufgenommenen Giften) an verschiedenen Beispielen ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ und Arsenik, Na_2SO_4 und Phenol, Fe-Salze, KMnO_4 und HCN , Nitrile und Natriumthiosulfat) diskutiert. Auf Grund der im Original ausgeführten Erwägungen wird die Möglichkeit bezweifelt, akute oder chronische Vergiftungen durch Verabreichung chemischer Antidota rückgängig zu machen.

Auch die *Antitoxinbildung im Blute* ist nicht als B. chemischer Gegengifte aufzufassen. Die therapeutisch wirksamen bakteriellen Krankheitsprodd. der Heilseras — speziell das Diphtherieserum — sind symptomatische Mittel, die als körperfremde Eiweißstoffe biologische Rkk. (fiebersenkende, herztonisierende Wrkgg.) auslösen und am Krankheitsherd oder im Blutserum zustandsändernd eingreifen. Alle solche Vorgänge sind auch ohne die Annahme einer spezifischen oder entgiftenden Rolle zu erklären. (Chem.-Ztg. 33. 1183. 9/11. 1217—18. 18/11. 1229—30. 23/11. 1909.)
GUGGENHEIM.

Carlo Ragazzi, *Untersuchungen über den Zustand des Blutes bei Phosphorvergiftung*. Als Folge der *P-Vergiftung* von Hunden zeigte sich mit dem Auftreten der Vergiftungserscheinungen eine Zunahme der Viscosität und des elektrischen Widerstandes des Blutes, größtenteils bedingt durch eine Vermehrung der roten Blutkörperchen. Diese Hyperglobulie ist nicht die Folge einer ungleichmäßigen Verteilung der Blutkörperchen oder einer Entwässerung des Blutes. Wenn die Vergiftungserscheinungen zur Argonie fortschreiten, so nimmt die Zahl der roten Blutkörperchen, die Viscosität u. der elektrische Widerstand des Blutes bedeutend ab. Die Gestalt der roten Blutkörperchen ist im Verlaufe der Vergiftung nicht verändert. Über die histologischen Modifikationen der Leukocyten und über die anatomischen Veränderungen vgl. das Original. (Arch. d. Farmacol. sperim. 8. 515—28. November. 529—53. Dezember 1909. Modena. Inst. für gerichtl. Medizin.)
GUGGENHEIM.

Orazio Modica, *Über die Oberflächenspannung und über die Viscosität des Blutserums ertränkter Tiere*. Die Verminderung der Oberflächenspannung des Blutes der durch Ertrinken gestorbener Tiere (Hunde, Kaninchen) ist so gering, daß eine praktische Verwendung zur *Diagnose des Ertrinkungstodes* nicht in Betracht kommt. Hingegen wäre es möglich, daß die bedeutende Viscositätszunahme des Serums ertrunkener Tiere diagnostische Verwertung finden könnte. (Arch. d. Farmacol. sperim. 8. 594—96. Dezember 1909. Parma. Lab. für gerichtl. Medizin.)
GUGGENHEIM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Schönfeld und **M. Hardeck**, *Über einige neue Desinfektionsmittel*. Bericht über Verss. mit *Hygienol G I.* und *Hygienol G II.*, *Siflural*, *Grotan* und *Pyricit*, Desinfektionsmittel, die in der *Brauereindustrie* zur Anwendung empfohlen wurden. *Hygienol G I.* ist eine hochkonzentrierte Kieselfluorwasserstoffsäure, *Hygienol G II.* stellt *JAVELLESche Lauge* mit einem Überschuß von freiem Alkali dar. *Siflural* besteht ebenfalls aus Kieselfluorwasserstoffsäure, während *Grotan* aus schwefliger S. und Formaldehyd zusammengesetzt ist. *Pyricit* ist ein pulverförmiges, weißliches, wasserlösliches Desinfektionsmittel von stechend säuerlichem Geruch. Vff. beschreiben eine Reihe von Verss., die mit einer Anzahl von Organismen, die in Brennereien und Brauereibetrieben vorkommen, angestellt wurden. Auch die Ergebnisse praktischer Verss. werden mitgeteilt. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Wechschr. f. Brauerei 27. 13—17. 8/1. Berlin. V. L. B. Brauereibetriebslab.)
BRAHM.

K. Teichert, *Die Milchfehler und ihre Beziehungen zur Käserei*. Es handelt sich hier nicht um verfälschte, sondern um abnorme Milch; diese Milchfehler können eingeteilt werden 1. in solche, die durch allgemeine Krankheit des Milchtieres hervorgerufen werden, 2. in solche, die durch äußere Verunreinigung der Milch herbeigeführt werden, und 3. in solche, die auf fehlerhafte Tätigkeit des Euters zurückzuführen sind (kranke Milchen). Zur Entdeckung einer abnormen

Milch wird die Milchgärprobe und die Labgärprobe angewendet. Fehler zu 1. werden bedingt durch Maul- und Klauenseuche, Tuberkulose, Lungenseuche, Milzbrand u. a. Milch von mit solchen Krankheiten behafteten Kühen ist vom Käsekessel, wie vom Verkehr fernzuhalten. Fehler zu 2. sind blähende, vorzeitig gerinnende, nicht gerinnende Milch, käsige, stickige, fadenziehende Milch etc. Farbige Milch ist heutzutage kaum noch gefürchtet. Die bekanntesten dieser die Milch käseireiuntauglich machenden Milchfehler, ihre Entstehung, Wrkg. und Bekämpfung wird besprochen. (Milch-Ztg. 39. 13—17. 8/1. Memmingen.) RÜHLE.

A. Nestrelajew, *Zur Frage der Veränderung des Butterfettes unter dem Einfluß von Licht und Luft*. Diese Frage sollte an einer großen Zahl von Proben aus verschiedenartigen Gegenden geprüft werden. Zu dem Zwecke wurde zunächst die Butter selbst und dann ein Teil des daraus erhaltenen Butterfettes in frischem Zustande analysiert; der andere Teil des Butterfettes wurde auf vorher gewogene Gläschen verteilt, die Gläschen wieder gewogen und dann in großen Glasdosen, die mit etwas größeren Dosen ohne Behinderung des Luftzutrittes bedeckt waren, bei einer mittleren Temp. von 12° (Schwankungen von $11,5-12,5^{\circ}$) während 107 Tagen der Sonne ausgesetzt. Während dieser Zeit wurden die Gläschen 4 mal gewogen und aus den Ergebnissen die Gewichtszunahme des Butterfettes im Laufe von 30 Tagen, bezogen auf 100 g, berechnet. Nach Ablauf der 107 Tage wurden die Fette nochmals analysiert. Wegen der einzelnen Ergebnisse muß auf die Tabellen des Originals verwiesen werden. Das Gesamtergebnis der Verss. ist: Die Zus. von Butter verschiedener Herkunft ändert sich in verschiedener Weise, auch die Gewichtszunahme des Butterfettes ist verschieden. Je mehr ungesättigte SS. eine Butter enthält, um so größer sind die Veränderungen der Zus. des Butterfettes und der Gewichtszunahme desselben. Besitzt eine Butter einen starken Säuregrad, so sind diese Veränderungen und die Gewichtszunahme nicht von der Menge der ungesättigten SS. abhängig. Die größten Veränderungen in der chemischen Zus. des Butterfettes treten in der VZ. und in dem mittleren Mol.-Gew. der nichtflüchtigen SS., die sich beide vergrößern, und in der Jodzahl, die sich vermindert, in die Erscheinung. Die Gewichtszunahme war während der Versuchsdauer progressiv. Am wenigsten wurde die Butter aus Gebirgsgegenden, am meisten die aus Steppengegenden verändert. (Vgl. Vf., Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 447; C. 1909. II. 1683.) (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 6. 1—8. Januar. Smejnojorsk. Gouv. Tomsk, Westsibirien. Vers.-Anst. f. Milchwirtschaft.) RÜHLE.

Vuafart, *Über den Gehalt des Bieres an schwefliger Säure*. Der Vf. fand in 111 Proben Bier, hauptsächlich aus Pas-de-Calais, von denen sicher einige geschwefelt waren, im Liter höchstens 14 mg Gesamt- SO_2 , bei einer Probe 33 mg, also viel weniger als BONN (Ann. des Falsifications 2. 44; C. 1909. II. 1365). Danach dürfte die Zulassung von 50 mg im Liter wohl genügend sein. (Ann. des Falsifications 2. 534—35. Dezember 1909. Lab. d'Arras.) BLOCH.

Abel Lahille, *Das „Dolo“*. Das Dolo, ein aus gekeimter Hirse bereitetes Getränk der Sudanesen, besitzt einen A.-Gehalt von $4,4^{\circ}$ und enthält 6,43 g Glucose, 42,40 g Trockenextrakt und 2,60 g Asche pro l. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 705—6. Dezember 1909.) DÜSTERBEHN.

Julius Tóth, *Rhodaanverbindungen im Tabakrauch*. Auf folgende Weise fand der Vf. qualitativ Rhodaanverb. im Tabakrauch: Er leitete den Rauch von 12 Zigarren durch zwei mit je 100 cem W. beschickte Flaschen, filtrierte, setzte CuSO_4 , sowie überschüssige SO_2 zu, löste den entstehenden Nd. in NaOH , säuerte



an und erhielt mit FeCl_3 eine purpurrote Färbung, die auf Zusatz von HgCl_2 wieder verschwand. Oder er fügte zum absorbierenden W. ZnSO_4 , filtrierte, fügte zum Filtrat HNO_3 und CuSO_4 -Lsg. und erwärmte auf 80° , worauf der entstehende Nd. nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Versetzen mit FeCl_3 ebenfalls die charakteristische Rotfärbung zeigte. — Zur quantitativen Best. ließ er den Rauch von 12 Zigarren durch zwei Gefäße von je 100 ccm Inhalt streichen, die mit Kalkmilch (oder mit reinem W.) gefüllt waren, filtrierte die vereinigten Fl., dampfte ein, setzte CuSO_4 , sowie überschüssige SO_2 zu, veraschte den Nd. von $\text{Cu}(\text{CNS})_2$ und bestimmte das Cu als CuO . Oder er leitete den Rauch durch mehrere Kolben, welche 300 ccm W. enthielten, vereinigte deren Inhalt, dampfte auf ein kleines Volumen ein, setzte nach dem Filtrieren BaCl_2 und FeCl_3 zu, filtrierte wiederholt, gab konz. HNO_3 bis zur stark sauren Rk. zu, erwärmte die Lsg. so lange (etwa 3 Stdn.), bis deren Färbung hellgelb geworden war, und bestimmte als BaSO_4 in üblicher Weise. — So fand er im Rauche ungarischer Tabake durchschnittlich einen Gehalt von 0,027% als Thiocyan berechnete Rhodanverb. — Nach TREUPEL und EDINGER (C. 1900. II. 347) wirken die Rhodanverb. nicht toxisch. (Chem.-Ztg. 33. 1301. 14/12. 1909.)

BLOCH.

Julius Tóth, *Über den Gehalt von freiem und gebundenem Nicotin in ungarischen Tabaken*. Neuere Verss. an 72 Proben Tabak haben ergeben, daß die ungarischen Gartentabake freies Nicotin nicht enthalten, daß der Gehalt der Tiszaer, Szege-diner und Debreczener Tabake daran im Mittel 0,1—0,2% beträgt, und daß die stärksten ungarischen Tabake, die Kapaer Tabake, am meisten freies Nicotin enthalten. (Chem.-Ztg. 34. 10—11. 6/1.)

RÜHLE.

Pharmazeutische Chemie.

A. Gillot, *Pharmazie*. Jahresbericht über den Stand. (Revue générale de Chimie pure et appl. 13. 29—40. 23/1. 56—61. 6/2. École de Pharm. Paris.) BLOCH.

A. Juckenack und C. Griebel, *Ergebnisse der Untersuchung von Heilmitteln, Geheimmitteln, kosmetischen und ähnlichen Mitteln*. (Forts. von Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 17. 79; C. 1909. I. 783.) Kurzgefaßte Zusammenstellung der Ergebnisse der Unters. von 59 derartigen Mitteln. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 18. 655—61. 1/12. [17/10.] 1909; Pharmaz. Ztg. 55. 17—18. 5/1. 1910. Berlin. Staatl. Anst. zur Unters. von Nahrungs- u. Genußmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen für d. Landespolizeibez.)

DÜSTERBEHN.

E. Caille, *Physikalisch-chemische Untersuchung einiger pharmazeutischer Unverträglichkeiten*. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 711—14. Dezember 1909. — C. 1909. II. 303.)

DÜSTERBEHN.

Erw. Richter, *Thomaqua*. Thomaqua, ein Mittel gegen Seekrankheit, besteht, wie die vom Vf. ausgeführte Unters. ergeben hat, in runden Zahlen aus einem Gemisch von einem Teil NaBr mit 2 Teilen KBr , dem 2% Antipyrin, 10% Stärke und etwa 3% eines pflanzlichen Extraktes, wahrscheinlich Rheum oder Cascara Sagrada, zugesetzt sind. Eine Flasche mit ca. 8 g dieses Mittels kostet 2 Mark. (Apoth.-Ztg. 25. 29. 12/1. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

P. Rosenberg, *Formamintabletten*. Vf. bestreitet die Richtigkeit der Mitteilungen LORENZENS (S. 120) über die chemische Natur des Formamints, weil

nach seiner Ansicht Formamin und Formaminntabletten für eine analytische Unters. nicht identifiziert werden dürfen. (Apoth.-Ztg. 24. 884. 24/11. 1909.) DÜSTERBEHN.

J. Herzog und D. Krohn, *Über die Inhaltsstoffe der Rhizoma Imperatoriae*. (Ref. nach Pharmaz. Ztg. 54. 753; C. 1909. II. 1768.) Nachzutragen ist folgendes: A) Pharmakognostischer Teil. Bei Verarbeitung von besonders altem Peucedanumrhizom resultierte eine wesentlich größere Ausbeute an *Oxypeucedanin* als gewöhnlich, aber trotzdem erscheint der Übergang des Peucedanins in Oxypeucedanin durch Oxydation nicht bewiesen.

B) Chemischer Teil. 1. *Oxypeucedanin*: *Additionsprodd. mit Halogenwasserstoffen*, $C_{13}H_{13}O_4Cl$, weiße Krystalle, F. 155,5—157°, ll. in k. A., in Ä., in h. Bzl. u. Toluol, swl. in PAe. $C_{13}H_{13}O_4Br$, gelbliche Krystalle, F. 133—136°. — *Isomerieprod.* Schneeweiße, feine, lange Nadeln, F. 144—145,5°, l. in viel h. W. — *Hydratationsprod.* Entsteht auch beim Kochen mit wss. Alkali. Gelbliche Krystalle, F. 132—133°, l. in h. W., Essigäther, Bzl., Toluol. — *Acetylderivat des Hydratationsprod.*, $C_{15}H_{15}O_6$, gelbliche Prismen, F. 155,5—156,5°. — *Phenylurethan des Hydratationsprod.*, $C_{20}H_{19}O_6N$, weiße Nadeln, F. 170—170,5°. — *Reduktionsprod.*, $2(C_{13}H_{13}O_4)$, kurze, weiße Nadeln, F. 203—205°. — Durch überschüssiges Alkali wird das Oxypeucedanin in alkoh.-wss. Lsg. zu einer S. umgewandelt, die schwächer als CO_2 ist, und deren Salzlsgg. gelb gefärbt sind, die Salze sind in neutraler und schwach alkal. Lsg. nicht beständig. — 2. *Ostruthin*. *Kohlensäuremethylester*, $CH_3O_2C \cdot O \cdot C_{18}H_{19}O_2$, weiße Blättchen, F. 64—65°. — 3. *Osthol*. Weiße, lange Krystalle, ll. in h. A. und sd. PAe. — *Additionsprodd. mit HCl*, $C_{16}H_{16}O_3 \cdot HCl$, feine, weiße Nadeln, F. 99,5—100°. — 4. *Ostruthol*. Weiße, seidenglanzende Nadeln, swl. in h. Ä. u. W., leichter l. in h. Bzl., Toluol, A. (Arch. der Pharm. 247. 553—60. 22/12. 561—91. 31/12. [28/11.] 1909. Berlin. Pharmaz. Inst. d. Univ.) HEJDUSCHKA.

Agrikulturrechemie.

Th. Mamelie, *Über die Verwendung von Kaliumcyanid als unterirdisches Insektenvertilgungsmittel*. Vf. empfiehlt, dem KCN den Vorzug vor dem CS_2 zu geben. Man führt am besten pro qm 15—20 g KCN in Teilmengen von 1,5—2 g in Form einer 20%ig. wss. Lsg. 10—20 cm tief in den Boden ein. Die Wrkg. ist eine langsame, aber vollständige, ohne daß die Vegetation dadurch geschädigt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 50—52. [3/1.*]) DÜSTERBEHN.

J. Dumont, *Über die chemische Zersetzung der Urgesteine*. Der Zerfall der Gesteinsmassen, durch den sich der *Ackerboden* bildet, umfaßt eine mechanische Arbeit der Zerkleinerung und eine chemische der Zers. Aus der ersteren müssen die unveränderten Mineralstoffe des Bodens, aus der letzteren die Derivate derselben, z. B. die Alkalicarbonate, Erdalkalicarbonate, Ton etc., stammen. Man nimmt gewöhnlich an, daß das mit CO_2 beladene W. die Hauptarbeit bei diesem Zerfall leistet. Betrachtet man aber die ungeheure Menge von Chloriden, welche im Meerwasser enthalten ist, so muß man daraus folgern, daß der langsamen Wrkg. der gel. CO_2 eine weit heftigere chemische Einw. der mit *HCl* beladenen Atmosphäre vorangegangen ist. Vf. hat diese Einflüsse auf verschiedene Gesteine, wie Gneis, Leptynit, Granit, Porphyr, Kaolin, Orthoklas, Mikroklin, Labrador, studiert, indem er 2 g derselben in feinpulverisiertem Zustande in 200 cem reines, bzw. mit 5% HCl oder $CaCl_2$ versetztes W. brachte und die gleiche Versuchsreihe außerdem mit demselben Material anstellte, welches zuvor der Einw. eines CO_2 -Stromes unterworfen worden war. Die Verss. dauerten jeweils eine Woche und ergaben

folgendes. Die reinen, staubartig fein pulverisierten Gesteine werden durch die Säure- und Salzsäure angegriffen, jedoch ist diese Einw. in allen Fällen eine sehr langsame und ziemlich eng begrenzte. Diese Einw. ist abhängig von dem Feinheitsgrade des Pulvers und der Art der vorausgegangenen Veränderung des Gesteines. Es erklärt sich hieraus, daß trotz einer sehr langen Kultur die sandigen Bestandteile die ihnen eigentümliche mineralogische Natur behalten haben, derart, daß die Ackererde u. Mk. aussieht wie Gesteinsstaub, welcher einfach durch eine relativ geringe Menge von mineralischen und Humuskolloiden zusammengeklebt ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 1390—93. [27/12.* 1909].) DÜSTERBEHN.

W. P. Kelley, *Einige Beziehungen des Mangans zu dem Wachstum von Kiefernzapfen*. Einige der Böden auf Hawaii, in denen Kiefern Zapfen treiben, enthalten schwarze Stellen, wo die Zapfen gelb werden und nicht besonders gedeihen; die Anwendung von Düngemitteln und Kalk in Verbindung mit gutem Pflügen und Entwässerung haben darin keinen Wandel schaffen können. Diese schwarzen Böden sind weniger sauer als andere, rote, aber sie unterscheiden sich von letzteren beträchtlich in der chemischen Zus. und namentlich im Manganengehalt; die schwarzen Böden enthalten vielmal mehr Mangan als die roten. Eine enge Beziehung ließ sich nachweisen zwischen dem Grade des Vergilbens der Kiefern und dem Prozentgehalt an Mangan im Boden. Die schwarze Farbe dieser Böden läßt sich, wenigstens zum Teil, auf das V. höherer Manganoxyde zurückführen. Vergilbte Kiefern von Böden mit hohem Prozentgehalt an Mangan wirken weit stärker oxydierend als grüne Pflanzen von roten Böden; sie haben außerdem ein dürftiges Wurzelsystem und enthalten nur wenig Chlorophyll. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 533—538. August [13/5.] 1909. Lab. der Hawaii Experiment Station.) HELLE.

R. Albert, *Bemerkungen zu der Abhandlung von H. Stremme über „die sogenannten Humussäuren“*. Vf. warnt davor, die Frage nach der Natur der Humussäuren für erledigt anzusehen (vgl. STREMMER, Ztschr. f. prakt. Geologie 17. 353; C. 1909. II. 1274). Mag sich auch die Kaolinisierung unter Luftabschluß vornehmlich unter dem Einflusse von Kohlensäure vollziehen und die organische Substanz nur als reduzierend wirkendes Agens beteiligt sein, so bleibt noch der sich völlig analog vollziehende Prozeß der Bleisand- und Ortsteinbildung zu erklären, welcher bei reichlichem Luftzutritt erfolgt und jedenfalls kein Reduktionsvorgang ist. Eine 20 cm mächtige Trockentorfablagerung hindert die Durchlüftung des unterlagernden Sandbodens in keiner Weise. In solchen Böden werden die Fe-Verbb. in der Oxydform I. und auch als Oxyde im Untergrunde (Ortsteinbildung) wieder abgelagert, und das kann durch CO₂ allein keinesfalls hervorgebracht werden. Da Bleicherdebildung nur auf sauren Böden vor sich geht, so ist vorläufig die Annahme der Beteiligung von organischen Bodensäuren durchaus berechtigt. Die kolloidale Natur der Humussäuren schließt ihren Säurecharakter auch nicht aus, da die kolloidalen organischen Bodensubstanzen vielleicht nur hartnäckige Begleiter der Humussäuren sind, und da ferner die kolloidale Natur auch SS. zukommt (Kieselsäure). Gelingt die Isolierung der Humussäuren, so werden sich auch krystallisierende Verbb. darstellen lassen. Sehr sprechen auch die Ergebnisse der TACKE-SCHÜCKINGSchen Methode für die Existenz echter SS. Kontrollbest. stimmen dabei oft bis in die 3. und 4. Dezimale überein, so rasch aber pflegen sich Absorptionsvorgänge nicht zu vollziehen, vielmehr scheint die aus dem Ca-Carbonat entbundene CO₂-Menge tatsächlich dem Säuregehalt des Bodens äquivalent zu sein. (Ztschr. f. prakt. Geologie 17. 528—29. Dezember 1909. Eberswalde.) ETZOLD.

H. Stremme, *Widerlegung von Alberts Bemerkungen zu der Abhandlung von H. Stremme über „die sogenannten Humussäuren“*. Vf. bemerkt zu den im vorsteh. Ref. angeführten Einwürfen, daß auch er sich noch nicht endgültig entschieden habe und mehrfach von ALBERT mißverstanden worden sei. Jedenfalls habe er im Moorwasser stets nur CO_2 gefunden, und zu dieser Unters. habe ihm der Dialysator die besten Dienste geleistet. Zur B. von Eisensteinbändern, unter die der Ortstein zu rechnen sei, bedürfe es der organischen SS. nicht, das Eisenoxyd dürfe im Kolloidzustande wandern. Was die Kieselsäure anlangt, so verhalte sich dieselbe sowohl als S., wie als Base, je nachdem eine S. oder Base darauf einwirke. Der TACKESchen Methode sei jede Bedeutung als Best. freier Humussäuren abzusprechen, auch BAUMANN erkläre die bei derselben scheinbar durch Säurewrkg. hervorgerufene CO_2 -Abspaltung für eine Wrkg. der Kolloide. ALBERTS Bemerkungen zeigten, daß auch dieser Autor keine Humussäuren kenne, deren Existenz lediglich annehme und hoffe, daß ihre Isolierung gelingen möge. (Ztschr. f. prakt. Geologie 17. 529—30. Dezember 1909. Berlin.)

ETZOLD.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Stremme, *Über Kaolinbildung im allgemeinen und die Entstehung der Lausigker Kaolinlagerstätten im besonderen*. Der Vf. gibt einen kurzen Überblick seiner bisherigen Erfahrungen auf diesem Gebiet (vgl. Ztschr. f. prakt. Geologie 16. 122; GAGEL, STREMMER, Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 427. 467; C. 1908. I. 1645; II. 745) und führt dann die Entstehung der Kaolinlager von Lausigk gleichfalls auf kohlenensäurehaltige Sickerwässer aus Mooren zurück (vgl. S. 297). (Sprechsaal 42. 669—71. 18/11. 1909. Berlin.)

BLOCH.

F. Grandjean, *Optische Untersuchung der Absorption schwerer Gase und Dämpfe durch gewisse Zeolithe*. Vf. stellte fest, daß manche Zeolithe überraschend viel schwere Gase und Dämpfe absorbieren und beobachtete das physikalische, namentlich optische Verhalten. Der natürliche Chabasit von Außig, gesättigt mit W., ist zweiachsig, negativ. Wasserfrei mit trockener Luft gesättigt, wird er fast einachsig positiv und stärker doppelbrechend, bei Wiedereintritt des W. tritt rasch das ursprüngliche Verhalten ein. Mit Ammoniak gesättigt ist er einachsig positiv. Doppelbrechung. 0,004. Eindringendes W. mischt sich zunächst mit dem Ammoniak, dann beginnt letzterer zu entweichen, wobei man beobachtet, wie der Wert der Doppelbrechung nach und nach auf $-0,0014$, den des natürlichen Chabasits, sinkt. Ähnliches Verhalten zeigt sich bei Sättigung (300°) mit Jod, dabei zeigt sich aber auch ein auffallender Polychroismus. Kalomelsättigung bei 500° ruft Einachsigkeit und negative beträchtliche Doppelbrechung hervor. Die Kalomelaufnahme ist enorm (24 auf 100), der Chabasit absorbiert dann keine Luft mehr und zerfällt durch Volumenzunahme in ein aus unregelmäßigen Prismen bestehendes Pulver. Mit Quecksilberdämpfen bei 300° (35 auf 100) gesättigter Chabasit ist zweiachsig negativ (0,028), undurchsichtig, glänzend schwarz, deutlich pleochroitisch, nimmt noch 25 auf 100 W. auf, welches beim Erwärmen zunächst entweicht, worauf Hg folgt, und der Chabasit zu neuer Absorption geeignet wird. Sättigung mit S macht den Chabasit negativ und stark doppelbrechend (0,036), solche mit Zinnober dagegen positiv stark doppelbrechend. Die Unters. von Gmelinit, Levyn, Harmotom und Mikrosommit ergab analoge Resultate. Die absorbierten Substanzen ordnen sich also nach dem Netz des Krystalles und beeinflussen die optischen Eigenschaften der entstehenden homogenen Mischung stark. Die sich bildenden optischen Eigenschaften sind nie intermediär, der orientierende

Einfluß kommt augenscheinlich ausschließlich dem absorbierenden Krystall zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 866—68. [15/11.* 1909.]) ETZOLD.

A. Lacroix, *Rhodizit in den Pegmatiten von Madagaskar*. Das Mineral war bisher nur in winzigen Krystallen vom Ural bekannt, Vf. konnte an einem vom Mont Bity erhaltenen Krystall zunächst D. 3,305, Härte 8 und das vorherrschende Tetraeder feststellen. Weitere in Triphan eingeschlossene Krystalle aus dem Pegmatit von Antandrokomby zeigten außer dem Tetraeder namentlich das Rhombendodekaeder, waren durchscheinend bis undurchsichtig, gelblichweiß mit einem Stich ins Grüne, nach dem Tetraeder schwer spaltbar und besaßen muscheligen Bruch und Glasglanz. In Wirklichkeit ist das Mineral nur pseudokubisch und weist ähnliche Doppelbrechung auf wie der Boracit, es ist unl. in allen SS. PISANI erhielt die Zus. 1, aus der sich nach Abzug der Triphanbeimengung die Zahlen unter 2 ergeben:

	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	BeO	Li ₂ O	K ₂ O (+ Cs ₂ O)	Na ₂ O	SiO ₂	Glühverl.	Summe
1.	40,60	30,50	10,10	7,30	5,90	3,30	1,36	0,45	99,51
2.	41,69	30,70	10,36	7,36	6,05	3,38	—	0,46	100,00

Daraus folgt die Formel $6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{BeO} \cdot 4(\text{Li}, \text{K}, \text{Na}, \text{H}_2)\text{O}$. Die physikalischen Eigenschaften stimmen mit denen des Rhodizits überein, zu dem Vf. infolgedessen das Mineral rechnet. Sollte in letzterem das BeO fehlen, was DAMOUR bei seiner an wenig Material durchgeführten Analyse übersehen haben könnte, so müßte das Mineral von Madagaskar einen neuen Namen erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 896—99. [22/11.* 1909.]) ETZOLD.

A. Lacroix, *Über das Auftreten einer charnockitartigen Gesteinsreihe an der Elfenbeinküste*. Auf der ganzen Strecke zwischen Guinea, den Nigerquellen u. der Elfenbeinküste wurden fast nur Biotitgranite, Orthogneise, Diabase und Amphibolschiefer angetroffen, nur im Süden u. Westen des Massivs des Berges Nimba fanden sich Gesteine, die eine ununterbrochene Reihe von fast reinen Quarzfeldspatgemischen bis zu quarzfreien und zu 50% aus Hypersthen bestehenden *Noriten* bilden. Diese Gesteine werden kurz beschrieben, vier Analysen PISANIS zeigen, daß innerhalb derselben der SiO₂-Gehalt zwischen 72 und 54, der K₂O-Gehalt zwischen reichlich 4 und 0,6% schwankt, während der Na₂O-Gehalt fast konstant ist (4,17—3,52%). ROSENBUSCH hat darauf hingewiesen, daß derartige Gesteine möglicherweise eine den Alkali- u. den Alkalikalkgesteinen an die Seite zu setzende Reihe bilden, obwohl man sie bisher nur aus Indien, Südnorwegen, Kanada und den Adirondackbergen kannte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 18—22. [3/1.*]) ETZOLD.

E. C. Jul. Mohr, *Über gelben Laterit und sein Muttergestein*. Beim Bau einer Eisenbahn kamen Blöcke zutage, welche innen aus ganz frischem Andesit bestanden, außen aber, und zwar auf haarscharfer Grenze absetzend, völlig verwittert waren, und zwar war die Verwitterung ohne jede äußerliche Formveränderung vor sich gegangen. Das Gestein ist ein Andesit mit ziemlich viel Plagioklas, etwas weniger Augit und weiter Eisenerz u. Apatit, die Hauptgemengteile liegen in zwei Generationen vor. In der Verwitterungskruste ist die Form der großen Plagioklase tadellos erhalten geblieben, wird aber von einem neu gebildeten Mineral (wahrscheinlich Hydrargillit) nicht vollständig ausgefüllt. An Stelle des Augits ist ein faseriges, u. Mk. mit braungelber oder olivenbrauner Farbe durchsichtig werdendes Mineral getreten, dagegen sind die Erzkörnchen unverändert geblieben; schließlich tritt hauptsächlich als Pseudomorphose nach porphyrischen Augiten ein braunrotes, in seinen optischen Eigenschaften sehr veränderliches Mineral auf. Durch Best.

des Volumengewichtes und die Auswertung chemischer Analysen kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: Nur der Imenit, das Titaneisen, hat den Verwitterungsprozeß unverändert durchgemacht. Vom Augit ist nur ein wenig Mn als Braunstein übrig geblieben, sowie das Fe als Limonit, alle SiO_2 ist verschwunden. Aus dem Plagioklas gehen zweierlei Verwitterungsprodd. hervor, und zwar glaubt Vf., „auf Grund der erhaltenen Zahlen behaupten zu dürfen, daß der *Kaolinit* vom Alkalifeldspat stammt, während aus dem Kalkfeldspat sofort *Hydrargillit* entstand“. Die Analysen und deren Deutung siehe im Original. (Bull. de Départ. de l'Agric. aux Indes Néerland. 28. 12 SS. Juni 1909. Buitenzorg. Geol.-Agron. Lab. des Dept. f. Landwirtschaft; Sep. v. Vf.) ETZOLD.

Franz E. Suess, *Über Gläser kosmischer Herkunft*. Der Redner legt die Gründe dar, welche ihn zur Hypothese der kosmischen Herkunft der *Tektite* (Moldavite, Billitonite und Australite) geführt haben, gegen welche keine ersten Einwürfe erhoben worden sind. (Naturw. Rundsch. 24. 573—76. 11/11. 585—88. 18/11. [23/9.*] 1909. Wien-Salzburg.) BLOCH.

Analytische Chemie.

H. C. Gore, *Apparat zur Bestimmung der flüchtigen Säuren in Wein und Essig*. Der App. von HORTVET-SELLIER (vgl. HORTVET, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 31; C. 1909. I. 692) wird derart abgeändert, daß die äußere Flasche aus Kupfer hergestellt und mit Vorrichtung zur Konstanthaltung des Wasserniveaus versehen wird. Der Dampf tritt oben seitlich in das innere, vom Dampf umspülte Rohr ein und wird durch ein an der Eintrittsstelle angeschmolzenes Rohr auf den Boden des inneren Gefäßes geführt. Verwendet werden 10 ccm Wein oder Essig; von ersterem werden 100 ccm Destillat in etwa 15 Minuten aufgefangen, von letzterem 200—300 ccm in 30—45 Minuten. (Vgl. Vf., S. 62.) (Circular Nr. 44. United States Departm. of Agriculture. Bureau of Chemistry; Chem. News 101. 5. 7/1.) RÜHLE.

Hugo Weil, *Über die Verwendung von Bleisuperoxyd zur Elementaranalyse*. Bleisuperoxyd, das beim Erwärmen keine CO_2 abgibt, ist im Handel nicht zu haben. Selbst nach stundenlangem Erwärmen mit 65%ig. HNO_3 auf dem Wasserbad, nach dem Erhitzen mit gleichen Teilen sirupöser Phosphorsäure auf 150° etc. entwickelt käufliches Bleisuperoxyd beim Erwärmen auf 280° im Verbrennungsrohr tagelang CO_2 . Das so von CO_2 befreite Prod. arbeitet oft wochenlang völlig zufriedenstellend. Bei anderen Proben aber wird CO_2 zurückgehalten, ohne daß (durch übermäßiges Erhitzen) eine B. von Mennige oder PbO bemerklich wird, z. B. ergab sich nach 4—6 richtigen Analysen allmählich ein Minus von bis zu 1,2% C, das einige Zeit stationär blieb. Erhitzt man dann das Superoxyd stärker als gewöhnlich, so geht wieder langsam CO_2 in die vorgelegte Barytsg. über. — Bei der Analyse nach DENNSTEDT, bei der PbO_2 jedesmal gewechselt werden soll, werden diese Erscheinungen vielleicht nicht in dem Maße bemerklich. — Der Vf. rät von einer allgemeinen Anwendung an Stelle reduzierter Kupferspiralen etc. ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 149. 22/1. 1910. [18/12. 1909.] München.) BLOCH.

A. Lissner, *Zur Elementaranalyse von tonhaltigen Kohlegesteinen*. Um zu zuverlässigen Elementaranalysenwerten von Kohlenstoffen, bezw. Bitumen, die in tonigen Gesteinen vorhanden sind, zu gelangen, ist es nicht angängig, die Substanz ohne weiteres der Elementaranalyse zu unterwerfen, da Tone außer ihrem hygroskopischen W., das bei 120° entweicht, noch Konstitutionswasser enthalten, das

erst bei über 700° entweicht. Es ist deshalb nötig, entweder beide Bestandteile zu trennen, was aber nicht durchführbar ist, oder den Ton, ohne die organische Substanz zu verändern, so weit zu zerstören, daß die festere Bindung des Konstitutionswassers aufgehoben und ein völliges Trocknen der Substanz bei 100° erreicht wird. Hierzu eignet sich sehr gut *Behandlung der Substanz mit HCl* wie folgt: die Probe wird mit einem Gemisch aus zwei Teilen rauchender HF und einem Teile HCl (D. 1,18; H₂SO₄ ist ausgeschlossen!) auf dem Wasserbade behandelt, bis völliger Anschluß der Mineralsubstanz erreicht ist. Die Kohle bleibt hierbei in unverändertem Zustande zurück. Dann wird über ein gewogenes Filter von SCHLEICHER u. SCHÜLL filtriert, ausgewaschen, bei 100° getrocknet und Filter samt Kohle der Elementaranalyse unterworfen. Die Zus. des Filters ist gesondert zu bestimmen u. in Abzug zu bringen. Das Verf. ist zu vereinfachen wie folgt: durch eine Elementaranalyse des ursprünglichen Gesteins wird zunächst der Gehalt an C bestimmt. Gleichzeitig wird eine beliebige Menge des Gesteins von der Mineralsubstanz befreit, deren völlige Zerstörung nicht nötig ist, so daß 2—3maliges Eindampfen mit dem Säuregemisch genügt. Der gut ausgewaschene u. getrocknete Rückstand wird vom Filter getrennt und der Elementaranalyse unterzogen. Mittels des hierbei gefundenen Verhältnisses C : H läßt sich der Gehalt auf den zuerst erhaltenen C-Wert umrechnen. Hiermit ist zugleich ein Weg zur Best. des Konstitutionswassers gegeben. (Chem.-Ztg. 34. 37—38. 13/1. Brünn. Lab. f. chem. Technologie I a. d. K. K. Deutsch. Techn. Hochschule.) RÜHLE.

F. Emich und J. Donau, *Über die Behandlung von kleinen Niederschlagsmengen. Ein Beitrag zur qualitativen und quantitativen mikrochemischen Analyse.* (Vgl. S. 502.) I. Allgemeiner Teil (von F. Emich). Der Mangel an einem geeigneten Filtrierverf. bringt es mit sich, daß man bisher die bewährten Systeme der analytischen Bestimmungs- und Trennungsmethoden nur in beschränktem Maße in die Dienste der Mikrochemie gestellt hat. Die zur mikrochemischen Kennzeichnung der einzelnen Elemente meist verwendeten krystallinischen Ndd. sind mit wenig Ausnahmen für exakte Trennungen nicht wl. genug; es müssen für die

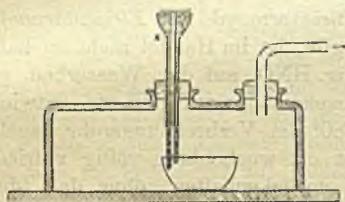


Fig. 22.

Trennungen die in der makrochemischen Analyse verwendeten Fällungsmittel beibehalten werden, andererseits sind die charakteristischen Krystallfällungen der Mikrochemie wesentlich nur dort anzuwenden, wo es sich um die einwandfreie Identifizierung von auf analytischem Wege bereits weitgehend gereinigten Stoffen handelt. Diese Kombination erforderte zunächst die Ausarbeitung eines Verf. zur *quantitativen Mikrofiltration*. Zum Filtrieren kleiner Flüssigkeitsmengen benutzt Vf. kreisrunde Papierscheibchen, „Mikrofilter“, von 6—8 mm Durchmesser. Man setzt diese auf die gläserne, eventuell auch aus Quarzglas oder einem Platinröhrchen mit aufgelöteter Scheibe bestehende „Filtriercapillare“ K (Fig. 22) auf, eine Art WITTScher Filtrierplatte mit einer einzigen Öffnung; der innere Durchmesser der oben polierten Capillare beträgt ca. 1 mm. Beim Filtrieren von wss. Lsgg. wird der Rand des Filters durch Drücken gegen das Ende einer etwas erwärmten und mit wenig Vaseline bestrichenen Glasröhe eingefettet und zugleich etwas aufgebogen; dadurch gelingt die Filtration selbst relativ großer Tropfen, ohne daß Nd. oder Lsg. den Rand übersteigt. Man verwendet aschefreie Barytfilter, gehärtetes oder, für qualitative Analysen und helle Ndd., schwarzes Papier. Als Saugvorrichtung verwendet

man einen nach Art der MARIOTTESchen Flasche für konstanten Druck eingerichteten Aspirator; der Unterdruck soll bloß ca. 20 cm W. betragen. Als Gefäße dienen kleine Tiegel, Uhrgläser von 1—2 cm Durchmesser, Schälchen, schief gestellte Schiffchen, Objektträger. Am Fällungsgefäß haftende Reste des Nd. entfernt man mit Filtrierpapierstückchen, die mitgewaschen und verascht werden. Das Waschen erfordert bei quantitativen Fällungen ca. 10 Tropfen und ist in 5 Minuten beendet. — Zum Veraschen bringt man das feuchte Filter in ein tariertes Stückchen Platinfolie und faltet zur „Mappe“ zusammen (Abbildung im Original), oder man wägt ein „Paket“, einem an beiden Enden gut zusammengedrückten Röllchen aus Folie. Letzteres Verf. eignet sich namentlich zur Best. von Glühverlusten. — Die Wägung erfolgt mit der NERNSTschen Mikrowage. — Die zu erreichende Genauigkeit bleibt im allgemeinen nicht weit hinter der bei gewöhnlichen Gewichtsanalysen geforderten zurück; der Aufwand an Material beträgt einige mg, der Gesamtaufwand an Zeit ca. $\frac{1}{2}$ Stde. — Die Apparaturen für quantitative Mikroanalysen sind von den Ver. Fabriken f. Laboratoriumsbedarf, Berlin N, zu beziehen.

II. Experimenteller Teil (von J. Donau). Die zur *qualitativen Analyse* verwendeten Flüssigkeitsmengen betragen ca. 3 mg, die Konzentration derselben ca. 1% eines jeden darin enthaltenen Salzes. Die nach den gebräuchlichen Methoden durchgeführten Beleganalysen (s. Original) enthielten bis 7 Ionen, z. B. Cu^2 , Sb^3 , As^3 , Ni^2 , Co^2 , Cl , SO_4 ; zum Schluß wurden die Elemente teils als charakteristische Verbb., teils durch Fadenfärbungen, teils durch in der coloroskopischen Capillare wahrzunehmende Färbungen nachgewiesen. — Von *quantitativen Bestst.* werden beschrieben: Best. der H_2SO_4 als BaSO_4 ; Best. des Ba als BaSO_4 ; Best. des Fe als Fe_2O_3 ; Best. der SiO_2 ; Best. von Schwefel und Halogenen in organischen Substanzen nach Carius; elektrolytische Trennung von Cu und Ag; Trennung von K und Na (K_2PtCl_6); Trennung von Ba und Sr durch H_2SiFe_6 ; Trennung von Ca und Mg als Oxalat und Ammoniummagnesiumphosphat. (Monatshefte f. Chemie 30. 745—57. 31/12. [14/10.*] 1909. Graz. Lab. f. allgem. Chemie d. Techn. Hochschule.)

HÖHN.

Th. Milobendski, *Systematischer Analysengang der wichtigsten Säuren*. Vf. gibt eine abgeänderte Methode nach ABEGG-HERZ (Ztschr. f. anorg. Ch. 23. 236; C. 1901. I. 134) an. Dem systematischen Gang der Analyse gehen einige Vorverss. voraus.

I. Chlorige Säure: Durch Oxydation des Indigos und am Geruch erkennbar.

II. Borsäure: Flammenfärbung und Curcumapapier.

III. Phosphorige, Phosphor-, arsenige und Arsensäure: Die Probe wird mit Magnesiummischung behandelt: Niederschlag (1) und Filtrat (2).

1. Der Nd. wird in 2-n. HCl gelöst und mit H_2S behandelt:

a) Gelber Nd.: Arsensäure.

b) Filtrat mit Ammoniak behandelt: (Nd.) Phosphorsäure.

2. Das Filtrat wird mit HNO_3 oxydiert, mit NH_3 versetzt und weiter untersucht wie unter 1: Arsenige und phosphorige Säuren.

IV. Durch Behandeln einer Probe mit gesättigter Ag_2SO_4 -Lsg. werden die meisten SS. gefällt; ein Teil des Filtrates wird mit SO_2 behandelt (AgCl -Nd.): Chlorsäure. Der Rest wird in vier einzelnen Proben untersucht, vorher aber mit NaCl-Lsg. versetzt, stehen gelassen und abfiltriert:

a) Mit konz. H_2SO_4 behandeln: ClO_2 ! Chlorige Säure.

b) Mit FeCl_3 versetzen: Basisches Acetat als Nd. Essigsäure.

c) Entfärbung von KMnO_4 -Lsg.: Salpetrige Säure.

d) bei Abwesenheit von HNO_3 Reduktion zu NH_3 : Salpetersäure.

Nach diesen Vorverss. wird die Substanz in W. gelöst, mit 2-n. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. versetzt und 12 Stdn. lang stehen gelassen: Niederschlag (A) und Filtrat (B).

A. I. Strontiumgruppe.

1. Der Nd. wird mit HNO_3 behandelt:
 - a) Gasentwicklung: Schweflige Säure und Kohlensäure.
 - b) Nach dem Vertreiben von SO_2 und CO_2 wird die Lsg. abfiltriert und mit KOH und KCl versetzt: (Nd.) Weinsäure.
2. Ein anderer Teil des Nd. (A) wird mit Essigsäure behandelt und das Unlösliche in einzelnen Proben untersucht:
 - a) Gasentwicklung bei der Behandlung mit Essigsäure: Schweflige Säure.
 - b) Der Nd. wird mit H_2SO_4 und KMnO_4 -Lsg. behandelt: (Entfärbung) Oxalsäure.
 - c) Bildung von Schwefelleber: Schwefelsäure.
 - d) Glasätzung: Fluorwasserstoffsäure.

B. Ein Teil des Filtrates (B) wird mit Chlorwasser auf Anwesenheit von Brom und Jod untersucht. Bei Anwesenheit von Jod wird ein Teil des Filtrates mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. tropfenweise behandelt: Nd. (1) und Filtrat (2).

II. Bleigruppe.

1. Schwarzer Nd.: Schwefelverbindungen.
2. Das Filtrat wird mit HNO_3 angesäuert und mit FeCl_3 versetzt: (Rotfärbung) Rhodanwasserstoffsäure.

III. Zinkgruppe. Das Filtrat (B) von der Strontiumgruppe wird mit $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. behandelt: Nd. (A) und Filtrat (B).

- A. Der Nd. wird mit verd. KOH -Lsg. behandelt: Nd. (1) und Filtrat (2).
 1. Der unl. Rest ist ZnS : Schwefelwasserstoff.
 2. Das Filtrat wird mit HNO_3 angesäuert und in drei einzelnen Proben untersucht:
 - a) Blausäure: am Geruch erkennbar.
 - b) Berlinerblaubildung: Ferrocyanwasserstoffsäure.
 - c) TURNBULLS Blau: Ferricyanwasserstoffsäure.

B. Das Filtrat von der Zinkgruppe wird in zwei Portionen untersucht:

1. Mit HNO_3 ansäuern und kochen:
 - a) Schwefelabscheidung: Thioschwefelsäure.
 - b) Mit FeCl_3 behandeln: (Rotfärbung) Rhodanwasserstoffsäure.
2. Der übrige Teil des Filtrates wird mit AgNO_3 -Lsg. behandelt: Nd. (A) und Filtrat (B).

IV. Silbergruppe.

Der Nd. (A) wird mit NH_3 behandelt und das Filtrat davon allmählich in kleinen Portionen mit HNO_3 versetzt:

1. Die anfänglichen Ndd. sind gelb: Bromwasserstoffsäure.
2. Die späteren Ndd. sind weiß: Chlorwasserstoffsäure.

B. Das Filtrat von der Silbergruppe kann nochmals auf chlorige Säure und Essigsäure untersucht werden.

Der obige Analysengang behandelt 25 der wichtigsten SS. Chromsäure und Mangansäure können wie üblich bestimmt werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 1301—6. 10/11. [März] 1909. Warschau. Anorg. Lab. des Polytechn. Inst.)

FRÖHLICH.

H. Baubigny, *Über die Bestimmung der Dithionsäure und Dithionate*. Die Methode von ASHLEY (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 22. 259; Ztschr. f. anorg. Ch. 51. 116; C. 1906. II. 1356. 1661) genügt oft, führt aber bei kleinen Mengen zu relativ großen Fehlern. Der Vf. bevorzugt die Oxydation der Dithionsäure zu H_2SO_4 und Best. dieser. Die Oxydation auf nassem Wege (mit Königswasser und KClO_3 und HCl oder HNO_3) erfolgt nicht vollständig zu H_2SO_4 , dagegen gibt die

trockene Oxydation scharfe Zahlen. Man fügt zur sulfat- und sulfitfreien Lsg. ein Gemisch gleicher Teile Salpeter u. Alkalicarbonate (das 12—15-fache des Gewichts des Dithionats, welches man annähernd feststellen kann durch Wägung des Verdampfungsrückstandes von 2—3 cem der Fl.), filtriert vom event. entstehenden, von einem Nichtalkalimetall herrührenden Nd., wäscht, bringt im Platingeß zur Trockene, verkleinert die Flamme, wenn die M. dick wird, bedeckt mit einem Uhr-glas, deckt einen Trichter über den Platintiegel, erhitzt bis zum Aufhören des Schäumens, erhöht die Temp. wieder, erhitzt noch 10—15 Min. bis zum Teigig-werden der M., nimmt nach dem Erkalten mit W. auf, säuert schwach mit HNO_3 an, erhitzt auf 100° , um CO_2 u. nitrose Gase zu entfernen, fällt heiß mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ u. verfährt weiter wie üblich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 1069—71. [6/12.* 1909.] BLOCH.

Hubert, *Verschwinden von schwefeliger Säure*. Häufig ist ein Verschwinden von schwefeliger S. bei der Best. im Wein oder Most kurz nach seiner Zufügung beobachtet worden. MARTINAND führt das Defizit auf eine Oxydation zurück. Da aber häufig annähernd der gleiche Gehalt an Sulfaten gefunden wurde, ob mit oder ohne Zusatz von SO_2 , und die Oxydation sich kaum so rasch vollziehen kann, so glaubt der Vf., daß die wahre Ursache eine Verb. mit aldehydartigen Körpern ist, die sich rascher bilden, als die Oxydation eintritt. Gibt man z. B. zu einem klaren, aber geschwefelten Most eine geringe Menge Urotropin (Hexamethylentetranin), so wird die Menge der bestimmbareren SO_2 augenblicklich vermindert. Die gebildete Verb. wird durch alkal. Behandlung nicht zerstört. (Ann. Chim. analyt. appl. 14. 453—54. 15/12. 1909. Béziers.) BLOCH.

L. T. Bowser, *Der rasche Nachweis kleiner Mengen Kalium*. Vf. empfiehlt, beim Nachweise kleiner Mengen Kalium nach der Vorschrift von BRAY (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 621. 633; C. 1909. II. 1275) zu der Lsg. des K-Sulzes außer Natriumkobaltinitrit noch 1 Vol. A. hinzuzufügen. Dann erfolgt die Fällung von Kaliumkobaltinitrit, die sonst häufig erst nach einigen Stunden eintritt, schon in wenigen Minuten. Erforderlich ist es, alles Ammonium vor Ausführung der Probe zu entfernen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 78—79. Jan. Wooster, Ohio. Ohio Agricultural Experiment Station.) ALEXANDER.

Walter Craven Ball, *Eine neue Methode zum Nachweis von Natrium, Caesium und Rubidium*. Bei Zusatz von Caesium- oder Rubidiumnitrat zu einem Gemisch von Wismutnitrat und Natriumnitrit (Journ. Chem. Soc. London 87. 761; C. 1905. II. 209) entstehen gelbe, krystallinische Ndd. von Tripelnitriten, deren B. ein sehr empfindlicher Nachweis für Rb und besonders für Cs ist. Verwendet man aber an Stelle von NaNO_2 das KNO_2 , so rufen diese Salze bei völliger Abwesenheit von Na-Salzen keine Fällungen hervor. Sehr geringe Mengen von Na-Salz bewirken aber die quantitative Abscheidung des Tripelsalzes, $5\text{Bi}(\text{NO}_2)_3 \cdot 9\text{CsNO}_2 \cdot 6\text{NaNO}_2$, aus der mit CsNO_2 versetzten Lsg. des Wismutkaliumnitrits; da dieses Salz vollkommen frei von K ist, so bietet es ein ausgezeichnetes Hilfsmittel zur quantitativen Best. des Na in Ggw. selbst sehr großer Mengen K. Das Rubidiumnatriumwismutnitrit hat die Zus. $\text{Bi}(\text{NO}_2)_3 \cdot 2\text{RbNO}_2 \cdot \text{NaNO}_2$. Zur Darst. der Reagenzien löst man 10 g Wismutnitrat in einer Lsg. von 50 g Alkalinitrit in 100 cem W. Die Lsgg. der Wismutalkalinitrite sind gegen den Luftsauerstoff empfindlich. Wegen der leicht eintretenden Hydrolyse muß die zu untersuchende Lsg. zu einem großen Überschuß des mit wenigen Tropfen HNO_3 angesäuerten Reagens gegeben werden; Chloride dürfen nur in sehr geringer Konzentration angewendet werden. Durch viele Schwermetalle werden diese Rkk. gestört, da sie wl. Doppelnitrite mit

Wismut bilden. (Journ. Chem. Soc. London 95. 2126—30. Dezember 1909. London. GUYS Hospital. Chem. Lab.) FRANZ.

C. Jacobsen, *Der Chlorkalk des Handels*. Vf. polemisiert gegen LÜCKER (vgl. S. 201 und nachst. Ref.) u. weist darauf hin, daß Chlorkalk oft auch $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ enthält. Dieses Cl wird aber nach dem Arzneibuch mit titriert, und Vf. hält es daher für gewagt, den Gehalt des Chlorkalkes durch $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ auszudrücken. (Apoth.-Ztg. 25. 21—22. 8/1. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittellehemie d. Univ.) HEIDUSCHKA.

Ed. Lücker, *Über Chlorkalk*. Vf. wendet sich gegen die Ausführungen JACOBSENS (vgl. vorst. Ref.) und hebt zum Schluß hervor, daß der Chlorkalk des Handels zum Teil minderwertig, der Chlorkalk in den Apotheken dagegen erheblich besser ist. (Apoth.-Ztg. 25. 52. 22/1.) HEIDUSCHKA.

A. Bacovescu und E. Vlahuta, *Indirekte titrimetrische Bestimmungsmethode für Chrom, Kupfer, Nickel, Kobalt, Zink und Blei*. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti 18. 175—79. [11/5.* 1909]. — C. 1909. II. 863.) BUSCH.

Prüfung von Zinnerz. Die einfachste Probe, neben der Lötrohrprobe, zur Feststellung, ob Cassiterit vorliegt, ist, das Mineral mit verd. HCl oder H_2SO_4 u. granuliertem Zink in Berührung zu bringen, wobei sich infolge Reduktion das Mineral mit einem Zinnhäutchen überzieht, das ihm ein stumpfes graues, bleiähnliches Aussehen gibt; durch Reiben mit einem weichen Tuche oder mit der Hand wird die Oberfläche wieder glänzend, im letzteren Falle tritt zugleich der unangenehme Geruch auf, der entsteht, wenn Sn mit den Fingern gerieben wird. (The Chemical Engineer 10. Nr. 6; Chem.-News 101. 19—20. 14/1.) RÜHLE.

E. de Stoecklin, *Neue Methode zum Nachweis von Alkoholspuren*. Das Verf. beruht auf der Umwandlung der Alkohole in Aldehyde durch H_2O_2 in Ggw. einer organischen Eisenverb. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1489; 148. 424. 1404; C. 1909. I. 499. 1387; II. 115). Man braucht zur Ausführung des Nachweises folgende 4 Lagg. 1. Eine 1 mg Fe pro ccm enthaltende Eisenchinhydratlg. — 2. Eine 1 mg Fe pro ccm enthaltende Eisentannatlg. — 3. 5%ig. H_2O_2 aus MERCK'schem Perhydrol bereitet. — 4. Rosanilindisulfitlg. — Man gibt etwa 1 ccm der betreffenden Fl. — es genügen schon 4—5 Tropfen — in ein Probierröhrchen, stellt eine schwach saure Rk. her, setzt 2 Tropfen des Eisenchinhydratreagens und sofort 3—4 Tropfen H_2O_2 hinzu, schüttelt einige Sekunden, läßt 1—2 ccm der Rosanilindisulfitlg. zufließen und schüttelt von neuem. Erscheint in einigen Minuten eine mehr oder weniger intensive Violettfärbung, so enthielt die untersuchte Fl. einen Alkohol, möglicherweise Glycerin. Man wiederholt nunmehr die Probe mit Eisentannat; fällt auch diese positiv aus, so liegt einer der 4 ersten einwertigen, aliphatischen Alkohole vor.

Diese Methode gibt in Verbindung mit dem Glycerinnachweis von DENIGES (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 172; C. 1909. I. 946) einen sicheren Aufschluß über die Ggw. dieses Alkohols. Es genügt, die Fl. zuvor durch Kochen von den flüchtigen Alkoholen zu befreien, sie darauf in 2 Teile zu teilen, den einen mit Rosanilindisulfit auf Glycerinaldehyd, den anderen nach DENIGES mit Kodein auf Dioxyaceton zu prüfen. Fallen beide Rkk. positiv aus, so kann man mit einiger Sicherheit auf die Ggw. von Glycerin schließen. 4—5 Tropfen einer Alkohollsg. 1:10000 genügen zur Erzielung einer positiven Rk. — Das Verf. läßt sich bei den verschiedensten Fl. direkt ohne vorherige Dest. anwenden; erhält man in solchen Fällen aber ein negatives Resultat, so empfiehlt es sich, einige Tropfen

der Fl. überzudestillieren und mit diesen die Probe nochmals anzustellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 43—45. [3/1.*]) DÜSTERBEHN.

Domenico Cirelli, *Über die Bestimmung des Formaldehyds in den Formalin-pastillen*. Die Methode beruht auf einer Depolymerisation des Triformaldehyds durch Erwärmen und Verwandlung des gebildeten Formaldehyds in Hexamethylenetetramin mittels NH_3 . Die Depolymerisation des Triformaldehyds, 0,2—0,4 g, erfolgt in einer tubulierten Retorte bei Ggw. einer geringen Menge W. Durch den Tubus wird nach beendeter Verdampfung des Triformaldehyds ca. $\frac{1}{2}$ Stde. ein Wasserdampfstrom geleitet. Als Vorlagen dienen ein Kolben mit 8 ccm 25% ig. NH_3 , eine PÉLIGOT'sche Röhre mit 2 ccm NH_3 , eine andere mit 2 ccm verd. HCl und eine 3. mit W. Nach beendeter Rk. wird der Inhalt sämtlicher Vorlagen mit 8 ccm verd. HCl angesäuert und titriert. Die Differenz von einer gleichzeitigen Titration der verwendeten Reagenzien gibt den gesuchten Wert. (Arch. d. Farmacol. sperim. 8. 581—93. Dez. 1909. Rom. Städt. chem. Lab.) GUGGENHEIM.

Ludwig Krauß, *Die jodometrische Bestimmung des Acetons*. Die Best. des Acetons im Harn wird meist nach der Methode von MESSINGER-HUPPERT (vgl. SPÄTH, Die chemische und mikroskopische Unters. des Harns, 3. Aufl. 1908) ausgeführt. Bei genauer Einhaltung dieses Verf. kann es leicht vorkommen, daß die Resultate bei ein und demselben Harn nicht übereinstimmen. Läßt man jedoch das Gemisch von Acetonlsg., n. Lauge u. $\frac{1}{10}$ -n. J-Lsg. unter öfterem Umschütteln $\frac{1}{4}$ Stunde stehen, säuert dann mit 5% ig. HCl an u. titriert das ausgeschiedene J, so bekommt man konstante Resultate. Um den Einfluß von Harn bei dieser Methode kennen zu lernen, wurde das Destillat eines Harnes, der sich bei der LEGALSchen Probe negativ verhielt und sauer reagierte, mit bekannten Mengen Aceton versetzt und titriert. Die gefundene Menge Aceton stimmte mit der angewandten vollständig überein. (Apoth.-Ztg. 25. 22. 8/1.) HEIDUSCHKA.

W. H. Seamon, *Analyse von Cyaniden des Handels*. Kurze Anweisung zur Best. des Gehaltes an Unlöslichem, an Carbonat, freien Basen, Cyanid und Cyanat, an Cl, K u. Na. (The Chemical Engineer 10. Nr. 3; Chem. News 101. 18—19. 14/1.) RÜHL.

W. P. Jorissen und J. Rutten, *Über Naphthalin-pikrat und die quantitative Bestimmung von Naphthalin*. Die Naphthalinbestimmung in Gasen durch Absorption mittels wss. Pikrinsäurelsg. nach COLMAN und SMITH (Journ. Soc. Chem. Ind. 19. 128; C. 1900. I. 877) ergibt zu niedrige Resultate; im Maximum wurden 82% des vorhandenen Naphthalins gefunden. Genaue Resultate erhält man indes, wenn die Absorptionsgefäße außer gesättigter Pikrinsäurelsg. noch ungel. Pikrinsäure enthalten. — Man dampft 250 ccm einer gesättigten Pikrinsäurelsg. auf ca. 150 ccm ein, bringt die Lsg. noch heiß in 2 Gaswaschflaschen, läßt das vorher von Teer, Cyan, H_2S und NH_3 befreite Kohlengas die Flaschen mit einer Geschwindigkeit von 30—40 l pro Minute passieren, bis sich in der 1. Flasche eine ziemliche Menge Pikrat gebildet hat, spült dann Lsg. und Nd. in eine Meßflasche, erwärmt die auf 250 ccm aufgefüllte Lsg. so lange auf 40° unter öfterem Schütteln, bis die Pikrinsäure völlig gel. ist, und titriert 25 ccm der Lsg. mit KOH. — Naphthalin-pikrat ist praktisch unl. in gesättigter Pikrinsäurelsg.; nach mehrwöchentlichem Schütteln von 100 ccm W. mit 5 g Pikrinsäure und 2,5—5 g Naphthalin-pikrat bei 25° wurden in 100 g der Lsg. 1,44 g Pikrinsäure und 0,0027 g Naphthalin gefunden. 100 g einer gesättigten Lsg. von Pikrinsäure und Naphthalin-pikrat enthalten ca. 3 mg freies Naphthalin, das in W. praktisch unl. ist. 100 g gesättigter Pikrinsäurelsg. lösen 1,33 g Naphthalin. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 1179—80. 30/11. [1/11.*] 1909.) HÖHN.

Hermann Kunz-Krause, *Über das Vorkommen und eine einfache Methode zum Nachweis von Pyridin im Liquor Ammonii caustici*. Pyridin ist eine häufige Verunreinigung der officinellen NH_3 -Flüssigkeit. Auf folgende Weise läßt es sich schnell und sicher darin nachweisen: 11, bezw. 12 ccm NH_3 -Fl. werden in einem Probierglas nach und nach, aber in möglichst schneller Folge und unter Zerteilung der etwa zusammenballenden Säureanteile mit 5 g gepulverter Weinsäure, bezw. Citronensäure versetzt. Vor und nach Zugabe des letzten Säurerestes wird das heiß gewordene Reaktionsgemisch kräftig durchgeschüttelt und hierauf sofort auf seinen Geruch geprüft. Es soll nach Verschwinden des NH_3 -Geruches geruchlos sein. Die geringsten Mengen vorhandenen Pyridins geben sich hierbei durch den Geruch zu erkennen. Diese Prüfung läßt sich bei gleicher Schärfe auch schon unter Verwendung mit geringeren Substanzmengen durchführen. (Apoth.-Ztg. 25. 87. 5/2. [15./1.] Dresden. Chem. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) HEIDUSCHKA.

Theodor Koydl, *Krystallgehaltbestimmung im Rohzucker*. Selbst wenn man bei der Krystallgehaltbest. nach KOYDL die Krystallisationsgefahr weit über die durch die Vorschriften des Verf. gezogenen Grenzen hinaus steigert, tritt doch, was ja auch die Verss. EHRLICH'S (S. 480) ergeben haben, immer noch keine Krystallisation ein, so daß alle Einwendungen gegen das Verf. als nicht hinreichend begründet zurückzuweisen sind. Nach diesem Verf. erhaltene, scheinbar falsche Resultate werden wohl durch bisher noch nicht erforschte Vorgänge im fertigen Rohzucker (vgl. das folgende Ref.) aufgeklärt werden können. (Österr.-ungar. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 38. 739—741. 1909.) FRANZ.

Theodor Koydl, *Methode zur Bestimmung des Krystallgehaltes der Sirupe*. Nachdem die Zuverlässigkeit des KOYDL'Schen Verf. zur Best. des Krystallgehaltes in Rohzuckern als erwiesen anzusehen ist (vgl. EHRLICH, S. 480), muß man die oft zu niedrigen Reinheiten der Sirupreste durch systematische Unters. von Sirupen aufzuklären suchen. Diesbezügliche Verss. ergaben, daß Zentrifugenablaufsirupe Mikrokrystalle enthalten, deren Menge bei der gewöhnlichen Analyse nicht berücksichtigt wird. Bestimmt man dieselbe unter Anwendung der methylalkoh. Verdünnungsflüssigkeit von KOYDL und bringt sie dann in Abzug, so verschwinden die hohen Übersättigungsgrade der Sirupe, wie sie gewöhnlich gefunden werden, zu einem wesentlichen Teile. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 34. 248—56. Januar.) FRANZ.

Charles Arragon, *Über die Untersuchung und Beurteilung der Mehle*. Die bisherigen Kenntnisse über das Verhalten der Weizenmehle — es handelt sich hauptsächlich um schweizerische und süddeutsche Mehle — bei der chemischen Unters. sind zu lückenhaft, um eine sichere Beurteilung zu gestatten. Es wurde deshalb durch Beschaffung eines zahlreichen Untersuchungsmaterials geprüft, ob die Schwankungen in der Zus. der Weizenmehle verschiedener Herkunft so groß sind, daß auf Grund der chemisch-physikalischen Prüfung eine Kontrolle des Mehilverkehrs unmöglich sein würde. Die Kontrolle erstreckte sich auf a) chemische Prüfung: W., Asche, Protein u. Säuregrad; b) physikalische Prüfung: Pekarisation, wasserbindende Kraft, Gehalt an feuchtem Kleber, Prüfung des Klebers auf Elastizität und Verhalten an der Luft, Backprobe. Wegen der Art der Ausführung der einzelnen Unterss. ist das Original nachzulesen.

Die Ergebnisse der Verss. sind: die chemische Zus. der Backmehle verschiedener Herkunft, aber gleichen Pekarisationsfeldes schwankt innerhalb verhältnismäßig kleiner Grenzen, so daß Aufstellung von Normen u. Beurteilung mittels einzelner praktischer Verss. möglich ist. Hierzu sind die Mehle einzuteilen in weiße, halbweiße u. rohe. Der Gehalt der Mehle an W. beträgt durchschnittlich 10

bis 12%; Mehle mit mehr als 13% werden als beschwert und als nicht lagerfest beanstandet. a) Weiße Mehle. Der Aschengehalt schwankt zwischen 0,35 und 0,4%; für beste Mehle ist er gewöhnlich etwas höher, ohne 0,47% zu übersteigen. Der Proteingehalt beträgt 10—12%; ein Mehl mit unter 10% ist als Backmehl nicht zu empfehlen. Der Säuregrad bleibt zwischen 1,7—2,2° u. erreicht nur selten 2,5°. Punktierung des Pekarisationsfeldes fehlt oder ist nur äußerst schwach. b) Halbweiße Mehle. Asche 0,42—0,5%, im Mittel 0,46%, Protein über 12%, Säuregrad 2,3—2,9°. Das Pekarisationsfeld ist schwach aber deutlich punktiert, seine Farbtonung geht ins Rötliche über. c) Rohmehle. Asche 0,6—0,9%. Mehle, die diesen Höchstwert übersteigen, sind zu den Futtermehlen zu rechnen oder sind nur zu besonderen Zwecken, wie Nährbrot etc., verwendbar. Der Proteingehalt kann 16% übersteigen; der Säuregrad schwankt zwischen 2,9 u. 4,7° u. beträgt gewöhnlich 3,2—3,5°. Das Pekarisationsfeld erscheint stark punktiert u. rot. Halbweiße und rohe Mehle, die bei der Pekarisationsprobe eine graubraune Färbung zeigen, sind gewöhnlich mit Roggen gemischt. (Chem.-Ztg. 34. 9—10. 6/1. 17—18. 8/1. 25—26. 11/1. Basel. Chem. Lab. d. Verbands schweiz. Konsumvereine.) RÜHLE.

Paolo Pongelli Tomassini, *Über die Färbung der Teigwaren mit künstlichen Farben*. In einer Anzahl von Teigwaren wurde die Farbstoffmenge bestimmt, sie betrug 0,004—0,006%. Die Best. wurde durch Vergleich des extrahierten und auf Wolle fixierten Farbstoffes mit einer Farbenskala durchgeführt, die in der gleichen Weise aus Teigwaren von bekanntem Farbstoffgehalt hergestellt worden war. Die Farbstoffe waren Martiusgelb, Naphtholgelb S, Tropäolin, Aurantia und Safran. (Boll. Chim. Farm. 48. 857—58. Dez. [März] 1909. Ferrara.) HEIDUSCHKA.

Hugo Kühl, *Über den Nachweis von Surrogaten in gemahlenem Kaffee*. Vorläufige Mitteilung. Es wird über einige Unterss. von Kaffee und Kaffeesurrogaten mit Hilfe der Schüttelprobe berichtet. Diese Probe wurde folgendermaßen ausgeführt: 100 g des Untersuchungsobjektes wurden in einem 50 cm hohen Glaszylinder von ca. 1 l Inhalt mit W. von 15° übergossen, ohne starkes Schütteln gut gemischt, dann mit W. bis zum Rande aufgefüllt und 15 Min. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Hierauf wurden die oben befindlichen Schwimmteilchen gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen. In gleicher Weise wurde das Sediment zur Wägung gebracht, die Fl. dann nach dem Filtrieren zum 1 aufgefüllt u. in 100 cem der Extraktgehalt festgestellt. Vom Extrakt wurde noch der Zuckergehalt wie folgt bestimmt: Das Extrakt wurde in 100 cem W. gel., 25 cem davon auf 250 cem verd. und von dieser Lsg. 25 cem zu siedender FEHLINGScher Lsg. (50 cem) hinzugefügt. Nach 4 Min. langem Sieden wurde schnell im ALLIHSchen Röhrchen abfiltriert und in bekannter Weise die Best. zu Ende geführt. Zur Unters. gelangten vier Kaffeeproben, 4 Surrogate und 2 Kaffeemischungen, die Resultate befinden sich in folgender Tabelle, die Zahlen beziehen sich jedesmal auf 100 g der betreffenden Probe:

	Kaffee				Surrogat				Kaffeemischung	
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2
Schwimmteile	65,92	66,14	62,25	66,40	16,10	16,45	12,98	15,76	44,00	33,20
Sediment . .	20,00	18,45	20,45	18,14	48,06	46,58	44,16	47,34	18,90	31,60
Extraktgehalt der wss. Fl.	12,98	13,16	16,86	15,18	35,34	37,20	43,48	37,30	35,30	34,04
Zuckergehalt des Extraktes	0	0	0	0	19,59	20,35	24,68	19,85	—	—

Aus diesen Resultaten geht deutlich hervor, daß die Best. des Extraktgehaltes

in der wss. Ausschüttlung vorzügliche Anhaltspunkte bietet. Die Best. des FEHLINGSche Lsg. reduzierenden Zuckers ist ein gutes Mittel zur Feststellung des Charakters des Extraktes. Während die Surrogate größere Mengen Zucker aufweisen, wurde FEHLINGSche Lsg. durch Kaffeextrakt nicht reduziert. Nur qualitativen Wert besitzt die Best. der Schwimmteile und des Sedimentes, u. die B. des letzteren gibt keine sicheren Indizien für eine Verfälschung. Eine direkte Best. der Schwimmteile und des Sedimentes ist nicht nötig, weil das leicht abzumessende Volumenverhältnis denselben Aufschluß gewährt. Beim Kaffee entstehen dreimal soviel Schwimmteile, als sedimentierte, bei Surrogaten liegt das Verhältnis ca. umgekehrt. (Apoth.-Ztg. 25. 15—16. 5/1. Nahrungsmittelunters.-Amt d. Landwirtschaftskammer f. Schleswig-Holstein.)

HEIDUSCHKA.

S. Suzuki und E. B. Hart, *Die quantitative Bestimmung von Milchsäure im Käse*. Die von PALM (Ztschr. f. anal. Ch. 22. 223) angegebene Methode zur Best. der Milchsäure durch ihr basisches Bleisalz, $3\text{PbO} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$, gibt keine quantitativen Resultate. Die von PARTHEIL (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 5. 1056; C. 1903. I. 98) empfohlene Best. durch Dest. mit überhitztem Dampf ist bei Ggw. nicht flüchtiger SS., wie Malonsäure, Citronen-, Wein-, Oxal- und Bernsteinsäure, nicht anwendbar, da auch diese saure Destillationsprodd. geben. Die beste Methode ist die Best. als Zn-Salz. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1364—67. Dez. 1909. Univ. of Wisconsin, Dep. of Agr. Chem.)

ALEXANDER.

Paul Dutoit und Marcel Duboux, *Einige Resultate der physikalisch-chemischen Analyse der Weine*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. s. C. 1908. I. 486; II. 912. 1382. 1743. 1896. 1955; 1909. II. 563.) Nachzutragen ist folgendes. Der Faktor K zur Best. der Sulfatmenge, der Gesamtacidität u. des Gerbstoffgehalts ist abhängig von der zur Best. verwendeten Weinmenge; die l. c. angegebenen Werte 0,435, 0,375, 0,64 beziehen sich auf 50 cem Wein. Bei der Berechnung der Gesamtacidität, $Oe \times K$, ist $K = 0,375$, wenn die Acidität als Weinsäure, $= 0,245$, wenn sie als H_2SO_4 berechnet wird. — Schwankungen der Gerbstoffsubstanz: Bei den Weißweinen schwankt der Gerbstoffgehalt zwischen 2,6 und 7 g, bei den Rotweinen zwischen 3,5 und 13 g pro l; bei den weißen Waadtländerweinen bewegen sich diese Werte zwischen 2,8 und 5,6 g, bei den roten Italienern liegt die untere Grenze bei 5,5 g pro l. Bei den ungemischten Weißweinen scheint eine ziemlich konstante Beziehung zwischen dem Gerbstoffgehalt und dem Trockenextrakt (bei 100°) zu bestehen; bei 24 waadtländischen Weißweinen betrug der Gerbstoffgehalt des Trockenextraktes im Mittel 19,8% (17,5—23,4). Ausländische Weißweine zeigten ein weniger konstantes Verhältnis. Immerhin bildet der Gerbstoffgehalt des Trockenextraktes und die Differenz zwischen dem letzteren und der Summe der fixen Bestandteile (Salze, fixe SS., Glycerin, Glucose, Gerbstoff) ein neues analytisches Hilfsmittel. Ein zu geringer Gerbstoffgehalt u. eine zu große Differenz können nur dann gleichzeitig vorhanden sein, wenn das Trockenextrakt künstlich erhöht worden ist. Bei den Rotweinen ist der Gerbstoffgehalt des Trockenextraktes ein sehr verschiedener; er hängt hier auch von der Dauer der Gärung ab.

Schwankungen der Neutralisationskurve. Die Neigung des Kurvenstückes BC hängt von der Viscosität des Weines ab und muß daher ein Maß für den Alkoholgehalt des Weines sein. Je weniger A. ein Wein enthält, um so höher wird die Kurve ansteigen. Außer der Viscosität des Weines beeinflusst auch die Weinsäure die Neigung des Kurvenstückes BC . Die Neutralisationskurve der Weinsäure [durch $\text{Ba}(\text{OH})_2$] ist von derjenigen der anderen SS. des Weines völlig verschieden. Auch die Äpfelsäure ruft eine wenn auch weit weniger ausgeprägte

Neigung hervor. Unter sonst gleichen Umständen wird der Teil BC der Kurve um so stärker gegen die Achse der Baryt- cem geneigt sein, je mehr Weinsäure der Wein enthält. Es scheint daher nicht unmöglich zu sein, aus der Differenz der sich aus dem Alkoholgehalt, bezw. der Viscosität des Weines ergebenden Neigung des Kurvenstückes BC und der tatsächlich vorhandenen Neigung den Weinsäuregehalt zu bestimmen. Ein weiteres Element, welches die Neigung, des Teiles BC der Neutralisationskurve bisweilen beinflußt, ist die Ggw. wenig beständiger Gerbstoffe. Gewisse Weine färben nämlich die Platinelektroden und vermehren dadurch deren elektrischen Widerstand; zu dieser Gruppe gehören bis jetzt nur Rosinenweine und verdächtige Südweine. — Bei dem Teil CDE der Kurve schwankt die Leitfähigkeit etwas mit der Dauer der Best., der Art des Rührens etc., da hier von C ab die B. eines flockigen Nd., sowie eine Adsorption von Baryt u. Salzen in fortschreitendem Maße stattfindet. Die Länge von CH wird durch die Arbeitsweise nicht beinflußt. Bei Tresterweinen haben Vf. eine Kurve beobachtet, die bei C plötzlich fällt, so daß D u. H fast zusammentreffen, u. die Gerade DE dort beginnt, wo die Leitfähigkeit unter den Punkt C gesunken ist. — Die Resultate sind von den Vf. in einer Reihe von Kurven und Tabellen wiedergegeben. (Bull. de la Soc. Vaudoise des Sciences natur. [5] 45. 417—61. Sept.—Dez. [Juli] 1909. Lausanne. Lab. f. phys. Chem. d. Univ.; Sep. von Vf.) DÜSTERBEHN.

F. Schönfeld, *Der Haasesche Quirlapparat zur Bestimmung der Sinker und Schwimmer in Malz*. Durch seine Verss. konnte Vf. bestätigen, daß der *Quirlapparat von Haase*, der zur Best. der Sinker und Schwimmer in Malz dient, ein sicheres und zuverlässiges Hilfsmittel bei der Malzunters. darstellt, das die unzureichende Handmethode des Rührens mit dem Glasstab übertrifft. (Welschr. f. Brauerei 27. 33—36. 22/1.) BRAHM.

Elias Elvove, *Weitere Studien über die Anwendung der Volhardschen Methode zur Titration von Alkaloiden*. (Vgl. Bull. 54. Hyg. Lab. U. S. Pub. Health and Mar. Hosp. Serv., Wash.) Die alkalimetrische Methode zur *Best. von Alkaloiden* ist dadurch erschwert, daß jeder Indicator nur für ein oder wenige Alkaloide anwendbar ist. Benutzt man zur Titration die salzsauren Salze, so kann man HCl nach der VOLHARDSchen Methode und dadurch indirekt die Alkaloide bestimmen. Vf. prüft in Fortsetzung früherer Verss. (l. c.), bei denen Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin und Strychnin verwendet worden waren, die Brauchbarkeit der Methode an den Alkaloiden *Cocain*, *Morphin*, *Kodein*, *Narkotin*, *Atropin*, *Hydrastin*, *Pilocarpin* und *Brucin*.

Zur Ausführung der Best. versetzt man die Lsg. des Alkaloids mit HCl , verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne und dampft noch zweimal nach Zusatz von je 5 cem A. ein. Dann nimmt man mit W. auf und titriert die Lsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH und Phenolphthalein als Indicator. Fällt hierbei das Alkaloid aus, so wird filtriert und im Filtrate nach Ansäuern mit HNO_3 die HCl nach VOLHARD titriert. Bei einer großen Anzahl von Kontrollanalysen wurden bei sehr verschiedenen Konzentrationen sehr gut übereinstimmende Werte erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 132—39. Januar. Washington, D. C. Div. of Chem. U. S. Public Health and Marine Hospital Service. Hygienic Lab.) ALEXANDER.

Frank O. Taylor, *Eisenhut (Aconit)*. Auf Grund seiner eingehenden Studien kommt der Vf. zu dem Schlusse, daß die Best. des Gesamtgehaltes an *Alkaloiden im Eisenhute* von keinem Werte ist; daß das Ätherextraktionsverf. die beste der chemischen Methoden ist; daß das Produkt des Ätherextraktionsvers. weder nur aus Aconitin, noch auch manchmal zum größeren Teil daraus besteht; daß dieser

Vers. nicht einmal vergleichbare Ergebnisse liefert bei Fluidextrakten, die aus verschiedenem Material, aber mit gleicher Sorgfalt dargestellt wurden, und daß er darum nur wenig Wert hat; daß die chemische Unters. keinen Anhalt gibt über die durch Wärme oder andere Ursachen bewirkte Zerstörung des Aconitins in einem Präparate und daher in solchen Fällen wertlos ist; daß dagegen die SQUIBBSche Probe Vergleiche hinsichtlich der therapeutischen Wirksamkeit zuläßt, sowohl bei der Droge selbst und der daraus bereiteten Tinktur, als auch dem Fluidextrakt und dem festen Extrakt; daß sie schneller ausführbar und der chemischen Unters. überlegen ist; daß sie ein gewisses Kriterium für die Reinheit des Aconitins ist, daß sie höchstwahrscheinlich nutzbares Aconitin anzeigt, und daß sie einfach genug ist, um von jedem Apotheker und Arzt ausgeführt werden zu können, kurzum daß sie zuverlässiger und genauer ist als alle anderen zur Bewertung der Aconitwurz und der daraus dargestellten Präparate bisher vorgeschlagenen Methoden.

Der Abhandlung ist eine, die Zeit von 1890 ab bis auf die Ggw. umfassende Bibliographie über Eisenhut und Eisenhutatalkoide angefügt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 549—67. August [17/5.] 1909. Lab. v. PARKE, DAVIS & Co.) HELLE.

F. Willy Hinrichsen und Julius Marcusson, Zur Kenntnis der Kautschukharze. Vff. berichten über Verss. zur Kennzeichnung der Harze verschiedener Kautschuksorten.

I. Optische Aktivität. Mit **E. Kindscher** und **W. Manasse**. Nach Verss. der Vff. sind die Harze, d. h. die in Aceton l. Bestandteile von Para- und Ceylonkautschuk, die zu den besten Handelsmarken gehören, optisch-inaktiv, während bei den anderen untersuchten Kautschuksorten (Oberkongo, Manaos, Peru, Dead Borneo, Padang, Guayule, Kassai, Kickxia, Balata und Guttapercha) Werte für $[\alpha]_D$ gefunden wurden, die zwischen $+12,5$ und $+50,9^\circ$ schwankten. Ähnliche Ergebnisse lieferte die Prüfung vulkanisierter Kautschuksorten (Ceylon, Para, Equateur, Sudan sheets, Guayule).

II. Verhalten gegen Alkalien. Mit **E. Kindscher** und **C. Küster**. Zur Feststellung der Verseifungsfähigkeit der Harze wurden die Acetonextrakte $\frac{1}{2}$ Stde. lang mit $\frac{1}{2}$ -n. alkoh. KOH erhitzt und die verseifbaren und unverseifbaren Anteile nach SPITZ und HÖNIG getrennt. Der ermittelte Gehalt an unverseifbaren Anteilen betrug bei Dead Borneo 100%, Kassai 92,6%, Padang 90,2%, Guayule 78,2%, Kickxia 74,0%, Kongo 56,6%, Ceylon 20,8%, Para 15%, Guttapercha 83,6%. Es ist bemerkenswert, daß diejenigen Kautschuksorten, welche sich durch eine merkliche optische Aktivität der Harzbestandteile auszeichneten, auch stets größere Mengen (mehr als 50%) von unverseifbaren Stoffen enthielten.

III. Beziehungen zwischen optischer Aktivität und Verseifbarkeit der Harze. Mit **E. Kindscher** und **C. Küster**. Die optischen Aktivitäten der unverseifbaren Anteile der Kautschukharze sind im allgemeinen erheblich größer als die der Gesamtharze (maximale Steigerung von $[\alpha]_D$ bei Guayule, und zwar von $+12,5^\circ$ auf $+27,9^\circ$). Aus den Verss. läßt sich schließen, daß die alkalilöslichen Anteile im allgemeinen keine oder nur geringe optische Aktivität aufweisen werden, was bei Guttapercha durch den Vers. bestätigt wurde. Das Fehlen der Aktivität bei den untersuchten Ceylon- und Parasorten dürfte mit ihrem hohen Gehalt an verseifbaren Anteilen in engem Zusammenhang stehen. Träger der Aktivität müssen nach Ansicht der Vff. aus dem Latex stammende Begleitstoffe sein, da der Kautschuk-KW-stoff selbst nach den von den Vff. bestätigt gefundenen Angaben von HARRIES optisch-inaktiv ist. Acetonlösliche Stoffe, die sich aus mit Aceton erschöpfend extrahiertem Kickxiakautschuk bei 1 Monat langer Einw. von Luft und Licht neu gebildet hatten, erwiesen sich gleichfalls als optisch-inaktiv.

IV. Jodzahlen. Mit **G. Oehler**. In üblicher Weise wurden nach v. HÜBL-

WALLER die folgenden Jodzahlen ermittelt: Dead Borneo 30,6, Para 118,0, Padang 87,1, Kassai 107,0, Guayule 94,1. Irgend welche Regelmäßigkeiten lassen sich aus den bisher ermittelten Jodzahlen nicht ableiten. Die im allgemeinen verhältnismäßig hohen Werte deuten auf stark ungesättigte Natur der Harze hin.

Verss. zur Messung der Brechungsexponenten waren in den meisten Fällen wegen der zu dunklen Färbung der Stoffe ohne Erfolg. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 49—52. 14/1. K. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde.) ALEXANDER.

Clayton Beadle und Henry P. Stevens, *Analyse vulkanisierter Kautschukprodukte*. Vf. berichten über die Analyse selbst dargestellter vulkanisierter Kautschukprodukte und zeigen, daß nach der Differenzmethode gut übereinstimmende Resultate erhalten werden können. Es wird darauf hingewiesen, daß bei der Vulkanisation nicht nur der Gehalt an acetonlöslichen Stoffen, sondern auch der Gehalt an verseifbarer Substanz unter Umständen beträchtlich steigen kann. (The Analyst 35. 11—16. Januar 1910. [1/12. 1909].) ALEXANDER.

Luft, *Einiges über Schmieröle, deren Verwendung und Nachprüfung im Molkereibetriebe*. Anleitung für die Verwendung geeigneter Schmieröle und für deren Prüfung auf Brauchbarkeit durch Laien. (Milch-Ztg. 39. 2—3. 1/1. Darmstadt.) RÜHLE.

William E. Hillyer, *Methode zur Bestimmung des Natriumbenzoats in Saucen (ketchups) oder anderen Nahrungsmitteln*. Nach Vf. verfährt man folgendermaßen: Man wägt 100 g der Sauce ab, gibt sie in einen Meßkolben von 300 ccm Inhalt, macht mit Ammoniak alkalisch, fügt etwa 5 g gepulvertes Salz u. 5 ccm Kalkmilch hinzu, füllt bis zur Marke auf und filtriert; 150 ccm des Filtrates werden mit 1:1 verd. HCl angesäuert und viermal mit je 100 ccm Ä. ausgeschüttelt, wobei die B. von Emulsionen vermieden werden muß. Die Auszüge läßt man bei Zimmertemp. verdunsten oder trägt, wenn man den Ä. abdestillieren will, Sorge, daß nicht durch Anwendung zu hoher Temp. etwas Benzoesäure verflüchtigt wird; den Rückstand löst man in möglichst wenig absol. A. und neutralisiert die Lsg. mit alkoh. NaOH unter Anwendung von wenig Phenolphthalein als Indicator. Dann dampft man bei mäßiger Wärme zur Trockne oder, wenn sich beim Eindampfen unl. Verbb. abscheiden, zunächst auf etwa 10 ccm und erst nach vorangegangener Filtration zur Trockne ein; den Verdampfungsrückstand löst man in A. (aldehydfrei), der durch längeres Stehen über Silberbenzoat mit diesem Salze gesättigt ist, filtriert von etwa ungelöst Gebliebenem ab und fällt mit 10—15 ccm alkoh. AgNO₃-Lsg. Man filtriert unter mäßigem Saugen durch einen mit Asbestpolster versehenen GOUCH-Tiegel, wäscht erst mit einigen ccm der alkoh. Lsg., dann mit einigen ccm Ä., trocknet kurze Zeit bis zur Verflüchtigung des Ä. im Wassertrockenschrank, läßt abkühlen und wägt. Das Verf. hat sich bewährt bei der Unters. von Weinen, Marmeladen, Apfelweinen, Melassen, Sirupen und Saucen (ketchups). (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 538—40. August [5/5.] 1909. U. S. Dept. of Agriculture. Bureau of Chemistry.) HELLE.

H. M. Ullmann und N. W. Buch, *Schnelle Bestimmung von Asche und Phosphor im Koks*. 5 g der fein zerkleinerten Probe werden in einer Platinschale mit 4—6 ccm A. befeuchtet und gleichmäßig in der Schale verteilt. Nach dem vorsichtigen Vertreiben des A. wird über dem Gebläse verascht, was etwa 20 Min. erfordert; stark zusammensinternder Koks braucht zum Veraschen etwa 30 Min.; das Veraschen kann in solchem Falle durch nochmaliges Befeuchten der bereits 8 Min. geglühten und durch Eintauchen der Schale in W. rasch abgekühlten M. mit A. unterstützt werden. Zur Best. des Phosphors wird die Asche mit 10 ccm

konz. HNO_3 befeuchtet, dann werden 10 ccm W. und 3–5 ccm HF zugefügt und unter Kochen auf etwa 5 ccm in 10 Min. eingeengt. Nach Zusatz von 30 ccm h. W. wird aufgeköcht und filtriert. In der Lsg. befindet sich sämtlicher P als P_2O_5 , deren Best. nach Fällung als Phosphormolybdänsäure durch Titration mittels eingestellter NaOH geschieht. (The Chemical Engineer. Oktober 1909; Chem. News 101. 6. 7/1. 1910.)
RÜHLE.

Technische Chemie.

Wilhelm Adolphi, *Die chemische Industrie Rußlands in den Jahren 1899 bis 1908*. Bericht über die Lage derselben. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 149–53. 28/1. 1910. [9/11. 1909.] St. Petersburg.)
BLOCH.

E. Schmiedt, *Hochreiniger für trockene Gasreinigung*. Die in der Steinkohlengasindustrie allgemein in Anwendung befindlichen flachen Kastenreiniger für die trockene Reinigung des Gases von Schwefelwasserstoff und Cyan erfreuen sich in konstruktiver und wirtschaftlicher Beziehung keines guten Ansehens. Die Neukonstruktion des Vfs. (Hochreiniger mit geringerer Grundfläche) beruht auf Grundsätzen, welche zuerst MERZ (Journ. f. Gasbeleuchtung 46. 221; C. 1903. I. 1054) ausgesprochen hat, und hat sich auch in der Praxis bewährt. (Journ. f. Gasbeleuchtung 53. 31–37. 8/1. Aschaffenburg.)
LEIMBACH.

Heinrich Trey, *Schwefelsäure aus Gips*. In Ländern, bei denen durch Herbeischaffung von Pyriten über weite Strecken der Preis der Schwefelsäure erhöht wird, welche andererseits große Ablagerungen von Gips enthalten, sollte letzterer als Ausgangsmaterial für die Schwefelsäurefabrikation in Betracht gezogen werden. Der Vf. untersuchte in dieser Hinsicht die *Zerlegung des Gipses durch Kieselsäure* (Sand). Er erhitzte ein feines und durch Seidengaze gebuteltes Pulver von rohem, grauem und rohem Alabastergips mit chemisch reinem (bis zu konstantem Gewicht geglähtem) SiO_2 in verschiedenen Mengenverhältnissen im Platintiegel über dem Gebläse bis zur Konstanz des Gewichtes u. fand, daß die Zerlegung in relativ kurzer Zeit und mit fast vollständiger Austreibung der Schwefelsäure vor sich geht. Mit gewöhnlichem, gelblich gefärbtem, eisenhaltigem Sand (statt reiner SiO_2) verläuft die Rk. in noch kürzerer Zeit; Eisenoxyd wirkt dabei als Katalysator. So ist die Möglichkeit der Verwertung des Gipses für die Schwefelsäurefabrikation gegeben. Die entweichende Schwefelsäure zerfällt in ein Gemisch von SO_2 , O und Wasserdampf, aus welchem sich mittels des Kontaktverf. SO_3 herstellen ließe. Die Schmelzrückstände könnten zur Herst. von Glas nutzbar gemacht werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 2375–77. 3/12. [11/9.] 1909. Riga.)
BLOCH.

M. Mayer und B. Havas, *Über Ausdehnungskoeffizienten der Eisenblechemaille*. (Chem.-Ztg. 33. 1314–16. — C. 1909. II. 2047.)
BLOCH.

Otto Petersen, *Zum heutigen Stande des Herdfrischverfahrens*. (Vortrag vor der Hauptversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.) Ausführlicher Bericht über die Entw. und die gegenwärtige Verbreitung des *basischen Martinverfahrens*. (Stahl u. Eisen 30. 1–39. 5/1. 58–80. 12/1. 1910. [5/12.* 1909.] Düsseldorf.)
GROSCHUFF.

Bradley Stoughton, *Neue Fortschritte in der Stahlfabrikation mit offenem Feuer* sind hauptsächlich in der Richtung der Verbilligung dieser Art Fabrikation

erzielt worden, indem man an Feuerungsmaterial, Arbeit und Reparaturen sparte. Darüber wird hier im einzelnen berichtet. Außerdem werden noch Mitteilungen über Verss. zur Herst. eines kohlenstoffarmen Stahles und über den Duplexprozeß gemacht. (Journ. Franklin Inst. 168. 470—76. Dez. [4/11.*] 1909.) LEIMBACH.

F. Giolitti und G. Tavanti, *Untersuchungen über die Herstellung von Zementstahl. III. Über die Entmischungserscheinungen* (Fenomeni di liquazione), die in Zementstählen auftreten. Der von außen nach innen abnehmende Kohlenstoffgehalt des Zementstahls kann bei starker u. langdauernder Erschütterung zum Abblättern der obersten Schichten führen.

Der muschelige Bruch des harten Homogenstahls und der blätterige Bruch des weichen Stahls mit zementierter Oberfläche wird beschrieben. Letzterer Stahl bricht stets in der Schicht, wo ein deutlicher Strukturwechsel eintritt. Wo ein solcher nicht vorhanden ist, sondern sich die Struktur kontinuierlich ändert, ist die Haltbarkeit eine weit größere.

Die Vff. untersuchen zunächst, welchen Einfluß die Dauer des langsamen Abkühlens vor der Abschreckung auf die Verteilung des Kohlenstoffs in der zementierten Zone hat. Sie zementieren kleine Zylinder aus weichem Stahl (0,26% C, 0,54% Mn, 0,02% S, 0,02% P) im elektrischen Ofen bei einer bekannten Temp. verschieden lange im Äthylenstrom, lassen sie verschieden lange abkühlen und schrecken sie in k. W. ab. Nach kurzem, nochmaligem Erhitzen werden 0,1 mm dicke Schichten abgedreht und sorgfältig einzeln auf ihren C-Gehalt geprüft. Statt des reinen Äthylens wird in mehreren Verss. ein Gemisch aus Kohlenoxyd und 3% Äthylen verwendet, das keine C-Abscheidung auf der Metalloberfläche hervorruft, während reines Äthylen genau wie die in der Praxis üblichen starken Zementierungsmittel wirkt (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 662; C. 1909. I. 695).

Kühlt man den zementierten Stahl langsam von 1000 auf 750° u. schreckt ihn dann erst ab, so nimmt der C-Gehalt nicht kontinuierlich nach innen ab, sondern steigt bis zu einer gewissen Tiefe (0,6 mm im vorliegenden Vers.) an, um dann erst schnell, dann langsam abzunehmen. Schreckt man — unter sonst gleichen Versuchsbedingungen — ohne langsame Abkühlung ab, so nimmt der C-Gehalt gleichförmig nach innen ab. Jene Diskontinuität im ersten Fall kann ihren Grund also nur in einem während des langsamen Abkühlens vor sich gehenden Prozeß haben. Die Vorgänge werden ausführlich an der Hand von Diagrammen erläutert: in gewissen äußeren Schichten tritt eine Anhäufung von Zementit ein, während sich innen mehr Ferrit bildet. Zementiert man weniger lange, kühlt aber langsam ab, so ist C-Armut des Kernes (Ferrit) deutlich, während die Schale zementitreich ist und dazwischen eine fast reine Perlitzone liegt. — In dieser Weise werden alle Verss. der Vff. genau durchgesprochen. Sie stützen durchweg die früher geäußerten Ansichten über den Verlauf der Carburierung (z. B. Gazz. chim. ital. 38. II. 258; C. 1908. II. 1474). Zementiert man bei 800° statt bei 1000°, so löst das Eisen, das noch im Zustand des β -Eisens ist, anfangs nur langsam Kohlenstoff auf, dann, wenn das Eisen durch etwas aufgenommenen Kohlenstoff in das γ -Eisen übergegangen ist, erfolgt die Aufnahme rascher; die innersten Schichten aber bleiben kohlenstoffarm. Ersetzt man das reine Äthylen durch jenes Kohlenoxyd-Äthylen-gemisch, so ist die C-Verteilung gleichmäßiger, falls man bei 1000° arbeitet.

Die Vff. unterwerfen weitere Stahlzylinder ähnlichen, verschiedenen Behandlungen und zerbrechen sie. Eine Prüfung der Bruchflächen zeigt, daß die mit $\text{CO-C}_2\text{H}_4$ zementierten Zylinder homogen sind, die mit C_2H_4 unter nachheriger langsamer Abkühlung auf ca. 800° zementierten blättern, weil sie deutlich inhomogen sind, die mit C_2H_4 zementierten und sofort abgeschreckten nicht blättern etc. Stahlzylinder, die in Eisenwerkstätten nach den üblichen Verff. (der Zementation

mit C_2H_4 u. nachheriger Abkühlung entsprechend) zementiert sind, zeigen dieselben Diskontinuitäten und Abblätterungen, wie die von den Vff. hergestellten Stücke.

In der Zusammenfassung raten die Vff., stets oberhalb 800° zu zementieren, Zementierungsmittel zu verwenden, die den C-Gehalt nicht zu hoch treiben (unter ca. 0,9% lassen) und jedes langsame Abkühlen zu unterlassen. Alsdann tritt die schädliche Abblätterung nicht auf. (Gazz. chim. ital. **39**. II. 386—414. 16/11. [18/6.] 1909.)
W. A. ROTH-Greifswald.

G. Belloc, *Okkludierte Gase im Stahl*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1908**. I. 684; II. 917; **1909**. II. 2049.) Nachzutragen ist folgendes. Bezüglich der Rolle der okkludierten Gase ergab sich folgendes: Die Ggw. von okkludierten Gasen ist die Vorbedingung zur Einleitung der Entearburierung, sie genügt aber nicht zur Fortsetzung derselben. Der elektrische Widerstand nimmt in dem Maße ab, wie die okkludierten Gase entweichen. Gleichzeitig mit dem Austritt der okkludierten Gase erfolgt auch eine Abnahme der elektrischen Ladung. (Ann. Chim. et Phys. [8] **18**. 569—74. Dez. 1909.)
DÜSTERBEHN.

Ed. Viewegh, *Ein Beitrag zum Kapitel über das Schwinden der Alkalität*. Vf. bespricht die Ursachen des in den italienischen Zuckerfabriken so oft vorkommenden Schwindens der Alkalität der Säfte und des Schäumens der Sirupe nach der Osmose. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **34**. 265—70. Januar.) FRANZ.

Th. Gruber und **H. Rüdiger**, *Spiritus- und Spirituspräparateindustrie*. Bericht über den Stand im Jahre 1908. (Chem. Ind. **33**. 10—18. 1/1. 39—48. 15/1. 69—76. 1/2. Stettin u. Frankfurt a/O.)
BLOCH.

O. Mohr, *Spritol*. Unter dem Namen *Spritol* findet sich im Handel ein Präparat, das als Ersatz von *Spiritus* angepriesen wird und aus Methylalkohol besteht. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **33**. 3. 6/1.)
BRAHM.

W. Windisch und **R. Wellmann**, *Vergleichende Ausbeuteversuche mit verschiedenen Maischverfahren unter besonderer Berücksichtigung des Druckmaischverfahrens*. Vff. prüften 2 Malze auf die *Extraktergiebigkeit* unter dem *Einfluß verschiedener Maischverfahren*. Zur Anwendung kamen das „Eiweißbrastverf., das Vormaischverf., das Eiweißbrast- + Vormaischverf. und das Druckverf.“ Das erste Verf. ist das für die Extraktausbeute am wenigsten wirksame Verf., während die ausbeutesteigernde Wrkg. der Eiweißbrast, des Vormaischens und besonders der Kombination der beiden Verff. durch die Verss. der Vff. deutlich bestätigt wurden. Bezüglich des Druckverf. glauben Vff., daß die Ausbeute gegenüber dem kombinierten Vormaisch-Eiweißbrastverf. nicht mehr wesentlich gesteigert wird, u. zweifeln, ob die Vorteile so groß sind, daß die Nachteile des Verf. mit in Kauf genommen werden. Die Beschreibung der einzelnen Verff. ist im Original nachzulesen. (Wechschr. f. Brauerei **27**. 1—3. 1/1. Berlin. Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei. Techn.-wissenschaftl. Lab.)
BRAHM.

W. Windisch, *Über die Zusammensetzung der Mehrausbeute beim Druckmaischverfahren*. Durch eine Reihe von Verss. konnte Vf. zeigen, daß die Mehrausbeute beim *Druckmaischverfahren* sich aus den gleichen Faktoren zusammensetzt, wie die beim *Vormaischen* u. bei der *Eiweißbrast* erzielte Mehrausbeute (vgl. vorsteh. Ref.), nämlich aus mehrgel. Stärke, mehrgel. Eiweißstoffen, Pentosanen und Salzen. Vf. glaubt zu der Annahme berechtigt, daß ein hoher Ausbeutezuwachs infolge mehrgel. Stärke nur da zu verzeichnen ist, wo unter gewöhnlichen Verhältnissen schlecht

gearbeitet wird. (Wehschr. f. Brauerei 27. 3—7. 1/1. Berlin. Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei. Techn.-wissenschaftl. Lab.)
BRAHM.

W. Windisch, *Richtigstellung zu dem Artikel: Über die Zusammensetzung der Malzausbeute beim Druckmaisverfahren.* Berichtigung der Angaben (vgl. vorsteh. Ref.), die Mehrausbeute durch Aufschließung unter Druck in ihre einzelnen Faktoren zu zerlegen. (Wehschr. f. Brauerei 27. 30. 15/1.)
BRAHM.

Otto Pankrath, *Beiträge über die Erhöhung der Ausbeute des Malzes, besonders des Korninhaltes.* Vf. teilt eine Reihe von Unterss. mit, welche die Mehrausbeute aus Malz während des Maischens durch geeignete Behandlung zum Ziel hatten. Da die Höhe der Ausbeute auf den Zerkleinerungsgrad des Malzes, die Maiseldauer und die Maischtemp. zurückzuführen sind, lag die Wahrscheinlichkeit vor, daß eine Kombination dieser Einzelfaktoren in der Regel einen weiteren Zuwachs an Ausbeute mit sich bringt. Aus den Verss. des Vfs. ergibt sich, daß die hohe Temp. in Verb. mit hohem Druck eine höhere Extraktausbeute ergibt als das reine Kongreßmaischverf. Der Zerkleinerungsgrad des Malzes bewirkt keine Erhöhung der Ausbeute. An eine Erhöhung der Ausbeute durch Umrühren der unter Druck befindlichen Rückstände glaubt Vf. nicht. Durch sorgfältige Vermahlung des Malzes und geeignete Vorbehandlung des Maischgutes (Vormaischen event. in Verb. mit Eiweißbrastverf.) dürften annähernd dieselben Ausbeuten erhalten werden, wie durch das Druckverf. mit intensivem Rühren. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 33. 25—27. 15/1. 41—43. 22/1. Frankfurt a/M. Brauerei HENNINGER.)
BRAHM.

Eduard Moufang und Louis Vetter, *Zur Ökonomie im Brauerei- und Mälzereigewerbe.* Vorschläge zu Verbesserungen in der Mälzerei dahin zielend, ein Malz zu schaffen, das unter Beibehaltung der Vorteile eines wurzellosen Malzes trotzdem der Definition für ein echtes Malz im Sinne des Brausteuergesetzes entspricht. (Wehschr. f. Brauerei 27. 45—46. 29/1. Lutterbach i/E. Brauerei TH. BOCH & Co. Chem. Lab.)
BRAHM.

Otto Francke, *Die Nachteile zu feuchten und zu trockenen Malzes und deren Beseitigung.* Praktische Vorschläge zur Erzielung trockener Malze und Ratschläge betreffend die Verarbeitung zu feuchter und zu trockener Malze. (Wehschr. f. Brauerei 27. 7—10. 1/1. Pankow-Berlin.)
BRAHM.

Schön, *Nachtrocknen von Malz.* Vf. beschreibt Verss. aus der Praxis, bei denen Handelsmalz einem erneuten Trocknungsverf. unterworfen wurde, aus dem hervorgeht, daß der Wassergehalt bei den verschiedenen Malzen proportional dem Gesamtwassergehalt abnimmt. Die Ausbeuten im Sudhause differierten bei getrockneten und eingetrockneten Malzen entsprechend dem verschiedenen Wassergehalt. Die Gärungserscheinungen bei Würzen aus getrocknetem Malz sind schöner als bei denen aus ungetrocknetem. Die Rentabilität des Verf. wird nachgewiesen. (Wehschr. f. Brauerei 27. 21—23. 15/1. Kiel. Schloßbrauerei, A.-G. Betriebslab.)
BRAHM.

W. Windisch, *Über den Wassergehalt und die „Lagerreife“ des Malzes.* Vf. empfiehlt, der Bedeutung des Wassergehaltes unter den heutigen Steuerverhältnissen größere Beobachtung zu schenken, und fordert auf, möglichst viele Erfahrungen aus der Praxis zu sammeln. Auch über die *Lagerreife des Malzes* finden sich Angaben und die Resultate von Verss., aus denen hervorgeht, daß frisches Malz schleimige Würzen liefert und langsam läuterte im Gegensatz zu den ge-

lagerten Malzen, die blanke Würzen lieferten. Die Ausbeute der frischen Malze blieb hinter der der gelagerten Malze zurück. (Wchschr. f. Brauerei 27. 23—24. 15/1.)
BRAHM.

F. Ulzer und P. Pastrovich, *Fette und Wachse*. Bericht über die Fortschritte im Jahre 1908. (Chem.-Ztg. 33. 1337—39. 23/12. 1345—47. 25/12. 1909.) BLOCH.

Louis Hoffmann, *Trübwerden der Öle*. *Rüböle und Cottonöle*, die nach der Raffination völlig blank waren, waren einige Tage später mehr oder weniger trübe, was Vf. auf die Ggw. ganz geringer fein verteilter Mengen W. zurückführt. Dieses W. sammelt sich, wenn das Öl zur Ruhe gelangt, am Boden an. Vf. empfiehlt zur Vermeidung derartiger Trübungen im Öl die Anwendung eines wasserentziehenden Stoffes, z. B. von Fullererde. Damit behandelte Öle bleiben (nach der Raffination) vollkommen blank. Aber auch eine etwa dreiwöchentliche Lagerung des Öles genügt, um es völlig blank erscheinen zu lassen. (Seifensieder-Ztg. 37. 28. 12/1. 1910. [12/12. 1909.] Bombay.)
ROTH-Cöthen.

Welwart, *Trübwerden der Öle*. Öl, das in den Reservoirs der Fabrik völlig klar und wasserfrei war, wurde in Fässern infolge der Ggw. von W. trübe, indem die Fässer oft nicht genügend gereinigt u. getrocknet werden. Auch bei Verwendung von Öl in ganz trocknen Fässern war wiederholt ein Trübwerden des Öls zu beobachten, das auf die Ggw. ganz geringer Sodamengen in mangelhaft gereinigten Fässern zurückzuführen ist. (Seifensieder-Ztg. 37. 52. 19/1. Wien. Lab. von Dr. WITTELS und WELWART.)
ROTH-Cöthen.

H. Mann, *Zur Verwendung der terpen- und sesquiterpenfreien ätherischen Öle*. Die Arbeit hat rein praktisches Interesse für den Parfümeur. Vf. bespricht die terpen- u. sesquiterpenfreien, ätherischen Öle der Firma E. SACHSSE & Co., Leipzig, d. h. Öle, in denen die für den Geruch nicht in Betracht kommenden Bestandteile entfernt sind, wodurch die Löslichkeit der Öle in Spiritus erhöht wird. Vf. gibt eine Lösungstabelle für direkte Verwendung dieser terpen- und sesquiterpenfreien Öle zu *Parfümerien* bis zu 30% (Vol.) Spritgehalt an. (Seifensieder-Ztg. 37. 4—5. 5/1. u. 25—27. 12/1.)
ROTH-Cöthen.

Ernst Täuber, *Über Krapplacke und Alizarinlacke*. Frühere vergleichende Verss. des Vf. über die Lichtechtheit von *Alizarin-* und *Purpurinlacken* einerseits, natürlichen *Krapplacken* andererseits hatten kein für die Krapplacke günstiges Ergebnis gezeigt; eine Notiz der Firma Gebr. HEYL & Co., wonach der hellrosa Lack aus Wurzelkrapp dem Alizarinlack an Transparenz u. Lichtbeständigkeit überlegen sein soll, und eine ähnliche Mitteilung von K. LUCK veranlaßten ihn, neue Vergleichsverss. anzustellen. Die eingehende Prüfung der verschiedenen Pigmente als Wasser- und Ölfarben ergab, daß hellrosa Krapplacke existieren, welche die angegebenen Vorzüge besitzen. — Unter den wahren Krapplacken kommen Prodd. von sehr verschiedenen Nuancen vor, zum Teil solche, wie sie weder aus reinem Alizarin, noch aus Purpurin, noch aus Gemischen beider erhältlich sind. Die große Beständigkeit des besten hellrosa Krapplackes ist nach LUCK dadurch zu erklären, daß sich dieser Lack von der im Krapp enthaltenen *Purpurincarbonsäure* ableitet, die aber nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln unzers. in den Tonerdelack umwandelt werden kann. (Chem.-Ztg. 33. 1345. 25/12. 1909.)
HÖHN.

S. J. Pentecost, *Letzte Fortschritte in der Textilindustrie*. Der Bericht enthält hauptsächlich Mitteilungen über Unterss. von Textilmaterialien (u. a. einen Fall von Verfärbung der Baumwolle durch Fixierung geringer Mengen Anilindampf

unter B. von Pseudomauvein auf der Faser), Elektrolytbleiche, elektrolytische Chlorierung von Wolle, Einfluß von Kalkseifen bei der Seidenwäscherei, Beschwerung von Seide, Anilinschwarz, neue Küpenfarbstoffe u. Kunstseide. (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 1180—83. 30/11. [27/10.*] 1909. Nottingham.) HÖHN.

Clayton Beadle und **Henry P. Stevens**, *Nebenprodukte von Baumwollsaat und ihre Verwertung*. Die den Samenhüllen noch anhängende kurzfasrige Baumwolle läßt sich mittels genügender Vorrichtungen entfernen und für die Papierfabrikation verwenden. Aus den Hüllen selbst erhält man durch Hydrolyse mit h. verdünnter HCl (E.-P. 14588, 1904) ein süß schmeckendes Prod., das ein vorteilhaftes Viehfutter abgibt. Tierverss. über die Verdaulichkeit der rohen Samenhüllen und des hydrolysierten Prod. s. Original. (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 1015—20. 15/10. [21/4.*] 1909.) HÖHN.

Clayton Beadle und **Henry P. Stevens**, *Das Nutzbarmachen von erschöpftem Hopfen*. Dieses bis jetzt wertlose Abfallmaterial läßt sich durch Hydrolyse mit verd. HCl bei etwas über 100° (vergl. vorstehendes Ref.) in ein brauchbares Viehfutter umwandeln. (Chem. News **100**. 197. 22/10. 1909.) HÖHN.

Allister M. Wright, *Die Absorption von Feuchtigkeit aus der Atmosphäre durch Wolle*. Reine Wollfaser, die in roher Wolle zu 50—70% enthalten ist, vermag 18—20% ihres Gewichtes an Feuchtigkeit aus der Atmosphäre zu absorbieren. Natürliches Wollfett (Gehalt in Rohwolle bis 17%) absorbiert ca. 17% seines Gewichtes; Wollschweiß (in Rohwolle bis zu 13% enthalten) ist sehr hygroskopisch und absorbiert 60—67% seines Gewichtes an Feuchtigkeit. (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 1020—22. 15/10. [14/7.*] 1909. Sydney.) HÖHN.

Giuseppe Gianoli, *Über Veränderungen der mit Zinnsalzen behandelten Seide unter der Einwirkung des Lichts*. Ein Stück mit Zinnsalz beschwerten, 50%igen Seidengewebes, das 14 Tage lang dem Licht ausgesetzt war, wurde gleichzeitig mit einem im Dunkeln aufbewahrten Vergleichsmuster mit W. behandelt, wobei sich zeigte, daß ersteres ca. 10%, letzteres ca. 4% wasserl. N-haltige Substanzen enthielt. Man muß also annehmen, daß mit Zinnsalz behandelte Seide unter der Einw. des Sonnenlichts der Oxydation und Hydrolyse anheimfällt, wobei Umwandlungsprod. des Fibroins entstehen. Bei O-Abschluß behält die Seidenfaser auch im Sonnenlicht ihre Festigkeit unverändert bei. (Chem.-Ztg. **34**. 105—6. 3/2. Mailand.) HENLE.

Rudolf Woy, *Schlauchfüllmasse „Elastigen“*. Die M. soll in fl. Zustände in den Luftschlauch von Gummirädern eingepumpt werden; der Schlauch soll dann infolge des Gelatinierens der M. unbegrenzte Haltbarkeit ohne Verminderung seiner Elastizität erhalten. Die M. besteht aus 2 Präparaten: einem festen, durch Lösen von etwa gleichen Teilen tierischen Leims u. Glycerins in W. erhaltenen, u. einem fl., nämlich einer etwa 5%ig. Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ in W. Vor der Verwendung ist das durch Erwärmen verflüssigte, feste Präparat mit dem fl. zu mischen, wodurch die Wasserlöslichkeit der Glycerinleimmasse in W. möglichst vermindert werden soll. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **16**. 4—5. 15/1. [11/1.] Breslau.) RÜHLE.

Josef Wallner, *Über Kunstlederfabrikation*. Angaben über Herst. und Verwertung von Kunstleder. (Chem.-Ztg. **34**. 22—23. 11/1.) RÜHLE.

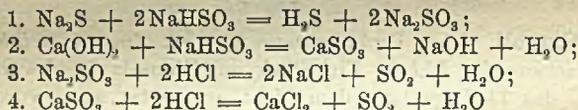
Otto Vogel, *Zur Geschichte der Holzdestillation IV*. (III. vgl. Chem.-Ztg. **32**. 1210; C. 1909. I. 323.) Der Vf. schildert den Einfluß der Eisenindustrie auf den

Holzverbrauch und das Entgegenwirken gegen den drohenden Holzangel durch Einführung der *Verkohlungsöfen*, von welchen er eine historische Schilderung gibt mit besonderer Berücksichtigung der Öfen von GLAUBER, BOERHAAVE, LAMPADIUS u. a. (Chem.-Ztg. 33. 1297—98. 14/12. 1322—24. 18/12. 1909. Düsseldorf.) BLOCH.

Wm. B. Davidson, *Moderne Entwicklungen der Gasindustrie*. Ein Überblick über den Umfang der Gasproduktion in England, über die Verwendungsarten des Gases, seine Eigenschaften, seine Herst., über die Fabrikationsrückstände und die Nebenprodd. der Fabrikation, über Hilfsapp. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 1283—90. 31/12. [21/9.*] 1909. Birmingham. Univ.) LEIMBACH.

E. Körting, *Moderne Vergasungsmethoden*, eine Besprechung der verschiedenen Retorten und Ofenkonstruktionen zur Gaserzeugung, ihrer Vorteile und Nachteile, insbesondere eines Vertikalofens mit 18 Retorten auf dem Gaswerk Mariendorf-Berlin, über dessen Leistungsfähigkeit ein Gutachten H. BUNTES, Karlsruhe, Aufschluß gibt. (Journ. f. Gasbeleuchtung 53. 1—6. 1/1. Berlin.) LEIMBACH.

Ettore Giusiana, *Über die Entkalkung der Blößen*. Das Verf. beruht auf der Entw. von SO_2 auf der Oberfläche und im Innern der Blöße. Zu dem Zwecke werden die auf mechanischem Wege und durch Abspülen in fließendem W. gereinigten Blößen etwa $\frac{1}{2}$ Stde. mit einer Lsg. von NaHSO_3 von 35°Bé . u. darauf auch $\frac{1}{2}$ Stde. mit einer der Menge des angewandten NaHSO_3 entsprechenden Menge verd. HCl , die möglichst frei von Spuren Fe sein soll, behandelt. Wenn bei Temp. von 18 — 20° gearbeitet wird, gehen die Umsetzungen rasch vor sich; sie werden durch die Gleichungen:



ausgedrückt. Das nach 2. entstehende NaOH zersetzt die Kalkseifen. (Collegium 1910. 14—16. 15/1. 1910. [17/12. 1909.] Turin.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 121. Nr. 218570 vom 21/3. 1909. [4/2. 1910].

Le Nitrogène S. A., Genf, Schweiz, *Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von Kaliumnitrat und Natriumnitrit aus Stickstoffoxyden*. Das Verf. zur gleichzeitigen Herst. von Kaliumnitrat und Natriumnitrit durch Zusammenbringen von Stickstoffoxyden, bzw. deren Lsgg. mit alkal. Lsgg. ist gekennzeichnet durch die Verwendung von Lsgg. aus Gemengen von durch verd. salpetrige S. und Salpetersäure zersetzbaren Natrium- und Kaliumverb. in solchen Mengenverhältnissen, in welchen sich bei der Auflösung der Stickoxyde Nitrit und Nitrat bilden, um aus der erhaltenen Lsg. Kaliumnitrat u. Natriumnitrit unter Benutzung ihrer verschiedenen Löslichkeit gesondert abscheiden zu können. Eine Ausführungsform dieses Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Stickstoffoxyde durch solche Verb. (z. B. Kalk) u. in Ggw. oder unter nachträglichem Zusatz solcher Salze des Kaliums und Natriums (z. B. Kalium- und Natriumsulfat) in den gekennzeichneten Mengenverhältnissen absorbieren läßt, daß eine Umsetzung unter B. von Kaliumnitrat und Natriumnitrit stattfindet.

Kl. 12i. Nr. 218671 vom 25/11. 1908. [4/2. 1909].

Cyanid-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Stickstoff aus Luft mittels Kupfer*. Das Verf. zur Darst. von Stickstoff aus Luft durch Überleiten derselben über feinverteiltes Kupfer u. nachträgliche Reduktion des Kupfers ist dadurch gekennzeichnet, daß zur Durchföhrung des Verf. eine aus ineinandergesteckten Röhren bestehende Doppelretorte angewendet wird, und zwar wird abwechselnd das äußere und das innere Rohr als Reduktions-, bezw. Oxydationsrohr verwendet, indem abwechselnd durch beide Luft und reduzierendes Gas geblasen wird.

Kl. 12p. Nr. 218476 vom 19/3. 1908. [1/2. 1910].

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Mononitroanthrachinonchinolinen*. Es wurde gefunden, daß es leicht gelingt, in die Anthrachinonchinoline eine Nitrogruppe einzuföhren, wenn man sie mit nitrierenden Mitteln behandelt. Die Nitrierung erfolgt in außerordentlich glatter Weise; sie geht am besten bei Anwendung von Schwefelsäure als Lösungsmittel vor sich und föhrt in allen Fällen zu einheitlichen Mononitroderivaten, und zwar zu solchen von ganz bestimmter Konstitution, indem die Nitrogruppe in denjenigen Kern des Anthrachinons eintritt, dem kein Pyridinring angegliedert ist. Selbst starke Nitriersäure läßt auch in der Wärme nur die Mononitroanthrachinonchinoline entstehen. Die Nitroderivate der Anthrachinonchinoline sind wertvolle Ausgangsstoffe zur Gewinnung von Farbstoffen. Aus Anthrachinon-1,2-chinolin (F. 169°) entsteht ein Mononitroanthrachinonchinolin, das aus Bzl. oder Toluol in grauen Kryställchen, F. 284°, erhalten wird; unl. in W. und Alkalien; Lsg. in verd. SS. und in konz. Schwefelsäure gelb. — Anthrachinon-2,3-chinolin (F. 322°) liefert ein Nitroanthrachinon-2,3-chinolin, gelblichweiße Blättchen (aus Xylol), F. 305°; Lsg. in konz. Schwefelsäure schwach gelb. — Aus Anthrachinon-2,1-chinolin (F. 185°) erhält man Mononitroanthrachinon-2,1-chinolin, gelbe Nadeln (aus Bzl. oder Toluol), F. 258°.

Kl. 12p. Nr. 218477 vom 20/6. 1908. [1/2. 1909].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Indolinonen aus β -Acidyl-m-tolylyhydraziden*. Während aus den β -Acidylderivaten des o- und p-Tolylyhydrazins sich nur je ein Indolinon zu bilden vermag, konnte man bei den m-Tolylyhydrazinderivaten die B. zweier stellungsisomerer Indolinone erwarten, je nachdem der Ringschluß durch Vermittlung des einen oder des anderen der Haftstelle des Stickstoffs benachbarten Benzolkohlenstoffe erfolgt. Es wurde nun gefunden, daß sich diese isomeren Körper gleichzeitig erhalten lassen, wenn man die β -Acidylderivate des m-Tolylyhydrazins der Formel $C_6H_4(CH_3)(NH \cdot NH \cdot Acidyl)^2$ mit Kalk erhitzt. Die so erhaltenen Indolinone haben wertvolle antipyretische und antineuralgische Eigenschaften u. sollen therapeutisch Verwendung finden. — Das aus m-Tolylyhydrazin und Propionylchlorid darstellbare β -Propionyl-m-tolylyhydrazid, F. 31°, gibt beim Erhitzen mit Kalk auf 200° unter Ammoniakabspaltung zwei isomere Indolinone, von denen das in Bzl. wl. bei 148—149° schm.; das leichter l. schm. bei 110°. Die beiden Isomeren lassen sich bei gewöhnlichem Luftdruck fast ohne Zers. destillieren, im Vakuum sind sie unzers. flüchtig. Sie sind in W. wl., leichter l. in Mineralsäuren und Alkalien, ll. in A., wl. in Ä.; sie reduzieren ammoniakal. Silberlsg.

Kl. 12p. Nr. 218478 vom 12/2. 1909. [29/1. 1910].

J. D. Riedel, Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Verbindungen des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolons mit Dialkylglykolsäuren oder den Monoalkylglykolsäuren von $C_6H_{10}O_8$ an aufwärts*. Das Verf. besteht darin,

daß man molekulare Mengen von S. und Base mit oder ohne Zusatz eines Lösungsmittels zusammenschmilzt oder die Lsgg. von S. und Base in molekularen oder davon abweichenden Verhältnissen zur Krystallisation bringt. — *Dimethylglykolsaures 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon*, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}_2$, bildet farblose, prismatische Krystalle; F. 71—72,5°. — *Diäthylglykolsaures 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon* schm. bei 77,5—78,5°. Das Phenyl dimethylpyrazolonsalz der Methyläthylglykolsäure schm. bei 64—65,5°. — Das *methylisopropylglykolsaure Phenyl dimethylpyrazolon* bildet farblose Prismen vom F. 78,5—79,5°, die sich in 6 Teilen k. W. lösen. Die *Methylisopropylglykolsäure*, $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}](\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, wird durch Verseifen des *Methylisopropylketoncyanhydrins*, $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}](\text{CH}_3)\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CN}$, dargestellt und bildet nach der Krystallisation aus Bzl.-Gasolin glashelle Prismen, F. 72,5—73,5°. Das monoisopropylglykolsaure Phenyl dimethylpyrazolon (α -oxyisovaleriansaure Antipyrin), $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}_2$, krystallisiert aus A. in kleinen, mattglänzenden, bei 62—63° schm. Prismen, die sich in jedem Verhältnis in W. lösen.

Die wss. Lsgg. der Verbb. reagieren gegen Lackmus sauer, werden durch Eisenchlorid blutrot gefärbt und geben bereits ohne Zusatz von Essigsäure mit salpetrigsaurem Natrium die grüne Färbung, bezw. die grünen Krystalle des Isonitrosoantipyrins.

Kl. 12 q. Nr. 218389 vom 12/3. 1909. [29/1. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung des *p*-Aminobenzoesäureisobutylesters. Das Verf. besteht darin, daß man *p*-Aminobenzoesäure oder ihre Salze mit Isobutylalkohol oder Isobutylhalogeniden verestert oder den *p*-Nitrobenzoesäureisobutylester, bezw. die entsprechenden Azoverbb. reduziert. Der *p*-Aminobenzoesäureisobutylester krystallisiert aus Lg. in weichen, farblosen Nadeln, F. 65°; in W. wenig löslich (100 Tle. W. von Zimmer-temp. 1. 0,022 Tle. Ester). — *p*-Nitrobenzoesäureisobutylester (aus *p*-Nitrobenzoesäure, Isobutylalkohol und Salzsäure) bildet schwach gelbe Nadeln, F. 70°. — Der aus *Benzoesäureazo- β -naphthol* und Isobutylalkohol erhaltliche Isobutylester $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH} \\ \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9 \end{cases}$ schm. bei 157—158°.

Kl. 12 q. Nr. 218466 vom 3/12. 1907. [27/1. 1910].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, Verfahren zur Darstellung von Glykolmonosalicylsäureester. Das Verf. besteht darin, daß man salicylsaure Salze mit Äthylenhalogeniden bei Anwesenheit von W. mit oder ohne Zusatz von Lösungsmitteln behandelt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von Glykolmonosalicylsäureester aus Äthylenbromid und aus Äthylenchlorid durch Einw. von Natriumsalicylat.

Kl. 12 q. Nr. 218467 vom 5/4. 1908. [27/1. 1910].

Gedeon Richter, Budapest, Verfahren zur Darstellung von Alkalisalzen der Acetylsalicylsäure. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man Lsgg. oder Suspensionen von Acetylsalicylsäure in Methylalkohol oder etwas W. enthaltendem Aceton mit festen Alkalicarbonaten verrührt und die gebildeten Alkalisalze der Acetylsalicylsäure aus der filtrierten Lsg. durch Ä. ausfällt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. des Natrium- und des Lithiumsalzes. Die Alkalisalze der Acetylsalicylsäure sind weiße geruchlose Pulver von salzigem, nicht unangenehmem Geschmack; in W. und A. l. Die wss. Lsg. gibt mit Eisenchlorid einen fleischfarbenen Nd. von acetylsalicylsaurem Eisen.

Kl. 22a. Nr. 218371 vom 29/12. 1908. [29/1. 1910].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Herstellung von blauen Schwefelfarbstoffen*. Durch Kondensation von Nitrosophenolen, z. B. p-Nitrosophenol, und Carbazol in Ggw. von Schwefelsäure lassen sich Körper erhalten, die vermutlich der Klasse der Indophenole angehören. Werden diese oder ihre Leukoderivate mit Polysulfiden erhitzt, so werden sie in blaue Schwefelfarbstoffe übergeführt, welche von den bisher bekannten, aus Indophenolen gewonnenen Schwefelfarbstoffen namentlich durch eine hervorragende Chlorenchtheit ausgezeichnet sind.

Kl. 22a. Nr. 218517 vom 20/11. 1906. [1/2. 1910].

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, Paris, *Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Schwefelfarbstoffes in ungelöster Form aus 2,4-Dinitrophenol*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man etwa 100 Teile Dinitrophenolnatrium (= 90 Teile Dinitrophenol) mit 120 Tln. Schwefelnatrium zu 62 Prozent (= 74,4 Tle. Na₂S) und 90 Tln. Schwefel in wss. Lsg. von solcher Konzentration erhitzt, daß der Kp. zwischen 106 u. 108° liegt. Der so erhaltene Farbstoff besitzt eine sehr hohe Konzentration und ist frei von Polysulfid. Er bildet ein schwarzes Pulver, unl. in W., A. und in rauchender Schwefelsäure. Die dunkelblaue Lsg. in Schwefelnatriumlsg. färbt Baumwolle direkt in lebhaften, blauschwarzen Farbentönen.

Kl. 22g. Nr. 218531 vom 23/12. 1908. [3/2. 1910].

Wilhelm Ostwald, Großbothen a. M., Sachsen, *Verfahren zur Verbesserung von Tinte, Auszichtsche und anderen wässerigen Farblösungen*. Den Farbflüssigkeiten werden kleine Mengen flüchtiger organischer Verb. aus der aliphatischen Reihe zugesetzt, die in W. mindestens etwas l. sind und nicht weniger als vier Atome Kohlenstoff im Molekül enthalten, z. B. Valeriansäure oder Capronsäure, oder auch Alkohole, Ester oder Ketone.

Kl. 22i. Nr. 218487 vom 1/12. 1908. [4/2. 1901].

Lorenz Dörner, Manchester, Engl., *Vorrichtung und Verfahren zur Gewinnung von Leim und Fett aus Knochen*. Die zerkleinerten Knochen werden in der Vorrichtung selbst angesäuert und gewaschen, die flüchtigen Ammoniakverb. durch Erhitzen im luftverd. Raum entfernt und kondensiert, die Knochen dann gedämpft und die sich bildende Leimbrühe filtriert, das Fett in heißflüssigem Zustande abgezogen und die Knochen schließlich ausgewaschen und getrocknet, ohne daß sie während der ganzen Behandlung umgelegt werden.

Kl. 28a. Nr. 218534 vom 21/7. 1908. [1/2. 1910].

Nitritfabrik, Akt.-Ges., Cöpenick, *Verfahren zur Herstellung von Gerbstoffextrakten und Gerbstoffen*. Es wurde gefunden, daß eine Zers. der Extrakte verhindert werden kann, wenn man die gerbstoffhaltigen Materialien vor dem Auslaugen einer höheren Temp. aussetzt. Während es z. B. sonst nicht möglich ist, Myrobalanen mit W. zu extrahieren, ohne einen Gerbstoffverlust von etwa 20% zu erleiden, wobei das erhaltene Extrakt beim Auflösen eine ganz trübe Lsg. gibt, die sich beim Erwärmen noch weiter zers., kann man dasselbe Material, wenn es zuvor einige Zeit auf eine höhere, 40° übersteigende Temp. gebracht ist, mit W. auslaugen, ohne daß Zerfall des Gerbstoffes herbeigeführt wird. Das aus solchen Extrakten hergestellte trockene Extrakt ist fast klar l. und hat denselben Tanningehalt wie ein Extrakt, das durch Extrahieren tanninhaltiger Stoffe mit 80%ig. A. hergestellt ist.

Kl. 29 b. Nr. 218490 vom 23/4. 1907. [4/2. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 208472 vom 23/4. 1907; C. 1909. I. 1370.)

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, Akt.-Ges., Elberfeld, Verfahren zur Herstellung kupferarmer, nach dem Waschen unmittelbar trockenbarer Kupfercellulosegebilde in Form von feinen oder gröberer Fäden oder Films. Die nach dem Verf. des Hauptpat. koagulierten kupferhaltigen Gebilde werden vor dem Trocknen durch ein Bad von Magnesiumsulfat, Tonerdesulfat oder einem ähnlichen Salz, das eine die Cellulose beim Trocknen nicht schädigende Base enthält, gezogen, und dann erst in üblicher Weise getrocknet. Die völlige Entkupferung der so gewonnenen Gebilde erfolgt bei feinen Fäden zweckmäßig erst nach der Verzwirnung u. event. weiteren Verarbeitung, wodurch eine wesentliche Beschleunigung der Fabrikation und eine wirtschaftlich vorteilhaftere Wiedergewinnung des Kupfers ermöglicht wird, als wenn, wie üblich, die Entkupferung an den nassen, frischgefällten Faden auf der Walze vorgenommen wird.

Kl. 40 a. Nr. 218372 vom 5/12. 1907. [31/1. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 204082 vom 30/7. 1907; C. 1908. II. 1959.)

Metallurgische Gesellschaft, Akt.-Ges., Frankfurt a/M., Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens zum Entschwefeln und Zusammensintern von metallhaltigem, pulverigem Gut durch Verblasen unter Verhinderung der Bewegung der Gutteilchen. Die Vorrichtung ist gekennzeichnet durch ein oder mehrere durchlöcherete Erzträger, die in endloser Bahn beweglich sind und entweder aus kippbaren oder aus starr mit der Beförderungsvorrichtung verbundenen Abteilen bestehen, die sich alle gemeinschaftlich um eine Achse drehen.

Kl. 40 a. Nr. 218409 vom 20/3. 1909. [2/2. 1910].

Hermann Pape, Hamburg-Billwärder, Verfahren zur Entzinkung von zinkhaltigem Gut unter Wiederoxydation der reduzierten Zinkdämpfe im stetigen Betriebe. Das Arbeitsgut wird mit kohle- oder kokshaltigen Zuschlägen brikettiert, hierauf in die Schmelzvorrichtung eingeführt und dann zusammen mit Stückkohle oder Stückkoks einem die Charge von unten nach oben durchziehenden Luftstrom ausgesetzt. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des zinkhaltigen Arbeitsgutes umbriktiert in stückiger Form dem Möller zugegeben wird. Es kann so ausgeführt werden, daß bei jeder neuen Charge Stückkoks, bezw. Stückkohle aufgeworfen, hierauf die Briketts aufgesetzt und schließlich über die Briketts hinweg das stückige zinkhaltige Gut über die Gesamtfläche der Gicht gestreut wird.

Kl. 42 k. Nr. 218540 vom 20/5. 1908. [4/2. 1910].

Albert Ferdinand Shore, New-York, Vorrichtung zur Feststellung der Härte fester Körper mittels Fallgewichtes. In einer mit Skala versehenen Glasröhre gleitet reibungslos ein Fallgewicht (Praller) aus stark gehärtetem Metall und von geringem Gewicht, das mittels einer Sperrung in bestimmter Höhe festgehalten wird und später auf den zu prüfenden Körper frei herabfällt.

Kl. 57 b. Nr. 218376 vom 29/1. 1909. [28/1. 1910].

A. Albert, Planegg b. München, Photographisches Papier für gekörnte Photographien und Verfahren zur Herstellung desselben. Die lichtempfindliche Schicht wird durch Bedrucken oder Bespritzen mit einer völlig oder teilweise lichtundurchlässigen, aus einzelnen Teilchen bestehenden Farbschicht versehen.