

# Chemisches Zentralblatt.

1910 Band I.

Nr. 13.

30. März.

## Apparate.

**Hermann Rabe**, *Hähne mit quadratischer Bohrung*. Bei diesen Hähnen hat die Bohrung die Gestalt eines auf der Diagonale stehenden Quadrats; infolgedessen bildet sich bei jeder Hahnstellung eine quadratische Durchgangsöffnung; die Größe dieser wird durch die Drehung des Hahnes in viel geringerem Grad beeinflusst als bei der gewöhnlichen Bohrung, infolgedessen ist, unabhängig von der Größe der Bohrung, selbst eine feine Regelung ausführbar. Die Bohrung ist bei allen Hähnen verwendbar, gesetzlich geschützt und wird für Steinzeughähne von den Deutschen Ton- und Steinzeugwerken, A.-G., Charlottenburg, ausgeführt. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 20. 7/1.)  
BLOCH.

**B. Szilard**, *Über einen für die Messung der Radioaktivität bestimmten Apparat*. Eingehende Beschreibung eines App., der S. 494 schon referiert worden ist. (Le Radium 6. 363—66. Dez. [25/11.] 1909. Fac. des sciences de Paris. Lab. CURIE.)  
BUGGE.

**Artur L. Day** und **Robert B. Sosman**, *Das Stickstoffthermometer im Intervall der Schmelzpunkte des Zinks und Palladiums*. Vff. arbeiteten nach den bereits früher (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 405; C. 1909. I. 53) bekannt gegebenen Methoden und hoffen, daß die ihren Bestst. etwa noch anhaftenden Fehler noch keinen Grad ausmachen. Ihre Unterss. erstreckten sich bis hinauf zu 1550°, ohne daß sie damit an der oberen erreichbaren Grenze für das Stickstoffthermometer angelangt gewesen wären. Selbstverständlich kann auf Einzelheiten hinsichtlich des Auffindens und Vermeidens der Fehlerquellen hier nicht eingegangen werden. Um zu einer Skala zu gelangen, wurden die FF. vorher auf das Sorgfältigste analysierter Metalle — die Analysen wurden von ALLEN durchgeführt, ihre Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt beigegeben — sowie einiger Salze bestimmt, und zwar in den meisten Fällen nicht bloß F., sondern auch E. Hierdurch sind eine Anzahl unten wiedergegebener Fixpunkte gewonnen worden. Denselben beigelegt sind die FF. von Cd und Al, deren Ermittlung sich im Lauf der Unterss. nebenher nötig machte, schließlich auch der F. des Pt, obwohl derselbe über die gesteckte obere Temperaturgrenze hinausfällt. — Zwar gehen die direkten Bestst. des F. beim Pt weit auseinander, doch wird die Differenz der FF. des Pt und Pd von mehreren Beobachtern gut übereinstimmend zu 204—207° angegeben, man wird also den F. des Pt um den Mittelwert 206° höher ansetzen dürfen als den des Pd:

Cd 320° ( $\pm 0,3^\circ$ )	Al 658° ( $\pm 0,6^\circ$ )	Cu 1082,6° ( $\pm 0,8^\circ$ )	Co 1489,8° ( $\pm 2^\circ$ )	Pt 1755°
Zn 418,2° ( $\pm 0,3^\circ$ )	Ag 960° ( $\pm 0,7^\circ$ )	Diopsid 1391,2° ( $\pm 1,5^\circ$ )	Pd 1549,2° ( $\pm 2^\circ$ )	
Sb 629,2° ( $\pm 0,5^\circ$ )	Au 1062,4° ( $\pm 0,8^\circ$ )	Ni 1452,3° ( $\pm 2^\circ$ )	Anorthit 1549,5° ( $\pm 2^\circ$ )	

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 29. 93—161. Febr. Washington. Geophysical Laboratory.)  
ETZOLD.

**K. Matton, Neuer Sicherheitsheber.** Nachstehender Sicherheitsheber (Fig. 35) dient auch zum Trennen von geringen Flüssigkeitsmengen. Er verhindert einerseits das Einziehen irgend welcher (ätzenden) Fl. in den Mund, gestattet andererseits, selbst die kleinsten Flüssigkeitsmengen bequem voneinander zu trennen. Saugt man bei *B* nach vorherigem Schließen des Hahnes, so tritt beim Ansteigen der Fl. der in der Kugel befindliche Schwimmer mit hörbarem Knall in die Saugröhre u. verhindert das Weitersaugen (Aufhören mit dem Saugen schon beim Anschlagen des Schwimmers). Treten nun bei geringen Flüssigkeitsmengen beide Fl. in den Heber, so lassen sie sich durch Öffnen des Hahnes tropfenweise voneinander trennen. Gesetzlich geschützt und zu beziehen von Dr. BENDER & Dr. HOBEIN, München u. Zürich. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 20—21. 7/1.; Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 48. 113. 12/2. Zürich.) BLOCH.

**K. Matton, Neuer Schmelzpunktsbestimmungsapparat.** Der App. vermeidet die bei der Ableseung der Temp. lästigen  $H_2SO_4$ -Dämpfe. Das eingesetzte, nach unten konisch zulaufende Reagensrohr (vgl. Fig. 36) verschließt den engeren Teil des App., so daß die Dämpfe in das seitlich angeschmolzene Rohr eintreten müssen. Der App. ist mit Rührwerk versehen und trägt einen Halter zum Einhängen der unbogenen Schmelzpunktsröhrchen. (Bei J. ZOLLINGER, Zürich, u. bei EHRHARDT & METZGER Nachf., Darmstadt, erhältlich.) (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 48. 114—15. 12/2.; Ztschr. f. angew. Ch. 23. 557. 26/3. [24/1.]) ALEFELD.

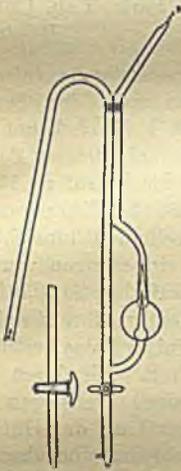


Fig. 35.

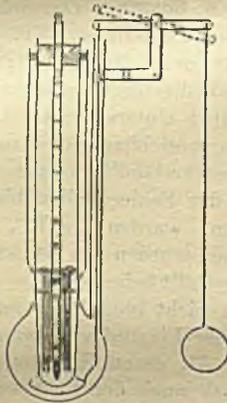


Fig. 36.

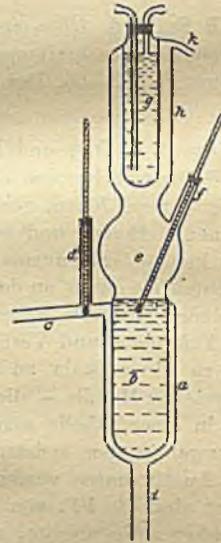


Fig. 37.

**A. Hahn, Ein neuer Fraktionieraufsatz.** Die vom Vf. konstruierte Kolonne beruht auf dem Prinzip, das aus den sd. Fl. aufsteigende Dampfgemisch durch einen Raum von konstant bleibender Temp. zu führen, der aber trotzdem befähigt ist, Wärme aufzunehmen. Ist die Temp. so gewählt, daß sie dem Kp. der niedriger sd. Fl. entspricht, so wird diese dampfförmig den Raum verlassen, während die höher sd. Fl. ihre Wärme abgeben und kondensiert zurückfließen muß. Der gewünschte Raum von geeigneter Konstruktion wird durch sd. Fl. auf konstanter Temp. gehalten.

In den Zylinder *a* (vgl. Fig. 37), dessen verjüngtes Ende *i* in den Destillationskolben eingeführt wird, ist *b* im Abstand von  $1-1\frac{1}{2}$  mm eingeschmolzen. Der Raum zwischen *a* und *b* ist durch *c* mit der Vorlage verbunden; *d* trägt das Thermometer; *b* enthält die Kühl-Siedeflüssigkeit, deren Siedepunkt durch entsprechendes Evakuieren bei *k* konstant gehalten wird; *g* ist ein Einhängkühler; *f* dient zum Einfüllen; der Siederaum *e* setzt sich im Zylinder *h* fort. Für konstante Temp. von  $30-100^\circ$  dient W. als Siedekühlflüssigkeit, für  $100-184^\circ$  Anilin, für höhere Temp. Glycerin. Zur Prüfung des App. hat Vf. 45%ig. A. destilliert und erhielt 96%ig. A. in quantitativer Ausbeute. Der App. eignet sich 1. zum Fraktionieren größerer Flüssigkeitsmengen, da er keine Beaufsichtigung bedarf, 2. als Rückflußkühler bei Rkk., wo während längerer Zeit ein entstehender, niedrig sd. Stoff dem Gemisch entzogen werden soll. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 419—23. 12/2. [19/1.] Danzig. Techn. Hochschule.) ALEFELD.

**W. S. Gripenberg**, *Selenzelle mit erhöhter Ausnutzung des Lichtes*. (Vorläufige Mitteilung.) (Vgl. S. 379.) Die Elektroden bestehen aus feinen, in Glasplatten beiderseitig eingebrannten Gittern aus Edelmetall; die Beleuchtung erfolgt von der Schmalseite der Glasplatte her; mehrere solche Glasplatten mit Gitter und Selenbelegungen werden, unter Zwischenschaltungen von geöltem Papier, gegeneinander gepreßt. So erreicht der Vf. bei einer wirksamen Oberfläche von  $5 \times 3$  qcm und einem Dunkelwiderstand von ca. 30 Ohm einen Hellwiderstand (20000 Lux) von ca. 6 Ohm, und bei Anlegung von 110 Volt ca. 19 Amp. Stromstärke. 60% der Widerstandsabnahme gehen in 10 Sek. nach dem Aufhören der Belichtung zurück. (Physikal. Ztschr. 11. 132—33. 15/2. [9/1.] Helsingfors.) W. A. ROTH-Greifswald.

**Carl Hülsenbeck**, *Ein neuer Trockenschrank mit Zentralheizung und Ausnutzung der Abhitze*. Der Schrank zerfällt in 2 Fächer, die durch einen Schacht voneinander getrennt werden, der die Wärme von einem horizontal unter ihm liegenden Brennerrohr erhält; die Flammen berühren keine Metallteile, so daß ein Durchbrennen solcher vermieden wird. Die erhitzte Luft wird im Schrank auf und ab geführt und entweicht oben aus dem äußeren Gehäuse durch rostartige Öffnungen, wodurch sie noch zur Erwärmung verschiedener Gegenstände nutzbar gemacht wird. Ein Schieber dient zur Zugregulierung. Zu beziehen von ROBERT MÜLLER, Essen (Ruhr), Kaupenstraße 46—48. (Chem.-Ztg. 34. 204. 26/2.) RÜHLE.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**Bernhard Flürscheim**, *Die Beziehung zwischen der Stärke von Säuren und Basen und der quantitativen Verteilung der Affinität in der Molekel*. Teil II. Für die in Teil I (Journ. Chem. Soc. London 95. 718; C. 1909. II. 1) in Aussicht gestellte Neubestimmung der Affinitätskonstanten derjenigen Basen, die sich der dort entwickelten Theorie nicht einordnen ließen, wurde das Verf. von FARMER und WARTH dahin abgeändert, daß zur Best. der in der benzolischen Schicht gel. Base die Lsg. in Ggw. einer bekannten Menge Pikrinsäure eingedampft wurde; event. kann man die Lsg. auch im HCl-Strom eindampfen. Hierbei wurde erhalten für: *m-Toluidin*,  $k = 5,48 \times 10^{-10}$ ; *p-Toluidin*,  $1,48 \times 10^{-9}$ ; *m-Chloranilin*,  $3,45 \times 10^{-11}$ ; *m-Bromanilin*,  $3,82 \times 10^{-11}$ ; *p-Chloranilin*,  $9,9 \times 10^{-11}$ ; *p-Bromanilin*,  $8,8 \times 10^{-11}$ . Diese Werte stimmen mit den theoretischen Forderungen, bezw. der relativen Stärke dieser Basen vollkommen überein und können daher als ein Beweis der Theorie angesehen werden. Die Nützlichkeit dieser Theorie zur Erklärung der Konstitution und relativen Beständigkeit einiger quaternärer Basen, Salze und Ionen wird an

einigen Beispielen bewiesen. Die drei Faktoren, die den Einfluß eines Substituenten auf die Dissoziationskonstante bestimmen, können durch eine graphische Darst. zur Anschauung gebracht werden. (Journ. Chem. Soc. London 97. 84—97. Januar. Fleet, Hants.) FRANZ.

H. R. Kruyt, *Die Arten der Isomerie*. (Vgl. FOCK, S. 222.) Vom Standpunkt der Phasenlehre erscheint eine Einteilung der verschiedenen Isomeriefälle in drei Klassen erwünscht, da sich zwei Isomere wie zwei Phasen eines selben Komponenten, wie zwei Komponenten u. wie zwei Pseudokomponenten verhalten können. Am einfachsten wäre es, diese drei Klassen mit den Namen Phasenisomerie, Komponentenisomerie und dynamische Isomerie zu belegen. Im großen und ganzen stimmen diese drei Klassen überein mit denen, welchen man gewöhnlich die Namen physikalische Isomerie, chemische Isomerie u. Tautomerie beilegt; die vorgeschlagene neue Einteilung hat aber den Vorzug, sich auf direkt beobachtete Zustände zu gründen. (Chemisch Weekblad 7. 136—38. 5/2; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 540 bis 545. 26/2. Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) HENLE.

Bohuslav Brauner, *Unter drei Königreichen. Chemische Erinnerungen*. Ein Blick auf die Wandlungen *chemischer Theorien* seit 1864, von BERZELIUS her über MENDELEJEV hinweg zu ARRHENIUS. (Ztschr. f. physik. Ch. 70. II. ARRHENIUS-Festband 28—33. Febr. Prag.) LEIMBACH.

Ernst Cohen und J. Olie jr., *Das Atomvolumen allotroper Modifikationen bei sehr tiefen Temperaturen. I.* Durch Unterss. am Kohlenstoff und Zinn wurde festgestellt, daß die Atomvolumina der verschiedenen allotropen Modifikationen eines bestimmten Elements in der Richtung des absoluten Nullpunkts (+18 bis -164°) nicht nach einem und demselben Endwerte konvergieren:

Temperatur	Spez. Gewicht $d_4^{15}$			
	Diamant	Graphit	Weißes Zinn	Graues Zinn
-163,6	3,519	2,223	—	—
-163,2	3,518	2,224	—	—
-163,5	3,509	2,222	—	—
-163,3	—	—	7,350	5,768
-163,3	—	—	7,351	5,768
- 38,0	3,510	2,217	—	—
- 37,75	3,510	2,217	—	—
+ 18,0	3,514	2,216	7,285	5,751

(Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam Wis-en Nat. Afd. 18. 377—85. Okt. 1909; Ztschr. f. physik. Ch. 71. 385—400. 8/2. 1910. [Oktbr. 1909.] Utrecht. Leiden.)

LEIMBACH.

P. von Weimarn, *Über einige Oberflächeneigenschaften disperser kristallinischer Stoffe und über die Beziehung dieser Eigenschaften zu dem Dispersitätsgrad*. (Vgl. S. 74.) Vf. erörtert zunächst Anordnung u. Bewegungscharakter der Moleküle der Oberflächenschicht eines Krystalls und diskutiert dann den „Unorientierungskoeffizienten“  $R = \frac{M-N}{N} = \frac{N_1}{N}$ , worin  $M$  sämtliche  $g$ -Moleküle des Stoffes,

$N$  die (ganz orientierten)  $g$ -Moleküle der inneren Krystallschichten,  $M-N = N_1$  die (halborientierten)  $g$ -Moleküle der Oberflächenschichten bedeutet, und die Beziehungen desselben zu den Eigenschaften. Da der Dispersitätsgrad des Stoffes mit  $R$  wächst, kann man  $R$  auch als „Dispersoiditätskoeffizienten“ (oder

„Kolloidität“ bezeichnen. Mit  $R$  wächst auch die Aktivität (im weitesten Sinne genommen) des Stoffes (F. sinkt, Tension, Löslichkeit, chemische Reaktionsfähigkeit, kinetische Energie etc. steigen). Vom Standpunkt der Lehre vom Capillardruck gelangt man theoretisch zu Resultaten, die den Verss. widersprechen (vgl. Vf., Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1434; C. 1909. I. 898). Dieser Widerspruch wird behoben, indem man den Bau der Oberflächenschicht und die Vorgänge in derselben berücksichtigt. Gegenüber Wo. OSTWALD („Grundriß der Kolloidchemie“, S. 122) betont Vf., daß die Krystalle bei ihrer Entstehung von Anfang an kristallinisch sind; die anfänglich erscheinenden Tröpfchen beruhen auf optischer Täuschung (vgl. KÜSTER, „Lehrbuch der allgemeinen Chemie“, S. 384). (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 6. 32—38. Januar 1910. [Juni 1909.] Petersburg.)

GROSCHUFF.

**Ernst Günther**, *Untersuchungen über die Beziehungen zwischen eutropischen und isomorphen Substanzen*. Die Unters. einer großen Reihe von Salzen, deren DD. teilweise neu bestimmt wurden, ergab, daß überall die Quotienten der isomorphen Substanzen zu denen der eutropischen Salze im einfachen rationalen Verhältnis stehen, das LINCKSsche Rationalitätsgesetz demnach seine Gültigkeit auch für isomorphe Körper behält. (N. Jahrb. f. Mineral. 1910. I. 7—8. 22/2. Jena. Ref. BRAUNS.)

ETZOLD.

**N. Schilow und A. Pudofkin**, *Über den Einfluß des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit*. Vorversuche haben den Vf. gezeigt, daß die Geschwindigkeit homogener Rkk. in hohem Maße von der Natur des Lösungsmittels abhängt. Zur systematischen Unters. wählen die Vf. Gemische von miteinander mischbaren Lösungsmitteln u. studieren die Oxydation des Jodions durch Wasserstoffsuperoxyd in schwefelsaurer Lsg. von W. mit Methyl- und Äthylalkohol. Der Fortgang der Rk. wurde von Zeit zu Zeit durch Titration einer Probe mit Thiosulfat bestimmt. Bei Verwendung von Kaliumjodid nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsendem Gehalt an Methylalkohol bis zu einem Prozentgehalt von 66,67% ab. Stärker alkoh. Lsgg. konnten nur untersucht werden, falls die Unters. mit Jodwasserstoff an Stelle von Kaliumjodid ausgeführt wurde. Hierbei ergab sich bei beiden Alkoholen ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit in den reinen Alkoholen und ein Minimum bei Gehalten von 40—50% Alkohol. In den reinen Alkoholen ist die Geschwindigkeit der Umsetzung wesentlich größer als in rein wss. Lsg. Einen ähnlichen Verlauf zeigen die Kurven der inneren Reibung, wenn auch die Lage der maximalen Zähigkeit nicht mit der der minimalen Reaktionsgeschwindigkeit übereinstimmt. Es muß vorläufig dahingestellt bleiben, ob beide Erscheinungen die gleichen Ursachen haben. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 125—29. 15/2. 1910. [14/12. 1909.] Moskau. Chem. Lab. d. Kaiserl. Ingenieur-Hochschule.) SACKUR.

**H. R. Kruyt**, *Die Nomenklatur von Pseudosystemen*. In früheren Arbeiten (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 513; 65. 486; 67. 321; C. 1909. I. 127. 1142; II. 1911) hat Vf. Systeme wie Schwefel pseudobinär (im Wesen unär), Systeme wie Schwefel-Benzol pseudoternär (im Wesen binär) genannt, ohne zu bedenken, daß derartige Systeme von BAKHUIS ROOZEBOOM und ATEN (Ztschr. f. physik. Ch. 53. 449; C. 1905. II. 1653) anders (binäre pseudounäre, resp. ternäre pseudobinäre Systeme) benannt werden. Vf. sucht zu zeigen, daß seine Nomenklatur vorzuziehen ist. Die Benennung von ROOZEBOOM u. ATEN führt zu Konsequenzen, die im Widerspruch zu dem von ROOZEBOOM (vgl. „Heterogene Gleichgewichte“, I., S. 17) gegebenen Begriff „Komponent“ stehen. Nach Vf. ist pseudobinär ein unäres System, welches, infolge Annahme von „Pseudokomponenten“, als binäres System gedacht werden kann. Die Bezeichnung „binäre pseudounäre Systeme“ paßt nur für binäre Verb.,

doren Schmelze (bezw. Dampf) scheinbar die gleiche Zus. wie die Verb. hat. (Chemisch Weekblad 7. 133—36. 5/2. 1910. [Dez. 1909 bis Jan. 1910.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) GROSCHUFF.

**W. Spring**, *Über eine langsame Änderung der Konstitution gewisser Salzlösungen*. Der Vf. hat zuerst 1898 optisch leere Fll. dargestellt und gezeigt, daß die TYNDALLsche optische Methode in der Tat dazu dienen kann, Fll. als homogen oder heterogen zu erkennen, wie LINDNER und PICTON schon 1892 behauptet hatten. Lsgg. von Al-, Fe-, Cr-, Cu-, Pb- u. Hg-Salzen sind nie optisch leer, weil sie stets kolloidal gel. Hydroxyde enthalten. Da Alkohole und KW-stoffe mit steigendem Mol.-Gew. immer weniger optisch leer erscheinen, selbst wenn sie auf das sorgfältigste gereinigt werden, liegt die Annahme nahe, daß sich *Molekularaggregate* bilden. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß konz. Lsgg. von *Alkalisalzen* optisch nicht ganz rein sind, während sie es in verd. Zustände sind. Lsgg., die der Vf. 1905 hergestellt hat, von denen die konz. damals optisch nicht ganz rein waren, werden von neuem geprüft: sie sind durchsichtiger und reiner geworden. Es gehen also in den Lsgg. langsame Veränderungen vor; sofort nach der Auflösung ist noch nicht der endliche Gleichgewichtszustand erreicht. Mit der optischen Durchlässigkeit ist auch der elektrische Leitungswiderstand der Lsgg. in frischem u. altem Zustand häufig ein anderer, u. zwar ändern hauptsächlich die optisch nicht reinen Lsgg. ihren *Widerstand*. Die größte *Änderung* wird beim *Kaliumbichromat* beobachtet; es tritt bei diesem Salz zugleich eine geringe Änderung der Farbe auf. Weiteres Material, um zu entscheiden, welcher Art diese *langsamen Veränderungen der Lösungen* sind, ist in Arbeit. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 29. 145—56; Bull. Soc. Chim. Belgique 24. 109—17; Rec. trav. chim. Pays-Bas 29. 163—72. Februar 1910. [Dezember 1909.] Lüttich. Inst. für allgemeine Chemie.) W. A. ROTH-Greifswald.

**A. A. Jakowkin**, *Zur Theorie der Lösungen*. Vf. sucht zu beweisen, daß ungeachtet der enormen Verschiedenheit der Affinität zwischen verschiedenen Lösungsmitteln u. gelösten Substanzen der *osmotische Druck* eine bestimmte Größe haben muß, welche in ihrem Grenzwert von der Affinität unabhängig und dem *Gasdruck* gleich sein muß. (Ztschr. f. physik. Ch. 70. II. ARRHENIUS-Festband 158—97. Febr. 1910. [Jan. 1909.] St. Petersburg. Chem. Lab. des Technolog. Inst.) LEIMBACH.

**Carl L. Wagner**, *Über die Auflösungsgeschwindigkeit von Salzen*. Zunächst wird ein Überblick über die in den letzten Jahren erschienenen Unterss. im Gebiet der Lösungs- und Wachstumserscheinungen der Krystalle gegeben und dann an eigenem Material Gesetzmäßigkeiten aufgesucht. Die eigenen Unterss. sind nach einer Methode angestellt, die allerdings keinen besonders hohen Grad von Genauigkeit erreicht, dafür aber erlaubte, mit allen Krystallen, welche man in brauchbarer Form erhalten kann, rasch zu arbeiten. Um die Lösungsgeschwindigkeit für jede Fläche des Krystalls einzeln messen zu können, wird der Krystall im übrigen ganz in Paraffin gebettet, in destilliertes W. gebracht, dessen Leitfähigkeitsänderung man nun mißt. Auf diese Weise untersucht wurden: *Gips*,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq.}$ , *Thalliumchlorid* u. *-bromid*, *Bleichlorid* u. *-bromid*, *Kaliumchlorid*, *-bromid*, *-jodid*, *Natriumchlorid*, *Bariumchlorid*, *Kaliumsulfat*, *Kaliumferrocyanid*, *Ferrosulfat*,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{aq.}$ , *Nickelsulfat*,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{aq.}$ , *Kobaltsulfat*,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{aq.}$ , *Magnesiumsulfat*,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{aq.}$ , *Kupfersulfat*,  $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{aq.}$ , *Cadmiumsulfat*,  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{aq.}$

Wie eine Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse zeigt, herrscht zwischen *Löslichkeit* und *Lösungsgeschwindigkeit* kein Zusammenhang. Dagegen besteht eine deutliche Beziehung zwischen *Auflösungskonstante* und *Wertigkeitsprodukt* des Salzes, wenn man unter dieser letzten Größe das Prod. der Wertig-

keiten der Ionen versteht. In grober Annäherung gilt der Satz, daß das Prod. aus Auflösungskonstante und Wertigkeitsprod. eine Konstante ist. Es entsprechen sich als Wertigkeitsprod. und Auflösungskonstante, bezw. 1 und 0,16, 2 und 0,08, 4 u. 0,034. Auch zwischen *Auflösungskonstante* und *Diffusionskoeffizienten* ergeben sich deutliche Zusammenhänge; die  $1 \times 1$ -wertigen Salze besitzen stets größere Diffusionskoeffizienten als die  $2 \times 2$ -wertigen. Mehr läßt sich wegen der Ungenauigkeit der in der Literatur vorliegenden Daten hier nicht folgern. (Ztschr. f. physik. Ch. 71. 401—36. 8/2. 1910. [Sept. 1909.] Prag. Physik.-chem. Inst. der Deutschen Univ.) LEIMBACH.

**O. Faust und G. Tammann**, *Über Verschiebungselastizität und ihren Zusammenhang mit der inneren Reibung*. Nach dem früher mitgeteilten Verf. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 141; C. 1908. II. 1319) mit nur geringer Abänderung der Versuchsanordnung wurde untersucht die Verschiebungselastizität von *Aceton*, *Äthylacetat*, *Benzin*, *Äthylalkohol*, *Benzol*, *Wasser*, *Nitrobenzol*, *Terpentinöl*, *Propylalkohol*, *i-Butylalkohol*, *Anilin*, *Amylalkohol*, 43%ig. *Glycerin*, 44%ig. *Rohrzuckerlösung*, *Phenol* + 4,6% *Wasser*, *m-Kresol*, 69%ig. *Glycerin*, konz. *Schwefelsäure*, *Gummi arabicum* 25 g auf 100 g *Wasser*, 81%ig. *Glycerin*, 86%ig. *Glycerin*, *Olivenöl*, *Paraffinöl*, *Ricinusöl*, 98%ig. *Glycerin*. Das Ergebnis der Unters. ist folgendes: Alle Stoffe mit einer Viscosität kleiner als  $4,3 \cdot 10^{-2}$  zeigten keine Verschiebungselastizität (von Aceton bis 43%ig. *Glycerin*), während bei allen Stoffen mit einer Viscosität größer als  $8,6 \cdot 10^{-2}$  Verschiebungselastizität auftrat. Von einer inneren Reibung von ca.  $16,9 \cdot 10^{-2}$  an zeigte sich nur eine einmalige rückläufige Bewegung der Nadel. Die Größe  $a_2 : a_1$ , d. h. das Verhältnis der einmaligen rückläufigen Bewegung  $a_2$  zum Drehungswinkel  $a_1$  nach dem Impuls, nimmt mit wachsender Viscosität im allgemeinen zu und erreicht bei den zwei letzten Fl. mit größter Viscosität sogar einen Wert höher als 1. Das erklärt sich daraus, daß der Reibungs-  
verstand quadratisch mit der Geschwindigkeit zunimmt.

Die *Temperaturen*, bei denen die Verschiebungselastizität auftritt, fallen in ein enges Intervall der Viscosität, nämlich zwischen  $30—32 \cdot 10^{-2}$ . Die Verschiebungselastizität verschwindet also unabhängig von der Natur des Stoffes bei einer bestimmten inneren Reibung. Es ist aber auch als erwiesen anzusehen, daß sich die Verschiebungselastizität der *inneren Reibung* proportional ändert. Die Unters. der Beziehung, welche zwischen der Verschiebungselastizität und der *erzwungenen Doppelbrechung* vermutet wird, ist noch nicht abgeschlossen. (Ztschr. f. physik. Ch. 71. 51—58. 18/1. 1910. [22/5. 1909.] Göttingen. Inst. f. physik. Chem.) LEIMBACH.

**Kurt Buch**, *Die Hydrolyse der Ammoniumsalze flüchtiger Säuren*. Die bisherigen Unterss. in diesem Gebiet haben zu recht widersprechenden Resultaten über die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auf die Ionisation hydrolysierter Salze, deren beide Komponenten schwach sind, geführt. Besonderes Interesse beanspruchen nun die Ammoniumsalze solcher Säuren, welche nicht nur schwach, sondern auch, gerade wie das  $\text{NH}_3$ , flüchtig sind. Die Hydrolysenprodd. sind hier identisch mit den Prodd. der direkten Dissoziation. In vorliegender Arbeit wird untersucht die Hydrolyse von *Ammoniumcarbamatlsgg.*, in denen sich ja immer auch Ammoniumcarbonat vorfindet und beim Eindampfen gleichzeitig auskristallisiert, durch Bestimmung der freien Base, bezw. freien S. mittels Messungen ihrer Partialdrucke und in Fortsetzung einer früheren Arbeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 692; C. 1908. I. 1386) das *Ammoniumphenolat*. Die Verss. mit Ammoniumcarbamat lassen eine deutliche Gesetzmäßigkeit bei der Variation der Partialdrucke mit der Salzkonzentration schon bei qualitativer Betrachtung erkennen. Auch scheint es, daß diese Gesetzmäßigkeit sich durch die Hydrolysenkonstanten des

Massenwirkungsgesetzes für die in den Lsgg. enthaltenen Komponenten ausdrücken läßt, und daß die aus diesen Konstanten berechnete Gleichgewichtskonstante auch die Konzentrationsverschiebung der beiden Salze, des Carbamats u. des Carbonats, gut wiedergibt. Indessen ist der aus den bekannten Dissoziationskonstanten ihrer Komponenten theoretisch berechnete Wert der Hydrolysenkonstanten des Bicarbonats rund 8 mal größer als der aus den Dampfdrucken gefundene. Trotzdem glaubt Vf. noch nicht den Schluß auf die Nichtigkeit des *Massenwirkungsgesetzes* ziehen zu sollen, und das umso weniger, als das weiterhin untersuchte Ammoniumphenolat das Massenwirkungsgesetz bestätigt. (Ztschr. f. physik. Ch. 70. II. ARRHENIUS-Festband 66—87. Febr. 1910. [25/2. 1909.] Helsingfors.) LEIMBACH.

**A. Lottermoser**, *Beiträge zur Kenntnis des Hydrosol- und Hydrogelbildungsvorganges. II.* (Forts. von Ztschr. f. physik. Ch. 60. 451; C. 1908. I. 89.) Die Arbeiten von BUXTON u. TEAGUE (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 64 u. 76; 60. 469 u. 489; 62. 287; C. 1906. II. 1858; 1908. I. 51 u. 2125) veranlassen den Vf. zu einigen Bemerkungen. Die Annahme, daß  $\text{FeCl}_3$  u.  $\text{AlCl}_3$  die B. der „unregelmäßigen Reihen“ nur durch die hydrolytisch abgespaltene S. veranlassen, ist nicht stichhaltig, da HCl anders als  $\text{FeCl}_3$  wirkt. Die Erscheinung der „unregelmäßigen Reihen“ läßt sich auch bei der Einw. von  $\text{AgNO}_3$  auf negativ geladenes Jodsilberhydrosol beobachten. Nach Ansicht des Vf. lassen sich alle Erscheinungen einheitlich erklären, indem man Ionen als Kondensationskerne annimmt, um die sich nicht ionisierte Aggregatscharen (vgl. Vf., Journ. f. prakt. Ch. [2] 72. 39; 73. 374; Verh. Ges. Dtsch. Naturf. u. Ärzte 1905. II. Teil. 1. Hälfte. 87; C. 1905. II. 450; 1906. I. 1867; II. 1597). — Allgemein gilt, daß entgegengesetzt geladene Hydrosole sich gegeneinander nach Maßgabe ihres Gehaltes an hydrosolbildenden Ionen verhalten u. daß immer dann ein Fällungsoptimum eintritt, wenn diese gegenseitig ihre Ladungen gerade neutralisieren. Vf. illustriert dies durch verschiedene Vers., bei denen er negativ geladenes (durch überschüssiges KJ entstandenes) *Jodsilberhydrosol* auf ein positiv geladenes (mit überschüssigem  $\text{AgNO}_3$  dargestelltes) *Jodsilberhydrosol* einwirken ließ. Das Fällungsoptimum tritt deutlich unabhängig von der Menge des im Hydrosol enthaltenen  $\text{AgJ}$  beim Zusammentreffen äquivalenter Mengen hydrosolbildender Ionen ein. Der Fällungsbereich ist nach beiden Seiten um so enger, je beständiger die aufeinander reagierenden Hydrosole sind (je mehr hydrosolbildende Ionen im Verhältnis zum  $\text{AgJ}$  zugegen sind); der Fällungsbereich wird umgekehrt erweitert nach der Seite des unbeständigeren (weniger hydrosolbildendes Ion enthaltenden) Hydrosols, und zwar um so mehr, je unbeständiger dasselbe ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 70. II. ARRHENIUS-Festband 239—48. Februar. Dresden. Lab. f. Elektrochem. u. physik. Chem. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

**A. Lottermoser**, *Beiträge zur Theorie der Koagulation der Hydrosole.* Vf. zeigt, daß *Jodsilberhydrosol* sich ähnlich wie die von BUXTON und seinen Mitarbeitern untersuchten kolloiden Farbstoffe verhält (vgl. vorst. Referat). (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 6. 78—83. 5/2. [15/1.]) GROSCHUFF.

**Wa. Ostwald**, *Beiträge zur Kenntnis der Emulsionen.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei *Holzimprägnierungen* gebraucht man vielfach, um Öl zu sparen, wss. Teerölemulsionen. Vf. beobachtete bei diesbezüglichen Vers., daß die meisten derartigen Emulsionen aus Teeröltröpfchen bestanden, die in W. schwammen. Offenbar ist es aber vorteilhafter, Emulsionen zu verwenden, bei denen das W. die disperse Phase ist. Eine Emulsion muß theoretisch bei der Vergrößerung der Konzentration eines ihrer Bestandteile durch einen kritischen Punkt gehen, bei dem die bis dahin disperse Phase zum Dispersionsmittel wird. Geht man von der umgekehrten Emul-

sion der gleichen Bestandteile in entsprechender Weise aus, muß sich ein zweiter solcher kritischer Punkt ergeben. Diese kritischen Punkte fallen nicht zusammen, sondern es muß ein ziemlich umfangreiches kritisches Gebiet (nach einer theoretischen Rechnung 56% aller möglichen Gemische der beiden Stoffe vorhanden sein, in welchem zwei verschiedene Emulsionen von zwar gleicher %ig. Zus., aber mit verschiedenen Eigenschaften hergestellt werden können. Verss. mit *Emulsionen von Benzol und Wasser, Teeröl und Wasser, Paraffinöl und Wasser* ergaben die Richtigkeit dieser theoretischen Überlegungen. Mit Öl, bezw. W. benetzte Gefäßoberflächen vernichten den dispersen Zustand der eigenen Phase und konservieren den der anderen. Auf diese Weise ist es möglich, willkürlich die gewünschte Emulsion zu erhalten. Die Emulsionen von Öl in W. sind die beständigeren (setzen sich weniger rasch ab). Nach dem Absetzen der beiden Schichten enthält die eine, und zwar stets nur diejenige, welche das Dispersionsmittel der früheren Emulsion bildete, eine sehr langlebige, geringhaltige, sekundäre Emulsion mit dem anderen Bestandteil, während die andere Schicht nach dem Absetzen völlig klar ist. Es gibt Überschreitungserscheinungen des kritischen Gebietes, bei denen die eine Phase in Form außerordentlich dünner Häutchen die grobdisperse andere Phase umgibt („Schäume“). (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 6. 103—9. Febr. [8/1.] Wilmersdorf und Leipzig. Lab. f. angew. Chemie.)

GROSCHUFF.

F. K. Cameron und W. O. Robinson, *Die Kondensation von Wasser durch Elektrolyte*. Es ist bekannt, daß bei der Auflösung vieler Elektrolyte in W. eine Volumenverminderung eintritt, so daß das W. kondensiert erscheint. Bei verd. Lsgg. kann man die Volumenänderung des gelösten Stoffes vernachlässigen und die gesamte Kontraktion auf Rechnung des W. setzen. Eine Betrachtung der vorliegenden Literatur führt die Vf. zu dem Ergebnis, daß die Volumenänderung verd. Lsgg. noch nicht genügend genau untersucht ist. Daher bestimmen sie die Dichten einer Reihe verd. wss. Lsgg. von Säuren, Basen und Salzen sehr sorgfältig mit dem Pyknometer bei 25°. Allgemeine Beziehungen zwischen der chemischen Natur des gelösten Stoffes und seinem Vermögen, das W. zu kondensieren, lassen sich nicht feststellen. Es scheint, als ob große Werte der Lösungswärme und die Fähigkeit, krystallwasserhaltige Salze zu bilden, eine starke Kontraktion hervorrufen. Das spezifische Kondensationsvermögen wächst im allgemeinen mit steigender Verdünnung. (Journ. of Physical Chem. 14. 1—11. Jan. Bureau of Soils U. S. Department of Agriculture, Washington.)

SACKUR.

W. Kistiakowsky, *Die Elektrodenpotentiale und die elektrochemischen Reaktionen*. Entsprechend den „Elektrodenpotentialen“ als Bezeichnung für den Potentialabfall an der Grenze von Metall und Elektrolyt empfiehlt sich die Einführung einer Bezeichnung „Elektrochemische Reaktion“ für Prozesse, die sich an der Berührungsstelle des Metalls mit dem Elektrolyten abspielen. Außer den gewöhnlichen elektrochemischen Rkk. der Form:  $1-n. Me - \ominus = Me^n$ , worin  $n$  die Wertigkeit des Metalls bedeutet, verlaufen an Elektroden aus metallischem *Magnesium, Aluminium* u. wahrscheinlich *Chrom* (in aktiven Zustand) die elektrochemischen Rkk. nach folgendem Schema:  $1-n. Me + HO' - \ominus = Me(HO)_n$ . Werden diese elektrochemischen Rkk. je nach dem Metall der Berechnung von  $\epsilon_n$ , dem relativen Elektrodenpotential, zugrunde gelegt, so resultiert eine befriedigende Übereinstimmung der aus der Wärmetönung berechneten und direkt beobachteten  $\epsilon_n$ -Werte. (Ztschr. f. physik. Ch. 70. II. ARRHENIUS-Festband 206—11. Februar.)

LEIMBACH.

R. Seeliger, *Über Ionenadsorption an fallenden Wassertropfen*. Nach einer Beobachtung von SCHMAUSS (Ann. der Physik [4] 9. 224) nehmen Wassertropfen,

die durch mittels Röntgenstrahlen ionisierte Luft fallen, in beträchtlichem Maße negative Elektrizität auf. Zur Nachprüfung dieser Beobachtung fielen Wassertropfen durch ein mit Röntgenstrahlen bestrahltes Gefäß in eine mit dem Elektrometer verbundene isolierte Schale. Der Effekt trat zwar ein, aber in viel geringerem Maße, als nach SCHMAUSS zu erwarten war, und nur dann, wenn die Bestrahlung während des Fallens andauerte. Die Tropfen nehmen etwa 0,5% der in der Falllinie vorhandenen Ionen auf. Die Resultate von SCHMAUSS sind etwa tausendmal zu hoch und lassen sich durch die Nichtberücksichtigung von störenden Nebeneffekten erklären. (Ann. der Physik. [4] 31. 500—18. 1/3. 1910. [23/12. 1909.] München. Physik. Inst. der Techn. Hochschule.) SACKUR.

S. Sserkow, *Über die Leitfähigkeit und den Zustand gelöster Stoffe*. Vorläufige Mitteilung. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Physikal. Teil. 40. 399; 41. 1; C. 1909. I. 1452.) Bei seinen Unterss. über die Leitfähigkeit von Salzen in gemischten binären Lösungsmitteln kam JONES zu dem Schlusse, daß die Ausbildung der Maxima in den Leitfähigkeitskurven durch Zers. von Hydraten erklärt werden kann, die die Kationen der gel. Salze mit dem Lösungsmittel bilden. Wäre dies der Fall, dann müßten die Leitfähigkeitsmaxima von der Natur des Anions ganz unabhängig sein, also z. B. die Salze LiCl, LiBr, LiJ u. LiNO<sub>3</sub>, gleich scharfe Maxima ihrer Leitfähigkeitskurven aufweisen. Dies stimmt aber mit den Ergebnissen der Messungen des Vfs. nicht überein. Im Gegenteil, die Ausgeprägtheit der Maxima der Leitfähigkeitskurven der Lithiumsalze in Aceton-Methylalkoholgemischen zeigt folgende Reihenfolge: NaJ, LiJ (kein), LiBr (schwach), LiNO<sub>3</sub>, LiCl (am stärksten). Berücksichtigt man noch die großen Unterschiede der Leitfähigkeitswerte obiger Salze in reinem Aceton, und zwar für LiJ —  $\mu_{20}$  61,2,  $\mu_{\infty}$  181,0; LiBr —  $\mu_{20}$  19,4,  $\mu_{\infty}$  144,0; LiCl —  $\mu_{20}$  3,3,  $\mu_{\infty}$  63, und die Tatsache, daß bei Zusatz von 25% Methylalkohol die  $\mu_{\infty}$ -Werte identisch werden (LiJ 159, LiBr 141, LiCl 158), so folgt hieraus, daß entgegen der Solvattheorie von JONES, den Anionen der Salze eine ausschlaggebende Rolle bei der Ausbildung der Leitfähigkeitsmaxima zukommen muß.

Weitere Unterss. des Vfs. über die Überföhrungszahlen der Anionen in verschiedenen Lösungsmitteln und deren binären Gemischen haben obige Schlußfolgerungen vollkommen bestätigt. So zeigte sich unter anderem, daß die Überföhrungszahl der Cl-Ionen in Aceton größer als 1 ist, woraus weiter folgt, daß LiCl in Acetonlsgg. komplexe Ionen bildet, die beim Verdünnen des Acetons mit Methylalkohol rasch zers. werden. Diese Tendenz zur Komplexbildung ist beim LiBr schwächer und beim LiJ am schwächsten ausgedrückt. Weiter hat sich ergeben, daß die molekulare Leitfähigkeit der Salze dem Quadrate ihres Polymerisationsgrades umgekehrt proportional ist. Eine quantitative Aufklärung der hier herrschenden Verhältnisse ist durch den Umstand erschwert, daß in den Lsgg. gleichzeitig verschiedene Komplexe auftreten, z. B.:  $(\text{LiCl})_n \rightleftharpoons (\text{LiCl})_{n-1} + \text{LiCl}$ , die sowohl miteinander, wie auch mit ihren komplexen und normalen Ionen ein Gleichgewichtssystem bilden. Bezeichnet man aber mit  $\varphi_1, \varphi_2$  die Viscositätskoeffizienten, mit  $\alpha_1, \alpha_2$  die Ionisationsfähigkeiten zweier Lösungsmittel, und mit  $\mu_1, \mu_2$  die molekularen Leitfähigkeiten, mit  $\chi_1, \chi_2$  die Polymerisationsgrade eines Elektrolyten in jenen Lösungsmitteln, so läßt sich dennoch folgende allgemeine

Beziehung zwischen diesen Größen ableiten:  $\frac{\mu_{1v}}{\mu_{2v}} = \frac{\alpha_1 \varphi_1 \chi_2^2}{\alpha_2 \varphi_2 \chi_1^2}$ , die besagt, daß

die Kurven der Viscositäten und der Leitfähigkeiten in zwei Lösungsmitteln um so mehr voneinander differieren werden, je größer die Unterschiede der Polymerisationsgrade der gel. Salze in jenen Solvenzien sind. Dies folgt z. B. aus dem experimentell bestimmten Verhältnis der Leitfähigkeiten ( $\mu_v : \mu_v'$ ) und der Vis-

cositäten ( $\psi_{75} : \psi_{100}$ ) für Lsgg. der Lithiumsalze in reinem Aceton und einem Gemisch desselben mit 25% W.:

$v =$	20	100	500	2000	$\psi_{75} : \psi_{100}$
$\mu_v : \mu_v'$ für LiCl . . . .	12,1	6,95	3,72	2,01	} 0,364
$\mu_v : \mu_v'$ „ LiBr . . . .	2,49	1,51	0,962	0,682	
$\mu_v : \mu_v'$ „ LiJ . . . .	0,895	0,649	0,554	0,525	

Zu denselben Schlußfolgerungen führen die Ergebnisse der Messungen der Leitfähigkeiten und der Überführungszahlen von  $ZnCl_2$ ,  $ZnBr_2$ ,  $ZnJ_2$  und  $CdJ_2$  in W., Methylalkohol, Ä., Aceton und den binären Gemischen dieser Solvenzien. Sie hatten nämlich gezeigt, daß die Abweichungen der Leitfähigkeitskurven von den Viscositätskurven nicht durch die individuellen Eigenschaften der betreffenden Ionen, sondern einzig und allein durch die verschiedenen Polymerisationsgrade der genannten Salze bedingt werden.

Indem Vf. die von ihm gewonnenen Resultate auf das ganze Gebiet der Leitfähigkeitsmessungen von Salzlsgg. ausdehnt, kommt er zum Schlusse, daß alle Messungen der Überführungszahlen, insbesondere in konz. Lsgg., kein Maß der Ionenbeweglichkeiten bieten können. Die Änderung der Überführungszahlen mit steigender Verdünnung der Lsgg. und die Verschiedenheit der Geschwindigkeiten, die sich aus ihnen für verschiedene Ionen ergibt, läßt sogar an der Möglichkeit der Existenz solcher Unterschiede der Ionenbeweglichkeiten zweifeln. — Dies gilt nicht direkt für die H- und OH-Ionen, die besonderen, noch nicht aufgeklärten Gesetzmäßigkeiten unterworfen sind. Es hat dies seinen Grund darin, daß jedesmal, wenn ein gel. Elektrolyt mit dem Lösungsmittel ein gemeinsames Ion aufweist, wie es z. B. der Fall für Lsgg. von SS. u. Basen in W., der Formiate in Ameisensäure, der Acetate in Essigsäure etc. ist, diese seine Ionen eine anormal große Beweglichkeit aufweisen.

Durch obige Betrachtungen werden die Grundlagen der Solvattheorie erschüttert und zugleich Bedenken über die Zulässigkeit der Berechnung der Dissoziationsgrade aus dem Verhältnis  $\mu_v : \mu_\infty$  ausgesprochen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Physikal. Teil. 42. 1—14. 12/2. Petersburg. Physikal. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

**Gilbert Newton Lewis**, *Der Gebrauch und Mißbrauch der Ionentheorie*. Es wird die große Bedeutung der Ionentheorie für schwache Elektrolyte anerkannt, zugleich aber darauf hingewiesen, daß man in der Anwendung der Theorie auf starke Elektrolyte bisweilen zu weit gegangen ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 70. II. ARRHENIUS-Festband 212—19. Februar 1910. [Dezember 1908\*].) LEIMBACH.

**W. Heil**, *Diskussion der Versuche über die träge Masse bewegter Elektronen*. HUPKA hat (S. 717) mit Unrecht aus seinen Messungen gefolgert, daß diese mit der Relativitätstheorie in besserer Übereinstimmung stehen als mit der Kugeltheorie. Die sorgfältige Diskussion der Verss. von HUPKA und ihrer Fehlerquellen führt den Vf. zu dem Resultat, daß die Verss. HUPKAS mit keiner dieser Theorien in quantitativer Übereinstimmung stehen und daher für eine Entscheidung unzulänglich sind. Ebenso wenig sind für diesen Zweck die Versuche KAUFMANNs und BUCHERERs genau genug. (Ann. der Physik [4] 31. 519—46. 1/3. 1910. [2/11. 1909.] Hermsdorf bei Berlin.) SACKUR.

**Richard Lorenz**, *Über die Anwendung der Theorie der elektrolytischen Ionen auf die geschmolzenen Salze*. I. Es wird dargelegt, wie weit man damit gekommen ist, die Theorie der elektrolytischen Ionen auf den glühendflüssigen Zustand der Materie anzuwenden. Zwar sind die glühendflüssigen Elektrolyte aus einem einzigen

Stoffe aufgebaut oder aus Mischungen mehrerer, doch so, daß jede der Komponenten einen elektrolytischen Leiter von ungefähr der gleichen Ordnung darstellt, während die wss. Elektrolyte als Lösungsmittel einen fast vollkommenen Nichtleiter, das W., enthalten, doch erkennt man einen erheblichen Parallelismus zwischen beiden Gruppen. In beiden Fällen werden bei der Elektrolyse Ionen abgeschieden, und dieselben Stoffe fungieren hier wie dort als Kationen und als Anionen. Das wird im einzelnen nachgewiesen. Auch wird der Weg gezeigt, auf welchem man dazu gelangt, den Konzentrationsgrad der ARRHENIUS'schen elektrolytischen Ionen abzumessen: Man zieht Schlüsse aus dem Schmelzdiagramm. Beispielsweise erkennt man aus dem Schmelzdiagramm von Mischungen von *Bleichlorid mit Kaliumchlorid* die Existenz von 3 komplexen Verbb., nämlich  $2\text{PbCl}_2 \cdot \text{KCl}$ ,  $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ ,  $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{KCl}$ . Davon besitzt  $2\text{PbCl}_2 \cdot \text{KCl}$  einen wohldefinierten F., was auf beständige komplexe Ionen im Schmelzflusse schließen läßt. Auch das Phänomen der Überführung wurde bei der Elektrolyse von Mischungen geschmolzener Elektrolyte beobachtet. Einfache Molekularverhältnisse können in den geschmolzenen Elektrolyten nicht herrschen, weil die Konzentration der geschmolzenen Elektrolyte sehr groß ist. Die Messung der Oberflächenspannung zeigt, daß die Salze in glühendflüssigem Zustande zu den stark assoziierten Substanzen zu zählen sind. (Ztschr. f. physik. Ch. 70. II. ARRHENIUS-Festband 230—38. Februar 1910. [Februar 1909.] ZÜRICH.)

LEIMBACH.

**Pierre Weiss**, *Messung der Magnetisierungsintensität bei der Sättigung als Absolutwert*. Die Magnetisierungsintensität des weichen Eisens ist angegeben zu  $1700 \pm 40$ , 1688, 1720, während andere Forscher bei der Verwendung sehr starker Felder ein Wachsen bis 1850 beobachtet haben. Der Vf. beschreibt seine Methode eingehend: Ein besonders gut gewickeltes Solenoid liegt zwischen den Polen eines sehr starken Elektromagneten. Der Ausschlag an einem geeichten ballistischen Galvanometer wird beobachtet, wenn man ein sehr präzis gearbeitetes kleines Ellipsoid des zu untersuchenden Körpers in dem Solenoid verschiebt. Die rein physikalischen Einzelheiten der Eichung und der Arbeitsmethode entziehen sich der Wiedergabe.

Untersucht wird schwedisches *Eisen* (KOHLSWA  $d = 7,862$ ,  $0,09\%$  C,  $0,024\%$  P,  $0,04\%$  Si,  $0,06\%$  Mn,  $0,01\%$  S), Eisen von MERCK (in einer Stickstoffatmosphäre geschmolzen, frei von Mn, S u. Si) und KREUSLERSCHES Eisen (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 344; C. 1908. II. 20). Die Magnetisierungsintensität ( $J$ ) für die Volumeneinheit („Spezifischer Magnetismus“) ergibt sich für das schwedische Eisen bei  $19^\circ$  zu 1706. Für *Nickel* von MERCK (im Stickstoffstrom geschmolzen) ergibt sich  $J = 479$  bei  $18^\circ$ . Für ebenso behandeltes *Kobalt* erhält der Vf. je nach der Vorgeschichte des Stückes verschiedene Werte; die aber demselben Endwert für eine unendlich große Feldstärke zustreben.  $J$  ist 1412 bei  $17^\circ$ . Mit natürlichem Magnetit ergeben sich ebenfalls sehr schwankende Werte. Der Vf. stellt sich ein Magnetitellipsoid her, indem er reines  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in einem ellipsoidalen Iridiumtiegel schm. Nimmt man  $d$  zu 5,252 an, so folgt aus den Messungen des Vfs.  $J = 476,5$ . Bezüglich der theoretischen Folgerungen aus den Verss. (Änderung der spezifischen Magnetisierung mit der Feldstärke, Einfluß der Vorgeschichte etc.) sei auf das Original verwiesen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 29. 175—203. 15/2.)

W. A. ROTH-Greifswald.

**Ladislas Natanson**, *Beitrag zur Theorie der Dispersion in gasförmigen Körpern*. Die Diskussion der LORENTZ'schen Dispersionsformel für monoelektronige Gase:

$$\frac{\gamma^2 + 2}{\gamma^2 - 1} = \Delta \left( \frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$
 führte den Vf. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 316) zum Schlusse, daß das Prod. aus der in Gasmolekeln tätigen Valenzzahl ( $\nu$ ) u.

der Konstante  $\Delta$  obiger Dispersionsformel eine universelle Konstante,  $v \cdot \Delta = \text{Konst.} = 16$ , darstellt. Eine auffällige Ausnahme schien hiervon beim *Stickstoff* vorzuliegen. Werden aber der Berechnung die Ergebnisse der neuesten Experimentalunterss. von RENTSCHLER (*Astrophys. Journ.* 28. 345), CUTHBERTSON u. von JOHN KOCH (Dissert., Halle 1909) über die Dispersion des Lichtes in gasförmigen Stickstoff zugrunde gelegt, so ergibt sich auch für dieses Gas ein Mittelwert von  $v \cdot \Delta = 16,33$ . (*Anzeiger Akad. Wiss. Krakau* 1909. 907—15. 17/1. 1910. [13/12.\* 1909.] Krakau. Univ.) V. ZAWIDZKI.

Ladislas Natanson, *Über die Theorie der Extinktion in gasförmigen Körpern*. Ausgehend von der Elektronentheorie untersucht Vf. mathematisch die bereits von Lord RAYLEIGH vom anderen Gesichtspunkte behandelte Frage nach der *Lichtzerstreuung in gasförmigen Medien*. Die abgeleiteten mathematischen Ausdrücke werden dann zur Berechnung der von ABBOT u. FOWLES beobachteten Extinktionskoeffizienten des Sonnenlichtes in der Erdatmosphäre angewandt. — Weiter zeigt Vf., daß das RAYLEIGHsche Gesetz nur für enge Spektralgebiete seine Gültigkeit behält. — Zuletzt berechnet er die Werte der Dissipationskoeffizienten der Elektronen und kommt zum Schlusse, daß die LORENTZsche Theorie der Extinktion in Gasen der Erfahrung widerspricht. (*Anzeiger Akad. Wiss. Krakau* 1909. 915—41. 17/1. 1910. [13/12.\* 1909.] Krakau. Univ.) V. ZAWIDZKI.

Martin Knudsen, *Thermischer Molekulardruck der Gase in Röhren und porösen Körpern*. Die früher gegebene Formel (S. 718) wird einer weiteren Bestätigung unterworfen. Zu beiden Seiten eines Magnesiapfropfens wird eine Temperaturdifferenz von etwa 230° hergestellt und die Röhre mit Wasserstoff von etwa 0,3 mm Druck gefüllt. Als bald traten zu beiden Seiten des Pfropfens Druckänderungen ein, die nach längerer Zeit den Betrag von 0,08 mm erreichten. Dieser Wert steht mit der Theorie in guter Übereinstimmung. Die Gasströmung besitzt Ähnlichkeit mit der elektrischen Strömung unter dem Einfluß einer konstanten elektromotorischen Kraft. Veränderung des Druckes an den Seiten des Pfropfens ruft eine Änderung der Strömung hervor, die einer Selbstinduktion etc. entspricht. — In einem Nachtrag wird mitgeteilt, daß ein Teil der theoretischen Ergebnisse des Vf. bereits von REYNOLDS 1879 gefunden wurden. (*Ann. der Physik* [4] 31. 633—39. 1/3. 1910. [18/12. 1909.] Kopenhagen. Univ.) SACKUR.

William Edward Story, *Partialdrucke von flüssigen Gemischen*, von rein mathematischen Gesichtspunkten aus untersucht. Es zeigt sich, daß das RAOULTsche Gesetz eine unmittelbare Folge der DUHEM-MARGULESsehen Gleichung ist, wenn man nur konvergenter Reihen als bisher benutzt, und daß dann die MARGULESschen Formeln für die Partialdrucke eines binären Gemisches keine anderen Annahmen in sich schließen, als sie in der erwähnten Gleichung enthalten sind. Die Methode wird auf binäre und ternäre Gemische angewendet. (*Ztschr. f. physik. Ch.* 71. 129—51. 25/1. 1910. [3/8. 1909, bzw. 24/12. 1908.] Worcester.) LEIMBACH.

A. Byk, *Fortschritte der Photochemie (vom 1. Januar bis 1. November 1909)*. Zusammenfassender Bericht über neuere experimentelle und theoretische Unterss. (*Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie* 2. 11—19. 15/1.) BUGGE.

Wilder D. Bancroft, *Die photographische Platte I. Die Emulsion. I.* In dieser Abhandlung, die als Einleitung zu einer ganzen Serie von Abhandlungen gedacht ist, zitiert der Vf. die wertvollsten Arbeiten früherer Forscher über die

Herst. und Beschaffenheit von Emulsionen, und zwar größtenteils im Wortlaut der Originalabhandlung. (Journ. of Physical Chem. 14. 12—83. Jan. CORNELL-Univ.) SACKUR.

L. H. Friedburg, *Über einen Rat zur Messung der Durchsichtigkeit*. Zur einfachen Best. der Schwärzung einer photographischen Platte und ihrer Lichtdurchlässigkeit schlägt der Vf. das folgende Verf. vor. Die nicht ganz durchlässige Platte wird zwischen zwei parallel zu ihren optischen Achsen geschnittene Turmalinplatten gestellt. Dadurch wird der Winkel, um den die eine Platte zur Auslöschung des Lichtes gedreht werden muß, verringert, und zwar um so stärker, je undurchsichtiger die Platte ist. Man erhält also ein Winkelmaß für die D. des Silberniederschlags. Voraussetzung für dieses Verf. ist, daß die Platte die Ebene des polarisierten Lichtes selbst nicht dreht. Dies wurde für eine große Zahl von Platten bestätigt. (Journ. of Physical Chem. 14. 84—87. Jan. 1910. [Okt. 1909.] New York.) SACKUR.

J. Joly, *Gefärbte Ringe* (vgl. RUTHERFORD, S. 603). Der Vf. hat kürzlich in einem Mineral gefärbte Ringe beobachtet, die aus einem inneren, intensiv gefärbten Felde und einem äußeren, schwächer gefärbten Hof bestehen. Die Durchmesser des inneren und äußeren Ringes verhielten sich etwa wie 5 zu 8. Eine Erklärung der Erscheinung gelingt auf Grund der Annahme, daß die Färbung die Wrkg. einer  $\alpha$ -Strahlung ist. Der äußere, schwächere Ring entspricht dem Wirkungsbereich des Ra C, die innere, stärkere Färbung dem kleineren Wirkungsbereich von Ra selbst, der Emanation und dem Ra A. Die absoluten Dimensionen des gefärbten Hofes stimmen mit der Berechnung gut überein. (Philos. Magazine [6] 19. 327—30. Februar.) SACKUR.

V. F. Hess, *Die Fortschritte der Radioaktivität und Elektronik in der Zeit vom 15. Juni bis 31. Dezember 1909*. (Vgl. Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 1. 7; C. 1909. I. 1636.) Besprochen werden die letzten Arbeiten über Natur, Eigenschaften u. Wrkkg. von radioaktiven Strahlungen u. Röntgenstrahlen, ferner die wichtigeren Unterss. über spezielle Chemie u. Physik der radioaktiven Elemente, sowie über die Radioaktivität der Erde u. der Atmosphäre. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 2. 59—73. 15/2. Wien.) BUGGE.

H. v. Wartenberg, *Optische Konstanten einiger Elemente*. Der Vf. bestimmt das Reflexionsvermögen einiger Metalle, deren „schwarze Schmelztemperatur“ optisch gemessen war, um die wahren FF. berechnen zu können. Benutzt wird die VOIGT-DRUDESche Spiegelmethode, die den Brechungsindex  $n$ , den Absorptionskoeffizienten  $nk_2$  und das Reflexionsvermögen  $R$  aus den Hauptwinkeln der Reflexion linear-polarisierten Lichtes bestimmen läßt:

	$n$	$nk_2$	$R$ in %	Gelbes Licht $\lambda = 579\mu\mu$
Mn . . . . .	2,49	3,89	63,5	
Cr . . . . .	2,97	4,85	69,7	„
V . . . . .	3,03	3,51	57,5	„
Ta . . . . .	2,05	2,31	43,8	„
Nb . . . . .	1,80	2,11	41,3	„
Wo . . . . .	2,76	2,71	48,6	„
Pd . . . . .	1,62	3,41	65,0	„
Rh . . . . .	1,54	4,67	78,3	„
Ir . . . . .	2,13	4,87	74,6	„
Pt . . . . .	2,03	4,4	71,3	„
Pt, 10% Rh . . . . .	1,79	4,20	71,7	„
Si . . . . .	3,87	0,47	35,7	„
Graphit . . . . .	2,98	1,74	36,7	„

Der Brechungskoeffizient des Graphits liegt dem des Diamants (2,41) sehr nahe.

	$n$	$nk_2$	$R$ in %	Rotes Licht $\lambda = 660\mu\mu$
Ir . . . . .	2,40	5,05	74,1	
Rh . . . . .	1,81	5,31	79,7	„
Pt, 10% Rh . . . .	2,08	4,62	73,2	„

(Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 12. 105—20. 15/2. 1910. [17/12.\* 1909.] Berlin. Phys.-Chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

**H. v. Wartenberg**, *Über optische Temperaturmessung blanker Körper*. HOLBORN und HENNING haben eine Beziehung zwischen der wahren und der scheinbaren absoluten optischen Temperatur einer Substanz und ihren Absorptionsvermögen abgeleitet. Die Beziehung soll für höhere Temp. als bisher nachgeprüft werden. Zu dem Ende werden die „wahren Schmelztemperaturen“ einiger Substanzen in einem schwarzen Körper aus Wolfram neu gemessen und die Werte mit früheren Beobachtungen unter Benutzung der in der vorstehenden Arbeit angegebenen Reflexionsvermögen verglichen. Die Metalle befinden sich in einem kurzen, elektrisch geheizten Wolframrohr, das 2400—2500° verträgt. Der F. wird mit einem WANNERschen Pyrometer gemessen, das zwischenein mit Pt (F. 1745°) geeicht wird.

Gefunden wird für Iridium 2360°, für Rhodium 1970°, für Platinrhodium (Thermoelementmetall) 1830°, für Vanadin (97% ig. Metall) 1710°, für die Masse der Nernststifte 2550°; der F. von Molybdän liegt über 2550°. Die aus HOLBORN und HENNINGs Bestst. der schwarzen Schmelztemp. nach ihrer Formel berechneten wahren Temp. stimmen mit den gefundenen bei Pt, Ir, Rh u. Pd gut überein. Also dürfte die Formel auch für höhere Temp. gültig sein. So berechnet sich die wahre Schmelztemperatur des Wolframs (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3287; C. 1907. II. 884) zu 2900°. So stark reflektierende Metalle wie Ag und Au sind als Eichsubstanzen unbrauchbar, weil sie beim Glühen rau werden, und schon eine kleine Verminderung ihres Reflexionsvermögens die Zahlen stark verändert. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 12. 121—27. 15/2. 1910. [17/12. 1909.\*] Berlin. Phys. Chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

**W. de W. Abney**, *Über die Veränderung der Farben des Spektrums durch Vermischen mit weißem Licht*. Die Farben des Spektrums verändern sich, wenn weißes Licht auf sie fällt. Der Vf. beschreibt einen Apparat, der gestattet, die Farbenänderungen, die beim Mischen mit Weiß eintreten, quantitativ zu verfolgen. Zwei Spektren von gleicher Intensität werden nebeneinander auf eine weiße Oberfläche geworfen, die zu untersuchenden Teile des Spektrums durch Schlitz abgegrenzt und auf gleiche Nuance gebracht. Durch eine geeignete Vorrichtung kann auf einen der beiden Farbflecke weißes Licht geworfen und die dadurch erzeugte Farbdifferenz gemessen werden. Die Resultate werden tabellarisch mitgeteilt. Sie sind deshalb wichtig, weil sie viele bei Farbenbeschreibungen beobachtete Diskrepanzen aufklären. Es wird diskutiert, wie groß der Anteil ist, den die verschiedenen im Weiß enthaltenen Farben an den untersuchten Farbenänderungen nehmen. Im Anschluß daran werden Gleichungen aufgestellt, mit deren Hilfe die Farbenänderungen berechnet werden können. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 83. 120—27. 10/12. [25/11.\*] 1909.) BUGGE.

**A. Dufour**, *Lagedissymmetrie der magnetischen Komponenten bei Emissionsspektren*. Der Verfasser verteidigt seine Prioritätsansprüche gegenüber BECQUEREL (Seite 894). Er teilt ferner einige Versuchsergebnisse mit, die sich auf die Emissionsbande  $D'$  ( $\lambda = 6064,49$ ) im Spektrum des verflüchtigten  $\text{CaF}_2$  beziehen.

Aus dem beigegeführten Photogramm geht hervor, daß die Komponenten in bezug auf den ursprünglichen Rand eine Lagedissymmetrie aufweisen, und zwar ist die Symmetrielinie der Ränder der Komponenten verschoben nach Rot. Für die Schwingungen parallel zu den Kraftlinien besteht keine Dissymmetrie. (*Le Radium* 6. 366—67. Dez. [7/12.] 1909. Paris. École Normale Supérieure. Lab. de Phys.)  
BUGGE.

**S. Tokmatschew**, *Über das Kerrsche Phänomen in dem Magnetfelde und die Heusslerschen Legierungen*. Entsprechend den herrschenden theoretischen Ansichten soll jeder Körper, der die Polarisationssebene des durchgehenden Lichtes dreht, auch die Drehung der Polarisationssebene des von ihm reflektierten Lichtes aufweisen. Diese Regel wurde kürzlich durch die Experimentalunterss. von W. VOIGT (*Physikal. Ztschr.* 9. 782; C. 1909. I. 124) bestätigt. Um so befremdender erschien also die Angabe von INGERSOLL (*Philos. Magazine* [6] 11. 41; C. 1906. I. 430), daß die magnetischen Legierungen von HEUSSLER (Cu-, Mn-, Al-Legierungen) das KERRsche Phänomen nicht zeigen sollen. Dieser Umstand veranlaßte den Vf., das optische Verhalten jener Legierungen einer eingehenderen Unters. zu unterziehen, die ergeben hat, daß die HEUSSLERSche Legierung Nr. 32 (58,9 Cu + 26,5 Mn + 14,6 Al) zwar im weißen Lichte das KERRsche Phänomen nicht zeigen, dafür aber im violetten und ultravioletten. Für die Strahlen  $\lambda$  450  $\mu\mu$  hatte Vf. die Drehung der Polarisationssebene des reflektierten Lichtes gleich  $14'$  gefunden. (*Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Physikal. Teil.* 42. 15—30. 12/2. Petersburg. Univ.-Lab.)  
V. ZAWIDZKI.

**Edmond Bauer**, *Über die Strahlung und die Temperatur der Flammen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1756; C. 1909. II. 582.) KURLBAUM u. SCHULZE haben aus ihren Unterss. (*Verh. d. Dtsch. Phys. Ges.* 8. 239) gefolgert: 1. Man erhält für dieselbe Linie mit verschiedenen Salzen eines Metalles verschiedene Temp. 2. Für die verschiedenen untersuchten Spektrallinien sind die Temp. verschieden; die Temp. wächst mit abnehmender Wellenlänge. 3. Wenn man in die Flamme ein Gemisch von Salzen einführt, so steigt die Emissionstemp. einer bestimmten Linie in Ggw. eines Salzes, dessen Linien bei höherer Temp. sich umkehren. Der Vf. weist nach, daß diese Schlüsse nicht berechtigt sind. Als allgemein richtige Behauptung spricht er aus, daß alle Banden und Linien, die von der Bunsenflamme in ihrem mittleren Teil, zwischen dem inneren blauen Kegel u. der äußeren Oxydationszone, emittiert werden, dieselbe Emissionstemp. haben. Diese Temp. ist gleich der Flammentemp. in demselben Punkt. Die mitgeteilten Verss. beziehen sich auf Wellenlängen zwischen 25,5  $\mu$  (Reststrahlen aus Flußspat) und 0,4  $\mu$  (violette K-Linie). Die Strahlung der mittleren Flammengegend ist also rein thermisch.

Es gibt Metalle, wie z. B. *Kupfer*, welche die Flamme nur im äußeren Kegel färben. Der Vf. ist der Ansicht, daß diese Erscheinung nicht auf chemischer Lumineszenz beruht, sondern darauf zurückzuführen ist, daß das beobachtete *Spektrum* ein Oxydspektrum darstellt. (*Le Radium* 6. 360—62. Dez. [9/12.] 1909. Paris. École de Phys. et de Chim. Lab. de Phys.)  
BUGGE.

**Rudolf Ruer**, *Über die Volumenänderung und Wärmetönungen, welche auftreten, wenn die Bestandteile einer einheitlich verdampfenden Verbindung einzeln in den Gasraum übergeführt werden*. Vf. fand früher, indem er einmal vom Gesetz der konstanten Proportionen (vgl. *Ztschr. f. physik. Ch.* 64. 357; C. 1908. II. 1662), und ein anderes Mal vom Gesetz der Verbindungsgewichte ausging (vgl. S. 1), daß eine chemische Verbindung in thermodynamischer Hinsicht durch die Beziehung  $r_1/s_1 = r_2/s_2$  charakterisiert wird. Hierin bedeutet  $r_1$  die Wärme, welche dem System zuzuführen ist, um die Gewichtseinheit des einen Stoffes (Dissoziationsprod.) bei

konstantem Druck u. konstanter Temp. in den Dampfraum überzuführen,  $s_1$  die hierdurch bewirkte Volumenvergrößerung des Systems,  $r_2$  u.  $s_2$  die entsprechenden auf den anderen Stoff bezüglichen Größen. Setzt man, abgesehen von der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes u. der Gasgesetze voraus, daß sich stets Gleichgewicht einstellt, und daß die Dissoziation der Verb. so gut wie ausschließlich nach einer einzigen Gleichung stattfindet, u. nimmt man ferner an, daß die Volumenänderung der fl., bzw. festen Phase gegenüber der Gasphase zu vernachlässigen ist, so behalten die einfachen Volumenverhältnisse, welche bei der B. von Verb. in der Gasphase bestehen, ihre Gültigkeit auch dann, wenn die Verb. fest oder fl. ist. Ein analoges Gesetz gilt für die dabei freiwerdenden Wärmemengen. Die Überführung je eines Mols der beiden Dissoziationsprodd. aus der Fl. in den Gasraum erfordert unter gleichen Umständen die gleiche Wärmemenge (bei W.  $\frac{2}{3}$  der Bildungswärme eines Mol. fl. W. aus Knallgas bei der gleichen Temp.). Die hierbei stattfindende Volumenvermehrung ist für jedes der beiden Dissoziationsprodd. gleich (bei W.  $\frac{2}{3}$  des durch die Überführung von einem Mol. fl. W. in den Dampfraum veranlaßten. (Ztschr. f. physik. Ch. 70. II. ARRHENIUS-Festband 462—76. Februar. Göttingen. Inst. f. physik. Chem.) GROSCHUFF.

**Rudolf Ruer**, *Unabhängige Bestandteile und Verbindungen*. Im allgemeinen wird sich ein aus  $n$ -Elementen aufgebautes System (vom Vf. „Totalsystem“ genannt) wie ein  $n$ -Stoffsystem verhalten. In speziellen Fällen jedoch kann, wie die Erfahrung zeigt, in dem Totalsystem ein System auftreten, welches innerhalb eines Temperatur- u. Druckintervalles das Verhalten eines Systems ( $n - 1$ ) der Ordnung zeigt. Da es innerhalb dieses Temperatur- u. Druckintervalles für das betrachtete Gleichgewicht „unüberschreitbar“ (vgl. S. 1) ist, so bezeichnet Vf. dieses als „Grenzsystem“. Es teilt das Totalsystem in zwei Systeme  $n$ ter Ordnung, die vom Vf. „Partialsysteme“ genannt werden. Die Existenz solcher Grenzsysteme ist ein allgemeines Kriterium für Verb., und ist an die Erfüllung gewisser Bedingungsgleichungen zwischen Wärmetönungen, Volumenänderungen, Konzentrationen, thermodynamischen Potentialen und ihren Ableitungen nach den Konzentrationen (näheres siehe im Original) geknüpft. Die allgemeine Gleichgewichtslehre fordert weder, daß die Grundgesetze der Chemie (Gesetze der konstanten Proportionen und der Verbindungsgewichte) nur angenäherte Gültigkeit besitzen, noch bedarf sie zu ihrer Formulierung der Einführung neuer ihr an und für sich fremder Begriffe. Die für die Existenz eines Grenzsystems ( $n - 1$ )ter Ordnung in einem Totalsystem  $n$ ter Ordnung aufgestellten Bedingungen (die theoretische Unters. des Vfs. beschränkt sich auf zweiphasige Systeme) sind nur für  $n = 2$  auf nur eine Weise zu erfüllen. Man erhält in diesem Falle die Beziehung  $r_1/s_1 = r_2/s_2$ , welche für eine binäre, ohne Zers. sd. oder schm. oder sich umwandelnde Verb. dem Gesetze der konstanten Proportionen äquivalent ist (vgl. vorsteh. Ref.). Für  $n > 2$  lassen die aufgestellten Bedingungsgleichungen verschiedene Lsgg. zu; unter der Annahme, daß die Lsg. hier in derselben Weise bewirkt werden muß, wie bei dem aus zwei Elementen aufgebauten System, gelangt man zu der gleichen Beziehung und demgemäß zu dem Resultat, daß diese für eine reine binäre, ohne Zers. siedende oder schm. etc. Verb. geltende Beziehung auch bei Zutritt weiterer Elemente fortbesteht, wenn die Verb. sich diesen gegenüber als ganzes verhält. Oft treten in einem solchen Grenzsystem ( $n - 1$ )ter Ordnung Grenzsysteme noch niedriger, ( $n - 2$ )ter oder ( $n - 3$ )ter, Ordnung auf, d. d. die binäre Verb. tritt als ganzes mit den fremden Elementen zu einer ternären, quaternären etc. Verb. zusammen. Diese Tatsache kann weiter zur Herleitung des Gesetzes der Verbindungsgewichte (W. OSTWALD) dienen. (Ztschr. f. physik. Ch. 71. 337—54. 4/2. 1910. [22/9. 1909.] Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

**Julius Meyer**, *Über die Beziehungen einiger thermischen Größen zueinander. I.* Nimmt man in erster Annäherung an, daß die Differenz der spezifischen Wärmen zweier allotroper Modifikationen oder von fester und fl. Phase der absoluten Temp. proportional ist, so erhält man die schon von NERNST und TAMMANN abgeleitete Formel für die Umwandlungs- oder Schmelzwärme (1)  $Q = (c_1 - c_2) T$ . Durch Kombination mit der VAN'T HOFF'schen Gleichung für die molekulare Schmelzpunktniedrigung (2)  $k = \frac{RT^2}{Q}$  erhält man die überraschend einfache Beziehung  $\frac{RT}{k} = c - c_2$ , oder wenn man  $\frac{c_1 - c_2}{T}$ , das ja der Voraussetzung nach konstant sein soll,  $= a$  setzt,  $a = \frac{R}{k} = \frac{2}{k}$ . Diese Gleichung wird an einigen Beispielen, nämlich für Essigsäure u. Schwefel bestätigt. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 132—35. 15/2. [6/1.] Berlin.) SACKUR.

**A. Magnus**, *Über die Bestimmung der spezifischen Wärmen.* Der Vf. benutzt zur möglichst genauen Best. der spezifischen Wärmen fester Stoffe bei Zimmer- und höherer Temp. ein großes Wasser-Mischungs calorimeter, dessen Temperaturdifferenz gegen ein gleich großes Gefäß thermoelektrisch verfolgt wurde. Beide Gefäße waren gegen den Wärmeausgleich gegen die Umgebung nach Möglichkeit abgeschlossen, daher konnte die dem Beginn des Temperaturganges entsprechende Temp. mit großer Genauigkeit extrapoliert werden. Auf die Einzelheiten der sorgfältig ausgearbeiteten Apparatur kann im Referat nicht eingegangen werden. Die Verss. wurden mit folgenden festen Stoffen ausgeführt: *Bleichlorid, Silberchlorid, Bleijodid, Quecksilberchlorür, Silberjodid, Blei, weiches Glas, Aluminium, Silber und Kupfer*, und zwar teilweise bis zu Temperaturen von 600°. Die Abweichungen der einzelnen Verss. vom Mittelwert betragen stets nur wenige Zehntel Prozent und darunter. Eine theoretische Verwertung der gefundenen Resultate soll demnächst gegeben werden. (Ann. der Physik [4] 31. 597—608. 1/3. 1910. [16/12. 1909.] Berlin. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

**Richard Burian und Karl Drucker**, *Gefrierpunktmessungen an kleinen Flüssigkeitsmengen.* Dem Verf. von KINOSHITA zur Gefrierpunktmessung kleiner Flüssigkeitsmengen (Biochem. Ztschr. 12. 391) haften verschiedene Fehler an. Die Methodik von GUYE u. BOGDAN (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 15. 502; C. 1903. II. 66) gibt zu prinzipiellen Bedenken keinen Anlaß, doch ist dabei die Ablesungsgenauigkeit des Thermometers für manche Zwecke unzureichend. Vf. benutzen ein Thermometer, das eine Gradlänge von 2,7 cm besitzt; die Skala hat einen Umfang  $-5^\circ$  bis  $+1^\circ$  und ist in Fünfzigstelgrade geteilt; es gelingt leicht, auf 0,002—0,003° genau abzulesen. Die übrige Anordnung lehnt sich an die Arbeitsweise von BECKMANN u. an die von GUYE u. BOGDAN an. Es sind  $1\frac{1}{2}$  ccm Fl. zur Ausführung der Messung eben noch hinreichend. Es ist sehr genau darauf zu achten, daß die Temp. des Kältegemisches höchstens  $2^\circ$  unter dem Gefrierpunkt der Versuchslsg. liegen soll; bei richtig gewählter Badetemp. stimmen die Ergebnisse mit dem von Vf. angegebenen App. mit dem großen App. von BECKMANN auf  $\pm 0,005$  überein. (Zentralblatt f. Physiol. 23. 772—77. 22/1. [4/1.] Neapel und Leipzig.) RONA.

**Christian Johannes Hansen**, *Über Temperatur- und Druckbestimmung bei Vakuumdestillationen.* Der Vf. wendet sich gegen die Erwiderung von C. v. RECHENBERG (S. 786) und bespricht die Ansicht, die er sich über die Entstehung der von v. RECHENBERG zum Gegenstand seiner Theorien gemachten Temperaturabnahmen

an im hohen Vakuum erzeugten Dampfsäulen auf Grund neuer, später zu veröffentlichender Verss. gemacht hat. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 81. 282—88. 22/2. Chem. Lab. d. Univ. Leipzig.) BLOCH.

**G. Bredig und Fritz Sommer**, *Anorganische Fermente. V. Die Schardingersche Reaktion und ähnliche enzymartige Katalyscn.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 6. 283; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 798; C. 1907. II. 1826; 1904. I. 983 und frühere Arbeiten.) In keimfreier, ungekochter Milch hat SCHARDINGER ein Enzym aufgefunden, das bei ca. 70° die Reduktion von Methylenblaulösungen durch Formaldehyd enorm beschleunigt. Jedenfalls wird das Methylenblau zu Leukobase reduziert. Nach den Unterss. der Vff. üben die „anorganischen Fermente“, nämlich die kolloiden Metallsgg., eine in vieler Beziehung gleiche Wrkg. auf das SCHARDINGERSCHE Reagens aus wie das Enzym. Außer der Reduktion von Methylenblau mit Formaldehyd in Ggw. anorganischer Fermente wird auch die Reduktion von Methylenblau mit Ameisensäure durch Metallkatalyse untersucht.

Die *Methylenblau-Formaldehydreaktion* bei 70° wird durch die elektrisch hergestellten kolloiden *Sole des Platins* und *Iridiums* stark, durch die *Sole des Palladiums* und *Goldes* schwach katalysiert. Auch bei 95° zeigen Pd und Au erhebliche Wrkgg., *Silbersol* aber wirkt nur unbedeutend. Bei Alkalizusatz steigt die katalytische Wrkg. bei allen Metallen sehr stark. Für den Einfluß des Pt-Sols wurde genau, wie das für das Milchferment bereits bekannt war, gefunden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt, wenn das Verhältnis zwischen Formaldehyd und „anorganischem Ferment“ zu groß gewählt wird. Wie das Milchferment durch freie Blausäure und Sublimat vergiftet werden kann, so kann auch das „anorganische Ferment“ Pt bei der SCHARDINGERSCHEN Rk. durch *Blausäure*, *Sublimat*, *Jod*, *Schwefelwasserstoff*, *Chlorkalium* in seiner Wrkg. gelähmt werden. Besonders interessant ist der beschleunigende Einfluß von *Natriumacetat* und *Natriumformiat*, der besonders bei dem letzteren Salze für die Pt-Katalyse außerordentlich groß ist, während er bei Milch nur gering ist. Das Endprod. der Oxydation des Formaldehyds bei der SCHARDINGERSCHEN Rk. in Milch ist noch nicht gefunden worden. Bei Ersatz der Milch aber durch Pt-Sol und Zusatz von Natriumformiat wurde hauptsächlich Kohlensäure gebildet, die sehr wahrscheinlich aus der Oxydation des Aldehyds durch das Methylenblau stammt.

Die *Methylenblau-Ameisensäurereaktion*, d. h. die Reduktion des Methylenblauen durch Ameisensäure statt durch Formaldehyd, gelingt nicht mit Milchenzym, wohl aber mit Pt-Katalysator schon bei 25°. In Anbetracht der lähmenden Wrkg. des Cl-Ions wurde zu den Verss. das schwefelsaure Salz des Methylenblauen benutzt. Auch hier darf die relative Konzentration des Pt-Katalysators nicht zu klein sein wenn die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration der Substrate Ameisensäure und Methylenblau steigen soll. Die katalytische Wrkg. des Pt ist unterhalb eines Schwellenwertes seiner Konzentration sehr klein, steigt aber dann rapid bei Überschreitung desselben. Die vorherige Inkubation des Pt mit dem Methylenblau wirkt lähmend auf die Katalyse, nicht aber die Inkubation mit Ameisensäure. Zusatz von Alkaliformiat beschleunigt, Zusatz von H<sup>+</sup>-Ion verlangsamt die Rk. Pro 10° Temperaturerhöhung verdoppelt sich innerhalb 15—35° bei nur kurzer Vorwärmung die Pt-katalytische Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Methylenblau und Ameisensäure. Vorheriges Kochen aber setzt die Wirksamkeit des Pt-Sols erheblich herab. Spuren von *Chlorsilber*, *Chlorion* ( $\frac{1}{1100}$ -n.), *Jod* ( $\frac{1}{1100000}$ -n.), *Cyanalkalium* ( $\frac{1}{1000000}$ -n.), *Sublimat* ( $\frac{1}{350000}$ -n.), *Schwefelwasserstoff* ( $\frac{1}{1100000}$ -n.) zeigen auch für diese Pt-Katalyse erheblich giftige Wrkgg. Auch Pd-, Ir- und Au-Sole wirken ebenso katalysierend und werden ebenso durch „Gifte“ gelähmt. (Ztschr. f. physik.

## Anorganische Chemie.

Alfred Coehn und Hans Becker, *Zur Photochemie der Schwefelsäure*. Von den beiden für die *Bildung von Schwefeltrioxyd im Lichte* in Betracht kommenden Wegen:



wurde der zweite für die Unters. im homogenen System gewählt. Vorversuche führten zu folgenden Forderungen für die Anordnung der quantitativen Verss.: die zu durchstrahlenden Gefäßwände müssen aus Quarz bestehen. Die allein wirksamen Wellen, unterhalb  $265\mu\mu$  werden von Uviolglas nicht mehr erheblich durchgelassen. Der Beleuchtungsraum soll im Innern der Lampe liegen, damit eine möglichst große Fläche bestrahlt werden kann, und ein möglichst homogenes Lichtfeld entsteht. Die Temp. soll im Bestrahlungsraum kein Gefälle besitzen; es ist also zwischen Lampenraum und Reaktionsraum eine Schicht strömenden W. von bestimmter Temperatur anzubringen. Diesen Forderungen genügt ein besonders konstruierter App., dessen Beschreibung im Original eingesehen werden muß.

Es wurde gefunden, daß ein photochemisches Gleichgewicht  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$  existiert, welches von dem Dunkelgleichgewicht derselben Rk. erheblich abweicht. Verss. in strömendem und in ruhendem Gase hatten das übereinstimmende Ergebnis, daß die maximale Ausbeute in keinem Falle 65%  $\text{SO}_3$  überstieg. In zugeschmolzenen Quarzröhren war diese Ausbeute bei einer Versuchstemp. von  $160^\circ$  nach einer Stunde bereits erreicht und nach 6 Stunden noch unverändert. Umgekehrt wurden  $\text{SO}_3$  im ultravioletten Licht zu 35% in  $\text{SO}_2$  u.  $\text{O}_2$  zersetzt. Als Gleichgewichtskonstante ergibt sich im Mittel  $K \cdot 10^3 = 2,9$ . Die Unabhängigkeit des Lichtgleichgewichts von der Temp. wurde bis zu  $800^\circ$  festgestellt, wo im Dunkelgleichgewicht nur noch ca. 30%  $\text{SO}_3$  vorhanden sind. Auch der Einfluß der Lichtstärke auf das Gleichgewicht wurde untersucht. Der zeitliche Verlauf der Lichtreaktion  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$  wurde bei verschiedenen Temperaturen verfolgt und aus den erhaltenen Daten der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Wert 1,2 abgeleitet, in guter Übereinstimmung mit den bisher über Temperaturkoeffizienten an photochemischen Rkk. gemachten Erfahrungen. Nach einer allgemeinen Diskussion über die Möglichkeit photochemischer Gleichgewichte und ihrer Beziehung zu gewöhnlichen Gleichgewichten werden schließlich noch die Grundbedingungen für die Möglichkeit eines technischen Photoschwefelsäureverf. untersucht. (Ztschr. f. physik. Ch. 70. II. ARRIENIUS-Festband. 88—115. Febr. 1910. [März 1909.] Göttingen. Inst. f. physikal. Chem.) LEIMBACH.

M. Bazlen und A. Bernthsen, *Zur Kenntnis der Natriumhydrosulfite*. (Antwort an Herrn Orlow.) Der von ORLOW in seinem Buche über Formaldehyd (Leipzig, Barth, 1909) besprochene Stand unserer Kenntnisse über die *hydroschweflige Säure*, Hydrosulfite und Formaldehyd-(etc.)sulfoxylate entspricht nicht den Tatsachen, und die seinen hypothetischen und theoretischen Betrachtungen über die Konstitution dieser Körper zugrunde gelegten Tatsachen entsprechen nicht der Wirklichkeit. Irrtümlich ist, daß sich in jeder Lsg. von hydroschwefligsaurem Natrium saure u. neutrale Prodd. finden, und die sauren ca.  $\frac{2}{3}$ , die neutralen etwa  $\frac{1}{3}$  der Gesamtmenge betragen sollen. Bei seinen analytischen Verss. hat er der Veränderlichkeit des Hydrosulfits in wss. Lsg. und an der Luft nicht Rechnung getragen und mit

schon zersetzten Hydrosulfitlsgg. gearbeitet. Von der Existenz eines sauren Natriumhydrosulfits kann keine Rede sein. Die früher gegebene Gleichung der Best. von Hydrosulfit mittels Jod:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 6\text{J} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHSO}_4 + 6\text{HJ}$  ist durchaus zutreffend. Auch die früher (vgl. REINKING, DEHNEL u. LABHARDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1069; C. 1905. I. 990) angegebene Reaktionsgleichung über die Best. des Natriumformaldehydsulfoxylats (Rongalits) mittels Jodlsg. ist entgegen ORLOW in jeder Beziehung richtig. Endlich wird noch der Irrtum ORLOWS in der Nomenklatur bezüglich der Ausdrücke Hydrosulfit und Sulfoxylsäure gekennzeichnet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 501—4. 26/2. [4/2.] Lab. d. Badischen Anilin- u. Soda-fabrik Ludwigshafen.)

BLOCH.

D. Vitali, *Über das Verhalten der Chlorate, Perchlorate, Jodate, Perjodate und Bromate gegen reduzierende Substanzen.* Vf. bestätigt zunächst die Angaben VENTRORIS, daß  $\text{KClO}_3$  bei Ggw. von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch Al reduziert wird, das Perchlorat dagegen nicht. Weiterhin teilt er noch folgendes mit: 1. Chlorate werden von vielen Reduktionsmitteln, die Vf. anwendete, reduziert, die Perchlorate entweder gar nicht oder in beschränkterem Maße. 2. Jodate und Perjodate verhalten sich Reduktionsmitteln gegenüber gleich. Sie werden von den meisten Stoffen, die angewendet wurden, reduziert. 3. Bromate werden auch von den gleichen von Vf. benutzten Mitteln reduziert. — Die verwendeten Reduktionsmittel sind:  $\text{H}_2\text{S}$ , Schwefelammonium, Hydrazinsulfat, Ferroammoniumsulfat,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HNO}_2$ , gepulvertes Zn, Zu bei Ggw. einmal von KOH, das andere Mal von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_2$ , Oxalsäure, verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 + 1), bei Ggw. von Al, sehr verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Fe, Ameisensäure. (Giorn. Farm. Chim. 59. 18—19. Jan. 1910. [Sept. 1909.]) HEIDUSCHKA.

E. G. Hill, *Die elektrische Leitfähigkeit und die Dichte von Lösungen von Fluorwasserstoff.* Zur Darst. von wasserfreier Fluorwasserstoffsäure erhitzte der Vf. saures Kaliumfluorid, das 14 Stdn. lang bei  $100^\circ$  und dann 5—6 Tage lang im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet worden war. Die so erhaltene S. wurde nochmals destilliert. Die Stärke der HF-Lsgg. wurde durch Titration mit KOH (Phenolphthalein als Indicator) bestimmt. Die Leitfähigkeitsbest. wurden nach der KOHLRAUSCHSchen Telefonmethode in einer Paraffinzelle ausgeführt. Die DD. der HF-Lsgg. konnten für 14 Konzentrationen durch Wägen eines mit Paraffin überzogenen Pb-Zylinders in Luft, W., ( $0^\circ$ ) und HF-Säurelsg. ermittelt werden; durch Interpolierung ergaben sich die Werte der DD. für alle Konzentrationen von 0—100%. Folgende Tabellen geben auszugsweise die Resultate wieder.

I. Bei  $0^\circ$ :

% HF	Spez. Leitfähigkeit	Spez. Gew.	Mol.-Leitfähigkeit	$\alpha$
0,484	0,005 51	1,005	22,61	0,0695
1,504	0,015 92	1,009	20,95	0,0644
4,80	0,048 36	1,017	19,78	0,0608
7,75	0,079 36	1,035	19,77	0,0608
15,58	0,160 13	1,065	18,96	0,0583
28,48	0,289 43	1,110	18,30	0,0563
38,50	0,390 98	1,145	17,73	0,0545
47,52	0,488 13	1,182	17,38	0,0534
55,09	0,579 18	1,217	17,27	0,0531
65,19	0,650 18	1,255	15,88	0,0488
78,05	0,673 92	1,260	13,70	0,0421
90,20	0,332 47	1,185	6,22	0,0191
95,84	0,151 32	1,065	2,96	0,0091
100,05	0,026 99	1,0005	0,537	0,0016

II. Temp.-Koeffizient  $\zeta_0 = \frac{1}{x_0} \left( \frac{dx}{dt} \right)_0$ ; bei 18°:

% HF	Spez. Leitfähigkeit	Spez. Gew.	Mol.-Leitfähigkeit	$\alpha$
0,0037	0,000 25	—	131,83	0,3621
0,0302	0,000 80	—	52,73	0,1448
0,242	0,003 63	—	29,91	0,0821
1,504	0,019 81	1,005	26,21	0,0720
7,75	0,096 28	1,028	24,17	0,0664
29,83	0,341 14	1,103	20,73	0,0569

Für Konzentrationen von weniger als 7,7% wird der Temp.-Koeffizient praktisch konstant. Die Kurve für die molekulare Leitfähigkeit zeigt zwei Knickpunkte bei ca. 91% und zwischen 51 u. 55% HF. Die erste Konzentration entspricht einem bestimmten Hydrat, 9HF·(H<sub>2</sub>O), doch reicht offenbar dieser Umstand nicht dazu aus, die große Zunahme der Leitfähigkeit, die diesem Punkt entspricht, zu erklären. Im zweiten Falle scheint das Hydrat HF·H<sub>2</sub>O (HF = 52,6%) vorzuliegen. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **83**. 130—48. 10/12. [25/11.\*] 1909.) RUGGE.

Karol Adwentowski, *Über das Verhalten des Stickoxyds bei niederen Temperaturen*. Auf Grund der Tatsache, daß die Dampfdruckkurve des Stickoxyds etwas steiler als bei anderen Gasen verläuft u. dazu die Dampfdruckkurve des Methans scheidet, hatte OLSZEWSKI (C. r. d. l'Acad. des sciences **100**. 940; C. **85**. 379) seinerzeit auf die Möglichkeit einer teilweisen Polymerisation dieses Gases bei niederen Temperaturen geschlossen. Zur Prüfung dieser Vermutung hatte Vf. das thermische Verhalten des Stickoxyds einer erneuerten Unters. unterworfen. Zu dem Zwecke versuchte er dieses Gas in möglichst reinen Zustände zu bekommen, was wegen seiner leichten Oxydierbarkeit und Reduzierbarkeit keine leichte Aufgabe bildet. Dargestellt wurde Stickoxyd nach der WINKLERSCHEN Methode (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 1408; C. **1901**. II. 4), durch Einw. von 50%ig. Schwefelsäure auf salpetrig-saures Kalium und Kaliumjodid. Eine größere Menge (12 l) dieses noch stark verunreinigten Gases wurde darauf durch Abkühlen auf -148° zum allmählichen Erstarren gebracht, wodurch die flüchtigeren Beimengungen (hauptsächlich Stickstoff) entfernt wurden. Darauf wurde es einer wiederholten fraktionierten Dest. unterworfen, bis es nur noch minimale Spuren von Stickstoffdioxid (unter 0,24%) enthielt, deren vollständige Entfernung nicht gelang. Das auf solche Weise gereinigte Gas erstarrte zu einer schneeweißen M., die aber meistens dunkelblau gefärbt war. Geschmolzen stellte es eine ausgeprägt hellblaue Fl. dar. Diese blaue Färbung muß Spuren von Stickstofftrioxyd zugeschrieben werden, das sich bei niederen Temp. aus NO<sub>2</sub> u. NO nach der Gleichung: NO<sub>2</sub> + NO  $\rightleftharpoons$  N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bildet.

Mit diesem möglichst reinen Stickoxyd hatte Vf. folgende Messungen ausgeführt: Zunächst bestimmte er seinen Ausdehnungskoeffizienten (bei Atmosphärendruck) in dem Temperaturintervall -148° bis 0° zu  $\alpha_v = 0,003704$  (größter Wert 0,003721, kleinster 0,003694). Die D. des Gases erwies sich bis zu -148° ebenso groß wie bei gewöhnlicher Temp., was gegen die Annahme einer merklichen Polymerisation spricht. — Weiterhin bestimmte Vf. die Dampfdrucke des Stickoxyds bis zu seiner kritischen Temperatur und erhielt für dieselben folgende Werte (auszugsweise):

Temperatur: -174,4° -170,7° -167,7° -164,5° -161,0° -160,6° -157,8° -155,6°  
 Druck in mm: 23 42 65 107 158 168 353 441

Temperatur: -152,6° -150,3° -150,2° -128,2° -124,0° -122,2° -120,3° -116,9°  
 Druck in mm: 598 721 760 6802 8132 9424 10716 12615

Temperatur:  $-114,4^{\circ}$   $-111,4^{\circ}$   $-107,8^{\circ}$   $-101,2^{\circ}$   $-99,5^{\circ}$   $-96,3^{\circ}$   $-94,1^{\circ}$   $-92,9^{\circ}$   
 Druck in mm: 14512 17708 23560 34047 37010 42253 46895 49095

Der F. des Stickoxyds liegt bei  $-160,6^{\circ}$  und dem Druck von 168 mm, der  $K_{p,760}$  bei  $-150,2^{\circ}$  und der kritische Punkt bei  $-92,9^{\circ}$  und dem Druck von 49095 mm. Die Dampfdruckkurve des Stickoxyds steigt anfangs ganz langsam, dann aber, etwa von  $-109^{\circ}$  ab, sehr steil und schneidet die Dampfdruckkurve des Methans bei etwa  $-117^{\circ}$  (nach OLSZEWSKI bei ca.  $-131^{\circ}$ ). Es ist also bei niederen Tempp. eine Polymerisation des Stickoxyds wahrscheinlich. Unter Atmosphärendruck ist dieser polymerisierte Körper vollständig dissoziiert und bildet sich erst bei höheren Drucken. Auch die D. des fl. Stickoxyds bei seinem Kp., die etwa 1,269 beträgt und diejenige des fl. Sauerstoffs (D. 1,1187) stark übertrifft, spricht ganz unzweideutig für obige Annahme. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 742—67. 20/12. [8/11.\*] 1909. Krakau. I. Chem. Lab. d. Univ.) v. ZAWIDZKI.

Clive Cuthbertson und Maude Cuthbertson, *Über die Refraktion und Dispersion des Neons.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A 81. 440; C. 1909. I. 501.) Die Vff. bestimmten mit einer großen Menge sorgfältig gereinigten Neons (300 ccm) den Brechungsindex dieses Gases. Das Gewicht eines Liter Ne war 0,9005 g ( $0^{\circ}$ , 760 mm). Der Brechungsindex wurde aus 11 wenig voneinander abweichenden Bestst. für die grüne Hg-Linie ( $\lambda = 5461$ ) zu 1,000 067 16 gefunden. Ferner wurde die Dispersion für die drei Linien  $\lambda = 6438$  (Cd, rot), 5461 (Hg, grün) und 4800 (Cd, blau) bestimmt; die für  $(\mu-1) 10^6$  erhaltenen Werte sind: 134,02, 134,30, 134,63. Aus diesen Zahlen wurden die Werte von  $b$ , in CAUCHYS Formel, berechnet. Die Refraktion wird, unter Zuhilfenahme des Wertes  $b = 2,38$ , durch folgende Formel ausgedrückt:  $\mu-1 = 0,000 1332 \left(1 + \frac{2,38}{\lambda^2}\right)$ . (Proc. Royal Soc. London Serie A 83. 149—51. 7/1. 1910. [25/11. 1909.]) BUGGE.

Clive Cuthbertson und Maude Cuthbertson, *Über die Refraktion und Dispersion von Luft, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff und ihre Beziehungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Bestst. wurden mit JAMINS Refraktometer ausgeführt; die früher benutzte Methode wurde etwas abgeändert (z. B. neue Form des Kompensators). Verwendet wurden die vier monochromatischen Wellenlängen:  $\lambda = 6563$ , 5790, 5461 und 4861. — Luft (über  $P_2O_5$  getrocknet). Brechungsindex für die grüne Hg-Linie: 1,000 2936. Für  $(\mu-1) 10^6$  wurden folgende Werte erhalten: 291,92 ( $\lambda \cdot 10^8 = 6563$ ), 292,98 ( $\lambda \cdot 10^8 = 5790$ ), 293,60 ( $\lambda \cdot 10^8 = 5461$ ), 295,11 ( $\lambda \cdot 10^8 = 4861$ ). Die für  $b$  (CAUCHYS Formel) berechneten Werte stimmen für die verschiedenen Teile des Spektrums nicht genau überein, sondern nehmen beständig von Rot nach Violett zu. CAUCHYS Formel ist also nicht geeignet, die Dispersion auszudrücken. Vorzuziehen ist die Formel  $\mu-1 = C/(n_0^2 - n^2)$ , worin  $n_0$  und  $n$  die Frequenzen der freien Schwingung des Atoms und des einfallenden Lichts sind. Sauerstoff (elektrolytisch dargestellt, ozonfrei und getrocknet):  $\mu-1 = 0,000 2717$  (grüne Hg-Linie);  $(\mu-1) \cdot 10^6 = 269,75$  ( $\lambda \cdot 10^8 = 6563$ ); 270,99 ( $\lambda \cdot 10^8 = 5790$ ); 273,45 ( $\lambda \cdot 10^8 = 4861$ ). Für  $b$  gilt das bei der Luft erwähnte. Die Dispersion wird ausgedrückt durch die Formel:  $\mu-1 = \frac{3,397 \times 10^{27}}{12 804 \times 10^{27} - n^2}$  (für  $O_2$ ). Stickstoff (aus  $KNO_3$  durch Erhitzen mit  $NH_4Cl$ ):  $\mu-1 = 0,000 299 77$  (grüne Hg-Linie);  $(\mu-1) \cdot 10^6 = 298,16$  ( $\lambda \cdot 10^8 = 6563$ ); 301,21 ( $\lambda \cdot 10^8 = 4861$ ). Für die Dispersion wird Zunahme von  $b$  zwischen Rot und Violett beobachtet;  $\mu-1 = \frac{5,0345 \times 10^{27}}{17 095 \times 10^{27} - n^2}$  (für  $N_2$ ). Ein Vergleich der Refraktion der Luft mit der Summe der Refraktionen ihrer Bestand-

teile zeigt, daß die Genauigkeit der Bestst. ziemlich zufriedenstellend ist. *Wasserstoff* (elektrolytisch dargestellt u. durch Absorption durch Palladium gereinigt): für  $\lambda = 5460,7$  ist  $\mu - 1 = 0,000\ 139\ 71$ ; die für  $(\mu - 1)10^6$  gefundenen Werte sind 138,66 ( $\lambda \cdot 10^8 = 6563$ ); 139,33 ( $\lambda \cdot 10^8 = 5790$ ); 140,64 ( $\lambda \cdot 10^8 = 4861$ ).  $b$  nimmt von Rot nach Violett zu. Die Dispersion wird ausgedrückt durch die Formel:  $\mu - 1 = \frac{1,692 \times 10^{27}}{13\ 409 \times 10^{27} - n^2}$  (für  $H_2$ ).

Der Refraktionsindex des *Phosphors* nimmt, unter Zugrundelegung der oben mitgeteilten Formel berechnet, den Wert:  $\frac{7,61 \times 10^{27}}{6534 \times 10^{27} - n^2}$  an; für *Schwefel* ergibt sich analog:

$$\frac{4,808 \times 10^{27}}{4600 \times 10^{27} - n^2} \text{ für } \textit{Quecksilber}: \frac{7,82 \times 10^{27}}{4360 \times 10^{27} - n^2} \text{ bis } \frac{8,37 \times 10^{27}}{4740 \times 10^{27} - n^2}$$

Die Zahl der „Dispersionselektronen“ (nach DRUDE Elektronentheorie) im H, O, N, S und P beträgt beziehungsweise 1, 2, 3, 3 :  $4\frac{1}{2}$ . (Proc. Royal Soc. London Serie A 83. 151—71. 7/1. 1910. [25/11.\* 1909.] London. Univ.-Coll.) BUDGE.

Constantin Zakrzewski, *Über die optischen Eigenschaften der Metalle*. Ausgehend von den Annahmen die H. A. LORENTZ (Archives néerland sc. exact. et nat. [2] 10. 336; C. 1905. II. 1071) über die Verteilung der Geschwindigkeiten von Elektronen, die sich unter dem Einflusse eines äußeren elektrischen Feldes bewegen, gemacht hat, versucht Vf., die optischen Konstanten der Metalle zu berechnen, u. kommt dabei zu Gleichungen, die mit denjenigen von DRUDE (Physikal. Ztschr. 2. 160) vollkommen übereinstimmen. Es wird nur der Gültigkeitsbereich jener Gleichungen genauer präzisiert. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 734 bis 741. 20/12. [8/11.\*] 1909. Krakau. Univ.) v. ZAWIDZKI.

S. Shemtschushny und F. Rambach, *Schmelzen der Alkalichloride*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 65. 403—28. 8/2. — C. 1910. I. 411.) v. ZAWIDZKI.

Theodore William Richards und Grinell Jones, *Die Kompressibilitäten der Chloride, Bromide und Jodide von Natrium, Kalium, Silber und Thallium* wurden an reinstem Material bei Drucken von 100—500 Megabaren (cm-g-sek. Atmosphären) ermittelt (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 158; C. 1909. I. 1447) u. systematisch mit der Flüchtigkeit, der Oberflächenspannung, dem Binnendruck und der Bildungswärme der Salze, wie auch der Kompressibilität der Elemente und der Zusammenziehung, die bei der B. der Salze aus ihren Elementen eintritt, in Beziehung gesetzt.

So gibt z. B. die nachfolgende Tabelle die Atomkompressibilitäten von sieben Elementen u. die molekularen Kompressibilitäten ihrer einfachsten Verbb. zwischen 100 und 500 Megabaren, mit 1000000 multipliziert, wieder:

	Element	Chlor	Brom	Jod
Kalium . . . . .	1430	188	271	459
Natrium . . . . .	365	111	170	282
Thallium . . . . .	35,6	160	192	313
Silber . . . . .	8,6	57	75	163

Da zeigt sich zunächst, daß die molekulare Kompressibilität eines jeden der Salze niedriger ist, als die Summe der Atomkompressibilitäten der Elemente, aus denen es besteht. Das erklärt sich leicht mit einer Zunahme des Binnendruckes, da die Rk. zwischen den Elementen ja gerade von der Entw. neuer, früher latenter

Affinitäten beherrscht ist. Daß die K-Salze am meisten, die Ag-Salze am wenigsten kompressibel sind, und die Na- u. Th-Salze zwischen ihnen liegen, könnte auf den Gedanken führen, daß hier eine einfache Abhängigkeit der Kompressibilität der Salze von der der Elemente vorliegt. Nun sind aber die Thalliumsalze und die Na-Salze fast gleich kompressibel, während Thallium selbst nur  $\frac{1}{10}$  so kompressibel ist als Na. Das weist daraufhin, daß die Kompressibilität der Salze noch von anderen Faktoren bestimmt sein muß, u. es liegt nahe, auch hier an die chemische Affinität und die Kohäsion zu denken. Thalliumchlorid muß weniger Kohäsionsaffinität besitzen als die anderen Chloride, und das wird bestätigt durch den niedrigen Kp. des Thalliumchlorids. Anderes muß im Original nachgelesen werden.

Jedenfalls stützen die neuen Thatsachen die Hypothese, wonach die Volumina von Fl. und festen Stoffen im wesentlichen von den in ihnen herrschenden chemischen und Kohäsionsaffinitäten abhängen, und liefern neue Beweise für die Bedeutung der Änderung des Atomvolumens. (Ztschr. f. physik. Ch. 71. 152—78. 25/1. 1910. [9/11. 1909.])

LEIMBACH.

**Ettore Selvatici**, *Über die Einwirkung einiger Ammoniumsalze auf die Carbonate der alkalischen Erden.* Bei vorsichtigem Erhitzen von *Bariumcarbonat* mit *Ammoniumchlorid* oder -nitrat entweicht *Ammoniumcarbonat*, während *Bariumchlorid*, bezw. -nitrat zurückbleiben; ebenso verhält sich *Strontiumcarbonat*. Für  $\text{CaCO}_3$  sind diese Umsetzungen schon bekannt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 27. 669—70. Januar. Pontelagoscuro.)

FRANZ.

**Edward de Mille Campbell**, *Über den Einfluß der Brenntemperatur auf das Wasseraufnahmevermögen des Magnesiumoxyds.* Vf. versuchte festzustellen, welches Verhältnis besteht zwischen der Temp., bei welcher MgO aus Magnesit gebrannt wird, und dem Wasseraufnahmevermögen, das dieses MgO bei gewöhnlicher Temp. zeigt. Aus seinen Verss. hat sich ergeben, daß unter den von ihm eingehaltenen Versuchsbedingungen Magnesit bei 500° in 1 Stde. noch nicht völlig dissoziiert ist, sondern, daß der Zerfall erst bei 600° vollständig ist — im Gegensatz zum  $\text{CaCO}_3$ , bei dem das noch nicht der Fall ist. Die Wasseraufnahme ist bei dem bei 600, 700 u. 800° gebrannten MgO praktisch vollendet in drei Tagen.  $\text{CaCO}_3$  dissoziiert zwischen 800 u. 900°, hierbei verbinden sich basische Oxyde u. solche mit Säurecharakter, so daß Silicate und Aluminate zustande kommen; die so gebildeten Silicate und Aluminate nehmen mehr W. auf, als die basischen Oxyde es für sich allein tun würden. Zwischen 1000 u. 1100° tritt eine Änderung in der Konstitution des MgO ein, die in merkbarer Abnahme des Wasseraufnahmevermögens zum Ausdruck kommt; diese Änderung wird mit Steigerung der Brenntemp. bis auf 1450°, also nahezu diejenige Temp., bei welcher Portlandzement gebrannt wird, noch beträchtlicher, so daß das MgO nach 18-monatiger Einw. von W. erst 61,4% des zur vollständigen Hydratation erforderlichen W. aufgenommen hat. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 665—668. September. [1/7.] 1909. Ann Arbor. University of Michigan. Chem. Lab.)

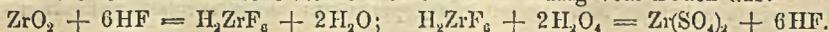
HELLE.

**Ludwig Weiss**, *Untersuchungen über natürliches Zirkondioxyd (teilweise gemeinsam mit Richard Lehmann).* In der Natur findet sich das Silicat Zirkon isomorph mit den Dioxyden Rutil u. Zinnstein, während das den letzteren chemisch analoge Zirkondioxyd als *Baddeleyit* monosymmetrisch krystallisiert. Ein brasilianisches Vork. der Zirkonerde, die „*Zirkon-Favas*“ krystallisiert dagegen wahrscheinlich quadratisch und dürfte mikrokrystallinisch isomorph mit Rutil und Zinnstein sein. Die Zirkonerde bildet dort zum Teil ein fast reines, radialfaseriges u. konzentrisch schaliges Mineral mit Glaskopfstruktur, hauptsächlich mikrokrystalli-

nische, mit Zirkonsilicat vermengte und deshalb spezifisch verschieden schwere Aggregate. Zum Teil von J. REITINGER, zum Teil vom Vf. ausgeführte Analysen von Zirkon-Favas verschiedener D. und Färbung ergaben 81,64—93,18%  $ZrO_2$ , 1,10—5,01%  $Fe_2O_3$ , 0,70—3,04%  $Al_2O_3$ , 0,51—0,70%  $TiO_2$ , 1,94—15,35%  $SiO_2$ , 0,47—0,72%  $H_2O$ . Mit einem weiteren brasilianischen Vork. von Zirkonoxyd hat Vf. AufschlieBungsverss. in größerem Maßstabe ausgeführt, die bisher zu diesem Zwecke verwendeten Methoden nachgeprüft und neue ausgearbeitet; große Quantitäten wurden durch systematische Fraktionierung auf reines Material verarbeitet und die dabei gewonnenen Präparate eingehend spektroskopisch geprüft. Dabei wurde zugleich die Einheitlichkeit der Zirkoniums nachgewiesen.

Rohmaterial und Reinigung desselben. Das Zirkonerdemineral bildet hell- bis dunkelbraune Stücke, D. 4,4—5,3, Härte bis ca. 7, das Handelprod. ein Pulver von braunem Strich, D. 4,9. Ungleichmäßig eingesprengtes Eisenoxyd macht die Stücke stellenweise viel weicher. Eine in kleinen Mengen vorkommende Varietät, die „Zirkonoxydglasköpfe“, ist auf derbes Zirkonoxyd aufgewachsen, sonst den Favas sehr ähnlich. — Die Verunreinigungen des derben Materials, nämlich  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  und  $SiO_2$ , sind an die Zirkonerde nur zum geringeren Teil chemisch gebunden; durch 1-stdg. Kochen mit konz. HCl gelingt es leicht, aus dem Handelsprod. (88,09%  $ZrO_2$ , 7,39%  $SiO_2$ , 0,74%  $TiO_2$ , 3,78%  $Fe_2O_3$ ) fast die Hälfte der Verunreinigungen zu entfernen; der Rückstand ist ein hellgraues Pulver. Die Kieselsäure ist zu ca.  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$  als Zirkonsilicat gebunden, während der Rest sich in SS. l. Ähnliche Resultate wie mit sd. HCl erhält man durch Anrühren des Pulvers mit konz.  $H_2SO_4$ , langsames Erhitzen bis zur beginnenden Verflüchtigung der S., Zusatz von W. nach dem Abkühlen, Filtrieren u. Glühen des Rückstandes zur Zerstörung von gebildetem Zirkonsulfat. Anwendung von 2 Tln.  $H_2SO_4$  und 1 Tl. W. ist nicht von Vorteil. — Wesentlich reineres Zirkonoxyd erhält man, wenn man 100 Tle. Zirkonerdepulver mit 120 Tln. wasserfreiem  $Na_2SO_4$ , 35 Tln. Kohlepulver und  $\frac{1}{3}$  des Gesamtgewichts Kochsalz im Windofen stark erhitzt und die abgekühlte, gepulverte M. mehrere Stunden mit W. kocht. Das NaCl dient lediglich als Flußmittel; das Fe geht in FeS,  $TiO_2$  in Natriumtitanat,  $Al_2O_3$  in Aluminat und  $SiO_2$  in Alkalisilicat über. Nach dem Abfiltrieren der gelösten Salze übergießt man den Rückstand mit HCl oder  $H_2SO_4$ , wobei Fe und ein Teil des nicht aufgeschlossenen  $Al_2O_3$  und  $TiO_2$  in Lsg. gehen; es hinterbleibt eine durch Kohleteilchen dunkel gefärbte, nach dem Glühen fast weiße M., aus der man event. den Rest des Fe durch mehrmaliges Auskochen mit verd. S. fast ganz entfernen kann.

Zur Gewinnung noch reinerer Zirkonerde ist das Material aufzuschließen; zweckmäßig entfernt man vorher die Hauptmenge der Verunreinigungen nach einer der obigen Methoden. Es wurden folgende Verff. ausprobiert: 1. Man erwärmt die Zirkonerde 1— $1\frac{1}{2}$  Stdn. mäßig mit der berechneten Menge Flußspat u.  $H_2SO_4$ , wodurch sich Si vollständig, Ti zum Teil verflüchtigt, übergießt die poröse M. mit wenig k. W., wobei fast alles Fe, Al u. Ti u. nur wenig Zr in Lsg. gehen, kocht den Rückstand mit viel W., fällt die h. Lsg., die fast alles Zr und nur wenig Fe, Ti u. Al enthält, mit  $K_2CO_3$  und filtriert heiß von den Hydraten des Fe, Ti u. Al; beim Konzentrieren u. Abkühlen des Filtrats kristallisiert Kaliumzirkonfluorid, das durch Decken mit konz. HCl zu reinigen ist. — 2. Sehr empfehlenswert ist die Aufschließung durch Schmelzen mit KHF<sub>2</sub> nach MARIIGNAC. Reines  $ZrO_2$  wird von schm. KHF<sub>2</sub> viel langsamer zers. und gel. als die rohe brasilianische Zirkonerde. — 3. Man bringt in ein weites, innen verbleites Eisenrohr mit Boden Flußspat und Zirkonpulver, hierauf ein Gemenge von Zirkonerde und konz.  $H_2SO_4$  und erhitzt die fest verschlossene Röhre mehrere Stdn. mäßig vom Boden aus:



Die 2. Gleichung wird erst bei höherer Temp. vollständig verwirklicht. Man kann bei dieser Anordnung mit einer geringen Menge  $\text{CaF}_2$  verhältnismäßig große Mengen von Zirkonerde aufschließen. — Von den bekannten Aufschließungsverf. für Zirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) ist nur die Schmelzung mit  $\text{KHF}_2$  wirklich brauchbar. Soll sich bei der Aufschließung kein Si und Ti verflüchtigen, so arbeitet man zweckmäßig mit  $\text{NaHSO}_4$ , das die rohe Zirkonerde ebenso gut aufschließt wie  $\text{KHSO}_4$ , und die B. des swl. Kaliumzirkonsulfats vermeiden läßt.

Analyse der brasilianischen Zirkonerde. Durch Alkalicarbonat läßt sich die Zirkonerde selbst bei 2-maliger Wiederholung des Schmelzprozesses nicht aufschließen. Man schm. das feinst gepulverte und gebeutelte Material sehr lange mit einem 4—5-fachen Überschuß an  $\text{NaHSO}_4$ , und gibt von Zeit zu Zeit noch etwas Bisulfat zu; rein weiße Farbe des beim Lösen der tiefgelben Schmelze in W. verbleibenden geringen Rückstandes (Kieselsäure) ist ein Kennzeichen der völligen Aufschließung. Durch  $\text{H}_2\text{S}$  fällt man dann gel. Pt aus und entfernt die  $\text{SiO}_2$  durch 3-maliges Eindampfen und Erhitzen auf  $110^\circ$ ; die  $\text{SiO}_2$  enthält etwas Zirkonoxyd, das man durch Abrauchen mit HF isoliert, mit wenig  $\text{NaHSO}_4$  aufschließt und zum Filtrat von der  $\text{SiO}_2$  gibt. Man neutralisiert die Lsg. der Metalle nahezu mit  $\text{NH}_3$ , gibt einen Überschuß von Ammoniumoxalat u. -tartrat zu u. fällt, zweckmäßig durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in die ammoniakalische Lsg., das Fe als  $\text{FeS}$ , wobei etwas Tonerde mechanisch mitgerissen wird. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand bis zum Weißwerden gegläht, wieder mit  $\text{NaHSO}_4$  aufgeschlossen, die Lsg. der Schmelze mit verd. Perhydrol versetzt und durch Eintropfen von  $\text{NaOH}$  Zirkonhydroxyd gefällt, während Titan als Pertitanat in Lsg. bleibt. — Der Zirkonoxydgehalt der untersuchten Proben ist 80,54% (bei einem roten, zerreiblichen Material) bis 95,46% (Zirkonglaskopf). Der Eisengehalt fällt, wenn die Farbe des Minerals heller wird; damit geht Hand in Hand ein geringer Abfall des Tonerde-, Kieselsäure- und Wassergehalts, während der Zirkonoxydgehalt entsprechend ansteigt. Die Zirkonglasköpfe haben ungefähr die Zus. der Zirkonfavas, enthalten aber weniger W.; wahrscheinlich sind sie die Muttersubstanz der Favas.

Verarbeitung von rohem Zirkonoxyd. 2 kg des Minerals wurden fein gepulvert, durch Schmelzen mit der 5—6-fachen Menge  $\text{NaHSO}_4$  aufgeschlossen, die Schmelze mit W. ausgelaugt und der Rückstand noch wiederholt gemahlen u. mit Bisulfat, bezw. Soda aufgeschlossen. Die grüne Lsg. der Schmelze wird mit Soda versetzt, bis ein bleibender Nd entsteht, dieser mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wieder gel., die Lsg. vom abgeschiedenen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  abgesaugt und dann durch Zusatz von Oxalsäure, Soda und  $\text{NH}_3$  fraktioniert gefällt. Die fast völlige Fällung der Zirkonerde ist durch Anwendung einer unzureichenden Menge Oxalsäure erreichbar, so daß sich kein Doppelsalz von Zirkonoxalat mit Ammoniumoxalat lösen kann. Die letzte  $\text{NH}_3$ -Fällung war reines  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Die Fraktionierung mit Oxalsäure und  $\text{NH}_3$  wurde öfters wiederholt; doch läßt sich dadurch nur die Hauptmenge des Fe vom Zr trennen, da bei einem Gehalt von ca.  $1-1\frac{1}{2}\%$  Eisenoxyd ein Gleichgewichtszustand eintritt. Die weitere Befreiung von Fe erfolgt durch Überführen in Kaliumzirkonsulfat  $\rightarrow$  Hydroxyd (mit konz.  $\text{KOH}$ )  $\rightarrow$  basisches Zirkonchlorid (Lösen des Hydroxyds in h. konz.  $\text{HCl}$  u. Kochen der verd. Lsg.), Abrauchen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Zusatz von Ammoniumoxalat, Elektrolyse, Zusatz von Ammoniumtartrat u.  $\text{NH}_3$ , Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$ . Schließlich wurden die von Fe gänzlich befreiten Lsgg. eingedampft und zur Zerstörung der Oxal- und Weinsäure vor dem Gebläse heftig gegläht. Bezüglich der Einzelheiten der Fraktionierung muß auf das Original verwiesen werden.

Die erste Oxalsäurefällung enthält die seltenen Erden des Minerals. Die spektroskopische Unters. derselben (durch G. EBERHARD) ergab alle Linien des Cers,

Lanthans und Nodyms, die starken und stärksten des Praseodyms, Samariums, die allerstärksten des Europiums, Gadoliniums und Yttriums, einige der stärksten des Dysprosiums, Neoholmiums und Erbiums, die 3 stärksten des Ytterbiums.

Die Unters. der Zirkonoxydfractionen auf Reinheit erfolgte durch Feststellung der D. und des Bogenspektrums. Die Oxyde wurden mit 20 Amp. Gleichstrom verdampft und die mit einem Gitterspektrographen erzeugten Emissionsspektren 4 Min. lang auf photographische Films einwirken gelassen. Genaue Durchmessung der Spektren durch EBERHARD ergab zunächst, daß eine Zerlegung des Zr bestimmt nicht vorliegt. Verteilung der Verunreinigungen auf die Fractionen siehe das Original. — Die Literaturangaben über die D. schwanken bei  $ZrO_2$  zwischen 4,3 und 5,85, bei  $ZrSiO_4$  zwischen 4,02 und 4,863. Die D. der vom Vf. erhaltenen Zirkonoxydfractionen liegt zwischen 5,3476 und 5,9693 und zeigt auch bei spektroskopisch schon sehr reinen Materialien große Differenzen; anscheinend sind Grad der Erhitzung und Darstellungsweise von ausschlaggebendem Einfluß. Geglühtes  $ZrO_2$  hydrolysiert sich nicht mit W. — Zur weiteren Reinigung löst man das Zirkonoxyd durch mehrmaliges Abrauchen mit HF; dann folgt Überführung in Sulfat durch Abrauchen mit  $H_2SO_4$ , Füllen mit  $NH_3$  in der Kälte, Lösen des gewaschenen Nd. in  $HNO_3$ , Fällung als  $K_2ZrF_6$ , zweimalige Umkrystallisation, Abrauchen mit konz.  $H_2SO_4$  und Wiederholung des ganzen Prozesses. Da die Doppelfluoride des Niobs und Titans schwerer l. sind als das Zirkonsalz, enthalten bei fraktionierter Krystallisation die ersten Anschüsse Ti angereichert. Die letzten Krystallisationen wurden in Oxyd übergeführt. Die spektroskopische Unters. ergab Abnahme des Titan- und Vanadinegehalts; Niob fehlte in der letzten Fraction. — Bei einem erneuten Reinigungsprozeß wurde Fällung mit Oxalsäure und Überführung des Oxalats in Hydroxyd 4-mal wiederholt, das Hydroxyd schließlich in wenig  $H_2SO_4$  gel. und in die stark verd. sd. Lsg. Essigsäure bis zur Trübung getropfelt; nach dem Filtrieren wurde die Fällung mit Essigsäure im Filtrat noch 5-mal wiederholt. Schließlich wurde alles Zr mit  $NH_3$  gefällt und in Oxyd übergeführt.

Geschmolzenes Zirkonoxyd. Der F. des Zirkondioxyds liegt seinem Kp. nahe. Mit einem Blaugas-Sauerstoffgebläse gelang es, rohes Zirkonoxyd vollkommen zu schmelzen, während reines Oxyd auf diese Art nur wenig angeschmolzen werden konnte. Elektrische Widerstandsheizung in Kohlenröhren ergab stark gefrittete, durch Hohlräume oder Carbid getrennte Zirkonoxydstäbchen. Reines geschmolzenes Zirkondioxyd wurde schließlich dadurch erhalten, daß durch starkes Pressen in Stahlformen erhaltene und mit der Bunsenflamme und dem Knallgasgebläse vorgeglühte dünne Stifte nacheinander auf den 4 Längsseiten der Wrkg. eines elektromagnetischen Gebläses ausgesetzt wurden. Das Schmelzprod. aus rohem Oxyd ist völlig grau und den natürlichen Glasköpfen auffallend ähnlich; das reine Material ist weiß mit mattem Fettglanz und emailleartigem Aussehen. — Das geschmolzene  $ZrO_2$  ist gegen große Temperaturdifferenzen (Werfen glühender Stücke in k. W.) ebenso resistent wie geschmolzenes  $SiO_2$ . Das geschmolzene rohe Oxyd hat D.<sup>14</sup> 4,955 (ungeschmolzenes D.<sup>17,5</sup> 4,9695), das reine D.<sup>15</sup> 5,75 (ungeschmolzenes D.<sup>19,5</sup> 5,4824). Der kubische Ausdehnungskoeffizient des geschmolzenen rohen Oxyds (in Glycerin bestimmt) beträgt 0,09355, der des reinen 0,0251; daraus folgt für das reine der lineare Ausdehnungskoeffizient zu  $\alpha = 0,084$ , ein Wert, der dem von LE CHATELIER für geschmolzenen Quarz zu 0,07 ermittelten sehr nahe kommt.

Schließlich wurde noch eine Reihe von Verss. über die Verwendbarkeit des Zirkonoxyds ausgeführt. Seine große Widerstandsfähigkeit gegen Hitze u. chemische Einflüsse machen es zur Herst. von Tiegel- und Ofenmaterialien sehr geeignet. Tiegel aus 9 Gewichtsteilen  $ZrO_2$  und 1 Tl. MgO sind ungemein widerstandsfähig gegen plötzliche Temperaturänderungen und lassen sich ohne Gefahr

des Zerspringens vom Knallgasgebläse weg in k. W. werfen. Chemischen Einflüssen widerstehen sie sehr gut; schm. Alkalien oder Bisulfat l. Zirkon oder Magnesia nur in unbedeutenden Mengen heraus. Die Herst. von Gefäßen aus reiner Zirkonerde oder Gemischen mit Ton macht noch Schwierigkeiten. Zirkonoxyd ist ein vorzügliches Isoliermaterial für Öfen, in denen die höchsten erreichbaren Temp. erzielt werden; ferner eignet es sich in Mischung mit Graphit zur Herst. elektrischer Heizmassen. — Aus Zirkonoxyd, Alkalien und  $\text{SiO}_2$  lassen sich Gläser erschmelzen, also ohne Anwendung von Kalk; ferner sind Gläser herstellbar, die an Stelle der  $\text{SiO}_2$  lediglich  $\text{ZrO}_2$  enthalten. — Reines  $\text{ZrO}_2$  wird durch Al nach GOLDSCHMIDT nicht reduziert, dagegen erhält man durch Zumischung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  leicht regulinisches Metall, z. B. solches mit 52,34% Zr und 48,39% Fe. (Ztschr. f. anorg. Ch. 65. 178—227. 23/12. [15/11.] 1909. München. Anorg. Lab. d. Techn. Hochschule.)  
HÖHN.

Ludwig Weiss und Eugen Neumann, *Darstellung und Untersuchung regulinischen Zirkoniums*. Die schwere Reduzierbarkeit der Zirkonverbb. und die starke Oxydationsfähigkeit des pulverförmigen Metalles erschweren die Abscheidung desselben in sauerstofffreiem Zustande ganz außerordentlich. Aus diesem Grunde, sowie wegen des sehr hochliegenden F. ist es bis jetzt noch nicht gelungen, reines Zirkoniummetall in geschm. Zustand darzustellen. Die Vff. erreichten dieses Ziel dadurch, daß sie zunächst nach einer Modifikation des BEZELIUSschen Verf. durch Reduktion von Kaliumzirkonfluorid ein weniger reines, nicht geschm. Metall darstellten u. dieses auf elektrischem Wege bis zum F. erhitzen, wobei sich zugleich die verunreinigenden Bestandteile verflüchtigten. Die Erhitzung erfolgte in speziell konstruierten, elektrischen Öfen; zur Abhaltung des O dient an besten eine Atmosphäre von stark verd. H, der außerdem den Vorteil bietet, daß er die Elektrizität sehr gut leitet, so daß man mit niedrigen Spannungen auskommen kann. — Vers. mit der aus  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  und Al entstehenden Zirkonaluminiumverb. lieferten weniger gute Erfolge, da es nur sehr schwierig gelingt, das Al vollständig wegzudestillieren.

Ausgangsprod. für die *Darst. des Kaliumzirkonfluorids* war brasilianische Zirkonerde mit 88,09%  $\text{ZrO}_2$ , 7,39%  $\text{SiO}_2$ , 0,74%  $\text{TiO}_2$  u. 3,78%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . (Vgl. vorsteh. Ref.) Man erhitzt in einer Platinschale 1 Tl. Zirkonerde mit 3 Tl.  $\text{KHF}_2$ , 10—15 Min. auf dem Gebläse, bis alles geschm. ist, kocht den erkalteten, pulverisierten Salzkuchen mit W., dem etwas reine HF zugesetzt ist, filtriert die sd. Fl. u. wäscht mit sd. W. nach. Aus dem durch Eis-Kochsalz abgekühlten Filtrat kristallisiert das Kaliumzirkonfluorid in wasserfreien, mkr., rhombischen Krystallen (aus verdünnter Lsg. erhält man das Salz in 5—10 mm langen Prismen). Die letzten Krystallisationen sind titanhaltig u. führen außerdem sämtliches im Rohmaterial enthaltenes Fe mit sich. — Zur *Reduktion des Kaliumzirkonfluorids* bringt man in 4 cm weite, 7 cm hohe, auf der einen Seite abgeschlossene Eisenzylinder schichtenweise Scheiben von ungeschmolzenem Na u. äquivalente Mengen  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ , schließlich eine dicke Schicht von gut entwässertem KCl, und verdichtet das Ganze stark unter einer Presse. Durch Erhitzen des Zylinderbodens mit einer Bunsenflamme leitet man die Rk. ein, die sich dann, ohne daß Temperatursteigerung nötig ist, von Schicht zu Schicht fortpflanzt. Zur Abhaltung der Luft dient ein durch einen durchbohrten Deckel zugeleiteter Wasserstoffstrom. Nach Aufhören der Rk. erhitzt man zur möglichsten Entfernung von überschüssigem Na einige Zeit auf dem Gebläse und wirft den Zylinder nach dem Erkalten in W., wobei das noch vorhandene Na lebhaft Rk. verursacht. Das Zirkon setzt sich langsam als schwarzes Pulver ab, läßt sich leicht durch Schlämmen von den Verunreinigungen trennen, wird zur Entfernung von unzers.  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  u. event. entstandenem  $\text{Zr(OH)}_4$  mit verd. HCl auf 40—50° erwärmt

u. schließlich mit A. u. Ä. gewaschen. Die Ausbeute ist nahezu theoretisch, ca. 15 g aus 60 g  $K_2ZrF_6$  u. 20–22 g Na.

Das schwarze Metallpulver entzündet sich an der Luft schon bei gelindem Erwärmen u. verglimmt unter starker Lichtentw. zu einem schneeweißen Oxyd. Von konz. HCl und konz.  $HNO_3$  wird es sehr schwer angegriffen, etwas leichter von konz.  $H_2SO_4$ ; das beste Lösungsmittel ist HF, worin es sich ohne Wärmezufuhr völlig löst. Läßt man das Pulver längere Zeit mit HCl stehen, filtriert u. wäscht mit W., so nimmt die Waschfl. eine dunkle Farbe an, die im auffallenden Lichte braundurchscheinend, im durchfallenden grau u. undurchsichtig erscheint. Die D. des Pulvers ist 4,7. Das Metall ist stark durch Oxyd verunreinigt (Zirkongehalt 93,21–93,77% Zr); durch nochmaliges Erhitzen mit Na wurde ein etwas dunkleres, aber noch nicht völlig reduziertes Prod. erhalten (95,54–95,69% Zr). Der Sauerstoffgehalt des Metalls ist auf Zers. durch W. oder NaOH beim Auslaugen der Schmelze zurückzuführen. Das Zirkonpulver wird schon weniger angegriffen, wenn man die Auslaugung in einem sehr großen Gefäß mit W. unter ständigem Rühren vornimmt, so daß örtliche Erhitzungen nicht so leicht auftreten können. Vollkommen wird die B. von Zirkonhydroxyd vermieden, wenn man zum Auslaugen der Schmelze absol. A. verwendet und erst nach gänzlicher Wegnahme des freien Na mit W. und verd. HCl wäscht. Der Zirkongehalt ist dann 97,77 bis 98,03%.

Aus dem fein zerriebenen Metall wurden in Stahlformen 12,8 cm lange, 0,5 cm dicke u. 1 cm breite Stifte unter einem Druck von 60 t pro qcm gepreßt, die den Strom sehr gut leiteten, aber im elektrischen Vakuumofen in dem Moment zerrissen, als zwischen den beiden Stiften ein Flammenbogen erzeugt wurde; ein geringer Teil des Metalls wurde dabei in kleinen, geschm. Kügelchen erhalten. Auch Versuche, die Stifte vorher zu fritten, in der Weise, daß ein Stift in einem kleineren Vakuumofen zwischen 2 kurze Zirkonelektroden eingespannt wurde u. nach Durchgang des Stromes allmählich zum Glühen gebracht werden sollte, schlugen fehl. Die Vff. gingen daher zunächst zu Verss. über, aus durch Reduktion von  $K_2ZrF_6$  mit Al erhaltenem *Zirkonaluminium* („krystallisiertem Zirkonium“) bei den hohen Temp. des Vakuumofens das Al zu verdampfen.

Zur Darst. des „krystallisierten Zirkoniums“ schm. man  $K_2ZrF_6$  im Windofen, gibt nach u. nach 1,5 Tl. Aluminiumbarren zu, erhitzt nach 10–15 Min., deckt die geschm. M. mit einer Schicht KCl ab u. läßt erkalten. Der am Boden befindliche Regulus läßt sich leicht von der Schlacke trennen; seine Oberfläche zeigt dicht aneinandergedrängte Metallblättchen. Man entfernt das beigemengte Al mittels NaOH, digeriert noch mit verd. HCl und wäscht mit h. W., A. u. Ä. Das so gereinigte Zirkonaluminium stellt sehr dünne Blättchen dar, die in Farbe, Glanz und Brüchigkeit an Antimon erinnern u. das Licht stark reflektieren. Beim Erhitzen an der Luft ist es sehr widerstandsfähig; dabei treten schöne Anlaufarben auf (messinggelb, tombakbraun, mitunter grünlich, schließlich tiefblau), aber selbst auf gutwirkendem Gebläse läßt sich eine Oxydation nicht erzielen. Auch gegen chemische Einflüsse ist das Zirkonaluminium sehr widerstandsfähig. Sd. Alkalien sind ohne Einw.,  $H_2SO_4$  u.  $HNO_3$  wirken in der Kälte nicht ein, h. u. konz. greifen es langsamer an; Königswasser wirkt in der Kälte sehr langsam, in der Wärme ziemlich rasch ein. Konz. oder verd. HF löst die Blättchen schon in der Kälte rasch. Die D. wurde zu 3,88, 3,93 u. 3,94 gefunden. — Zur Analyse benutzt man nach DAVIS (C. 89. I. 454) den Umstand, daß Zr aus neutraler oder schwach saurer Lsg. durch Natriumjodat vollständig gefällt wird, während Al in Lsg. bleibt. Man führt eine Probe des fein pulverisierten Materiales durch anhaltendes Glühen auf dem Gebläse in  $ZrO_2$ , bzw.  $Al_2O_3$ , über, bringt durch Schmelzen mit Natriumbisulfat in Lsg., versetzt die Lsg. mit  $Na_2CO_3$ , bis ein bleibender Nd. ent-

steht, den man mit wenig  $\text{HCl}$  wieder löst, gibt überschüss.  $\text{NaJO}_3$  zu, erhitzt ca.  $\frac{1}{4}$  Stde. und filtriert nach dem Absitzen des  $\text{Nd}$ ., den man in  $\text{HCl}$  löst und mit  $\text{NH}_3$  füllt. Die Analysen führen ungefähr auf die Formel:  $\text{Zr}_2\text{Al}_3$  —  $\text{Zr}_3\text{Al}_4$  (vgl. WEDEKIND, Ztschr. f. angew. Ch. 22. 725; C. 1909. I. 1607). Die Methode von BAILEY (Journ. Chem. Soc. London 1886. 149) liefert sehr schlechte Resultate. — Aus dem feinpulverisierten Zirkonaluminium wurden Stifte geformt, die den Strom gut leiteten und sich leicht fallen ließen; sie wurden im Vakuumofen unter Zuströmen von  $\text{H}$  dem Flammenbogen ausgesetzt, wobei die Elektrodenenden bei 40 bis 45 Amp. u. 20—25 Volt schmolzen u. nach einiger Zeit geschmolzenes Metall abtropfte. Die Tropfen sind tombakähnlich, kompakt u. enthalten 91,19%  $\text{Zr}$  und 8,42—8,54%  $\text{Al}$ . Durch wiederholtes oder andauerndes Schmelzen läßt sich aus Zirkonaluminium ganz aluminiumfreies Zirkonmetall darstellen, doch gelang dies nur mit ganz kleinen Mengen.

Die weiteren Schmelzversuche wurden wieder mit pulverförmigem Zirkoniummetall angestellt. Es zeigte sich, daß die nach obigem Verf. hergestellten Stifte zum Fritten verwendbar werden, wenn man sie zuvor in einem Strom von sorgfältig gereinigtem  $\text{H}$  2 Stdn. auf die in einem Verbrennungsofen erreichbare Temp. erhitzt. Der  $\text{H}$  muß völlig frei von  $\text{O}$  sein, denn schon die geringste Menge dieses Gases führt Oxydation der Stifte herbei. — Die Konstruktion des zur Darst. von geschm. Zirkonium dienenden *elektrischen Vakuumofens* geht aus Fig. 38 hervor. Der Ofen besteht aus einem doppelwandigen zylindrischen Gefäß aus Kupferblech mit beiderseits aufgesetzten Kugeln, deren abgestumpfte Spitzen zum Einführen von Elektroden eingerichtet sind. Zwischen den Wänden fließt Kühlwasser; ebenso sind die Elektrodenhalter durch  $\text{W}$ . kühlbar. Man evakuiert den Apparat, läßt  $\text{H}$  zuströmen, evakuiert dann wieder unter Zuströmen von  $\text{H}$ , bis im Inneren des App. ein Druck von 10—11 mm erreicht ist, und erzeugt dann zwischen den Stiften einen Lichtbogen. Der obere Stift (+-Pol) schmilzt, während der untere höchstens zur Rotglut kommt. Unter Einhaltung eines Elektrodenabstandes von 2—3 mm schm. das Metall unter starker Lichtentw. Tropfen um Tropfen auf die untere Elektrode ab, Stalagmiten bildend, die mitunter bei einem Durchmesser von 3—4 mm eine Länge von 2—3 cm erreichen. Aufgewandte Stromstärke 60—70 Amp. bei 20—25 Volt. Arbeitet man bei gewöhnlichem Druck im Wasserstoffstrom, so ist der Lichtbogen sehr unruhig und reißt öfters ab; das Metall schmilzt zwar, wird aber in kleine Kügelchen zersprengt. — Schmelzverss. in einem sauerstoffreichen Stickstoffstrom bei gewöhnlichem Druck verliefen sehr träge; das Metall tropft sehr langsam ab und bildet dünne, 1—2 cm hohe Stalagmiten. Stromstärke 60—80 Amp. bei 25 Volt. Das Metall hat eine dunklere Oberfläche als das im Wasserstoffstrom gewonnene und weist Hohlräume auf. Die Analyse ergab 99,76 bis 100,42%  $\text{Zr}$ . Schmelzverss. im Stickstoffvakuum ergaben dieselben Resultate. Bei allen Verss. tritt, hauptsächlich an den Elektroden, ein grauer Beschlag von Zirkondioxyd auf. — Bei Verss. im Ammoniakstrom wurde das Metall in unregelmäßigen Stücken erhalten, die mit einer grauen bis dunklen, leicht abfeilbaren

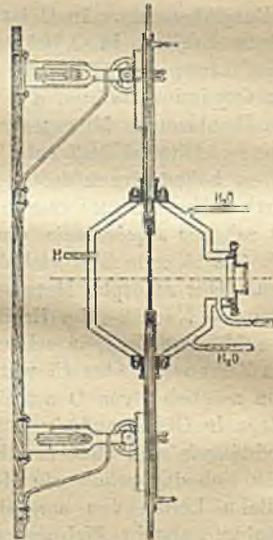


Fig. 38.

Schicht überzogen waren. Die Stromstärke betrug über 120 Amp. bei 10—12 Volt. Gefunden 99,69—99,81% Zr.

Physikalische Eigenschaften des geschmolzenen Zirkoniums. Größere Stücke zeigen messing- bis tombakfarbene Anlauffarben, beim Erhitzen im Thermostaten werden sie mitunter auch blau. Die Bruchfläche ist weiß, ähnlich wie Gußeisen, lebhaft metallglänzend, in der Laboratoriumsluft beständig. Die Härte liegt zwischen 7 u. 8; die große Härte des von MOISSAN erhaltenen Metalles ist auf Carbidgehalt zurückzuführen. Das Metall ist sehr spröde und läßt sich im Diamantmörser durch leichten Schlag unter blitzartigem Aufleuchten zertrümmern.  $D_{18} = 6,40$  (die  $D$  eines ungeschmolzenen Metalles von BIERMANN-Hannover war 5,17); daraus ergibt sich das Atomvolumen zu 14,2. Die spez. Wärme wurde im Mittel aus 4 Bestst. zu 0,0804 gefunden; daraus berechnet sich die Atomwärme des regulinischen Zirkons zu 7,3164, ein Wert, wie er in gleicher Höhe noch bei keinem anderen Element festgestellt wurde. Das regulinische Zr folgt also wie das ihm nahe verwandte Si dem DULONG-PETITSchen Gesetz höchst ungenau.

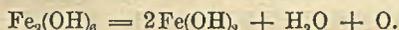
Chemische Eigenschaften. Zirkonium in kompakten Stücken muß vor dem Gebläse stark erhitzt werden, bis es in kleinere Stücke zerfällt u. unter Aufleuchten zu einem weißen Pulver verbrennt; beim Erhitzen von pulverisiertem Zr an der Luft oder in O tritt schon bei beginnender Rotglut momentanes Aufleuchten und Verglühen ein. In O ist die Lichtentw. sehr stark. Es gelingt selbst bei längerem Erhitzen in O bei gewöhnlichem Druck nicht, das Zr vollständig in  $ZrO_2$  überzuführen; wahrscheinlich entsteht ein Gemenge dieses Oxyds mit einer niedrigeren Oxydationsstufe (s. u.). Die Best. der Verbrennungswärme in der KRÖCKERschen Bombe nach MUTHMANN u. WEISZ (LIEBIGS Ann. 331. 37; C. 1904. I. 1393) ergab im Mittel 1958,7 cal.; Verbrennungswärme pro 1 Äquivalent = 44,56 cal. Bei dem hohen Druck des O in der calorimetrischen Bombe verbrennt das Zr glatt zu  $ZrO_2$ . Das BIERMANNsche Material (s. o.) ergab eine Verbrennungswärme von 57,29 cal. per Äquivalent; dieser höhere Wert ist zum Teil auf den Wasserstoffgehalt (1,6%) zum Teil vielleicht auf die Beschaffenheit des Materiales zurückzuführen. Das amorphe Metall ist wohl durch den Schmelzprozeß kristallinisch geworden. — Nach 2-stdg. Erhitzen von Zirkonium in Chlorstrom im Verbrennungsofen sublimiert  $ZrCl_4$  in schönen Krystallen; es hinterbleibt nach 5-stdg. Erhitzen etwas Zirkonoxyd (das Cl wurde durch vorheriges Leiten über schwach geglühtes Zirkon möglichst von O befreit), das sich nach dem Mischen mit Kohle bei weiterem Erhitzen in Cl bis auf einen geringfügigen Rückstand verflüchtigt. Flüssiges Br u. Joddämpfe sind ohne sichtbare Einw. Gegen die übrigen chemischen Agenzien verhält sich das gepulverte Metall wie das ungeschmolzene.

Beim Leiten von sorgfältig gereinigtem H über pulverisiertes rotglühendes Zirkonium entsteht *Zirkonwasserstoff*,  $ZrH_2$ ; das Zr reagiert mit dem H ohne jede Feuererscheinung u. geht allmählich in ein saftschwarzes Pulver über. Der völlige Ausschluß von O ist hierbei sehr schwierig; man erhitzt unter Wasserstoffdruck in einer Porzellanröhre unter Vorschaltung von schwach erwärmten Stücken gepreßten Zirkoniums. — Zirkonwasserstoff verbrennt im Sauerstoffstrom mit bläulich, manchmal gelblich gefärbter Flamme unter starker Lichtentw. zu dem grünstichig weißen *Zirkonsesquioxyd*,  $Zr_2O_3$ . Dieses bisher nicht bekannte Oxyd ist auffallend beständig; beim Glühen an der Luft geht es nur äußerst langsam u. unvollkommen in  $ZrO_2$  über.

Analyse von Zirkonmetall. Da HF das beste Lösungsmittel für Zr ist, wurde ihre Verwendbarkeit für die Analyse geprüft. Man löst das pulverisierte Metall in verd. HF, raucht mit konz.  $H_2SO_4$  ab u. fällt mit  $NH_3$  in geringem Überschuß. Das Zirkonhydroxyd geht von einem bestimmten Augenblick des Auswaschens an kolloidal durchs Filter, läßt sich aber nach Eindampfen des Wasch-

wassers u. Fälln mit  $\text{NH}_3$  wieder gewinnen. Das geglühte Zirkonoxyd ist immer grünlich u. nie völlig weiß zu erhalten. Bei Anwendung größerer Mengen von HF werden die Werte für Zr immer geringer; anscheinend erfolgt bei der Behandlung des Zr mit HF, bzw. beim Abrauchen der Lsg. geringe Verflüchtigung einer Zirkonverb., wahrscheinlich Zirkontetrafluorid. — Die Anwendung von konz. oder verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zum Aufschließen von Zr ist ebenfalls nicht empfehlenswert, da es sehr schwierig ist, das Metall völlig in Lsg. zu bringen. Rasch löst schm.  $\text{NaHSO}_4$ , u. die Schmelze löst sich leicht u. rückstandlos in W., doch fallen die Analysenwerte aus unbekanntem Gründen zu niedrig aus. Befriedigende Resultate erhält man erst, wenn man das Metall an der Luft im Platintiegel so lange glüht, bis es sich vollständig in ein weißes Oxyd verwandelt hat, und dann mit  $\text{NaHSO}_4$  aufschließt. — Bei allen Analysen unter Anwendung von  $\text{NaHSO}_4$  wurde das gewonnene Zirkonoxyd nach dem Glühen so lange mit verd. HCl ausgekocht, bis keine Spur von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mehr ausgezogen werden konnte; kocht man das Hydroxyd jedoch lange genug mit h. W. und wäscht mit h. W., so erhält man ohne Schwierigkeit aufs erste Mal ein sulfatfreies Oxyd. Bei der Fällung mit  $\text{NH}_3$  wird immer etwas Kieselsäure mitgerissen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 65. 248—78. 8/1. 1910. [15/11. 1909.] München. Anorg. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

**J. Amann**, *Ultramikroskopische Studien. 3. Studie einer photochemischen Reaktion.* (Vgl. Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 47. 439. 480; C. 1909. II. 1031. 1076.) Aus den Beobachtungen, die bei den angestellten Unterss. gemacht wurden, lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Die organischen Doppelsalze des Eisens und der Alkalimetalle geben falsche Lsgg., einige davon sind leicht empfindlich. Diese Lichtempfindlichkeit läßt sich auf verschiedene Weise erklären: 1. Durch einfache Zers. des Doppelsalzes mit Reduktion des Ferrisalzes zu Ferrosalz (Ferriammoniumoxalat). 2. Durch eine gleiche Reduktion, begleitet von einer Ausflockung des Kolloids und der B. des Gels durch die Einw. des Lichtes. Diese Rk. ist in der Dunkelheit oder in chemisch unwirksamen Lichte rückläufig (Ferrikaliumtartrat und Ferrinatriumpyrophosphat mit Natrium- oder Ammoniumcitrat). 3. Es besteht auch die Möglichkeit, daß sowohl eine Reduktion des Fe mit entsprechender Oxydation eines organischen Radikals ohne Ausflockung oder Gelbildung stattfindet. Doch wurde dieser Fall vom Vf. noch nicht beobachtet. Von den Fe-Doppelsalzen sind nur lichtempfindlich: a) Ferrisalze, b) solche, die ein leicht oxydierbares Radikal einschließen. Wesentlich ist die reduzierende Gruppe HCOH. Substanzen, welche die Ausflockung durch das Licht beschleunigen, verzögern die Rückbildung des Gels in Sol und umgekehrt. — Zum Schluß versucht Vf., die beobachteten Tatsachen theoretisch zu erklären. Die erste Wrkg. des Lichtes auf den kolloidalen Komplex würde demnach folgender schematischen Formel entsprechend verlaufen:  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3\text{Fe}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2(\text{OH})_6 + 3\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ . Das dann als Ion vorhandene Fe reduziert sich nach folgender Gleichung:



Die Einzelheiten dieser theoretischen Ausführungen sind im Original einzusehen. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 48. 4—8. 1/1. 24—28. 8/1. 1910. [Dezember 1909.] Lausanne. Lab. d. Vfs.) HEIDUSCHKA.

**Eugen Deiß**, *Über Bildung und Eigenschaften des kolloiden Mangandioxyds.* Der Fällung von Mangandioxyd geht stets die B. von Mangandioxydhydrat voraus. Beständige Lsgg. des letzteren lassen sich leicht durch Reduktion von  $\text{KMnO}_4$  (mit Lsg. von arseniger S. in Natronlauge bei 80—90°) bei Abwesenheit fällend wirkender Elektrolyte, ferner durch Oxydation von Manganosalzen bei Ggw. von XIV. 1.

Schutzkolloiden (mit kohlen saurem Alkali weitgehend neutralisierte  $\text{AlCl}_3$ -Lsg.) herstellen. Die Reduktion, bezw. Oxydation unter B. von Mangandioxydhydrosol läßt sich quantitativ durchführen u. für die *maßanalytische Bestimmung des Mangans neben Eisen* verwerten. Aus den Lsgg. kann man das Mangandioxyd durch Fälln oder Eindunsten als irreversibles u. als reversibles Kolloid erhalten; doch hat man die B. der letzteren Modifikation nicht ganz in der Hand. Die bei der Fällung durch Elektrolyte (z. B.  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ ) entstehenden *Manganite* sind nicht als Salze, sondern als Adsorptionsverb. (vgl. auch VAN BEMMELEN, Journ. f. prakt. Ch. **23**. 324 [1881]) aufzufassen. Auch feste mit HCl verriebene Stoffe (z. B.  $\text{BaCO}_3$ ) können das Mangandioxyd fällen; reines  $\text{ZnO}$  fällt nicht (selbst größere Mengen reißen nur einen kleinen Teil des Mangandioxyds nieder). — Die B. brauner Mangandioxydhäutchen an den Gefäßwänden bei der  $\text{MnO}_2$ -Fällung beruht auf der vorübergehenden B. kolloiden Dioxyds. Zur Herstellung von *Mangandioxydspiegeln* auf Glas ist die Reduktion verd.  $\text{KMnO}_4$ -Lsgg. im Wasser- oder Dampfbad mit Chromalaun- oder Kobaltsalzlsg. sehr geeignet; Farbe der Spiegel gelbbraun (bei Kobaltslg. dunkelbraun, infolge Gehalt an Kobaltoxyd). — Läßt man einen *Tropfen* konz. kolloider  $\text{MnO}_2$ -Lsg. in ruhendes destilliertes W. fallen, so zeigt er eigentümliche *Bewegungen*: er nimmt zunächst die Form eines Wirbelringes (vgl. Abbildungen im Original) an und verändert sich dann weiter, ähnlich wie THOMSON und NEVALL (Proc. Royal Soc. London **39**. 417. [1886]) beschrieben haben. — Kolloides Eisenhydroxyd verhält sich gegen kleine Mangandioxydmengen wie ein Schutzkolloid, gegen größere Mengen wie ein Fällungskolloid. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**. 69—77. Febr. 1910. [Juni 1909.] Groß-Lichterfelde. Kgl. Materialprüfungsamt.)

GROSCHUFF.

David Stenquist, *Über die Härte der Blei-Zinn-Legierungen*. Vf. bestimmte die Härte nach der Kugeldruckprobe von BRINELL und fand, daß die Härte des reinen Pb bei Zusatz von Sn allmählich wächst bis zu einem Maximum bei 50 bis 55% Sn u. dann wieder abnimmt bis zum reinen Sn. Eine Legierung mit 7% Sn hat die gleiche Härte wie reines Sn. (Ztschr. f. physik. Ch. **70**. II. ARRHENIUS-Festband 536—38. Februar 1910. Stockholm.)

GROSCHUFF.

Ernst Cohen und Katsuji Inouye, *Beitrag zur Kenntnis der Zinkamalgame*. Die von KERP u. BÖTTGER (Ztschr. f. anorg. Ch. **25**. 1; C. **1900**. II. 710) veröffentlichten Zahlen betreffend die *Löslichkeit von Zink in Quecksilber* entsprechen nicht den Tatsachen. Bei Anwendung der von den genannten Autoren beschriebenen analytischen Methode läßt sich nämlich eine Änderung der Temp. des Amalgams während des Herausnehmens aus dem Glasrohr u. der nachfolgenden Manipulationen nicht vermeiden, und es tritt infolgedessen eine Verschiebung des Gleichgewichtes ein. Eine erneute Unters. der Löslichkeit von Zn in Hg bei verschiedenen Temp. mit Hilfe einer besonderen Apparatur, wobei das Amalgam unmittelbar vor Ausführung der Analyse mit einer Pipette aus dem Thermostaten in ein Wägegglas überführt wurde, ergab, daß die Löslichkeit des Zn in Hg mit steigender Temp. gleichmäßig zunimmt, und daß von einer Abnahme der Löslichkeit oberhalb  $81,5^\circ$ , wie sie KERP u. BÖTTGER gefunden haben, keine Rede sein kann. Bei  $0,3^\circ$  lösen 100 g Hg 1,39 g Zn, bei  $50^\circ$  3,49 g, bei  $99,6^\circ$  7,57 g. — Die von PUSCHIN (Ztschr. f. anorg. Ch. **36**. 201; **39**. 259; C. **1903**. I. 562) veröffentlichten u. auf thermischem Wege ermittelten Werte bezüglich der Schmelzkurve des Systems Hg-Zn sind gleichfalls unrichtig. (Chemisch Weekblad **6**. 921—30. 20/11. 1909; Ztschr. f. physik. Ch. **71**. 625—35. 25/2. 1910. Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.)

HENLE.

J. S. Van Nest, *Beiträge zur Kenntnis der Quecksilberhalogenide*. Die Isomorphie der drei, unter gewöhnlichen Umständen verschiedenen kristallisierenden

Dihalogenide des Hg ist noch nicht umfassend systematisch untersucht worden. Vf. ließ Lsgg. von  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{HgBr}_2$  in W. u. Äthylalkohol, ferner von  $\text{HgBr}_2$  und  $\text{HgJ}_2$  in Methylalkohol mit stufenweise geänderten Gehalt an den beiden Halogeniden durch Verdunsten auskrystallisieren. Das *Mercurichlorid* ist dimorph, 1. rhombisch in Modifikation I. des reinen Salzes (bis ca. 43,5  $\text{HgCl}_2$  auf 56,5  $\text{HgBr}_2$ ), 2. auch rhombisch, aber in Modifikation II. des reinen Bromids und nur in Mischung mit diesem auftretend (von ca. 10  $\text{HgCl}_2$  auf 90  $\text{HgBr}_2$  ab); die Mischungsreihe ist lückenhaft u. enthält (bei ca. 39—24  $\text{HgCl}_2$ ) nochmals rhombische, vermutlich einem Doppelsalz ( $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgBr}_2$ ) angehörende Krystalle. — Das *Mercuribromid* ist trimorph, es bildet 1. Mischkrystalle mit dem Chlorid in dessen eigentümlich rhombischer Form (Modifikation I.), 2. die rhombischen Krystalle der reinen Verb. (Modifikation II.), 3. tetragonale Mischkrystalle in Mischung mit dem roten, tetragonalen Jodid, letztere erscheinen bei einem Gehalt von ca. 50  $\text{HgJ}_2$  neben den gelben und bilden sich ausschließlich, wenn weniger als 3%  $\text{HgBr}_2$  vorhanden sind. — Das gelbe *Mercurijodid* wurde durch Sublimation bei 200—250° erhalten, ging unter teilweiser Beibehaltung der Form beim Abkühlen in die rote Modifikation über, ließ aber noch die rhombisch bipyramidale Symmetrie erkennen (0,6269 : 1 : 1,7893); die gelbe Modifikation wurde, wie angegeben, auch in isomorpher Mischung mit dem Bromid erhalten. Bezüglich der krystallographischen Details sei auf die Tabellen im Original verwiesen. — Anhangsweise werden Verss. zur künstlichen Darst. von Oxychloriden des zweiwertigen Hg beschrieben. — *Trimercuridioxychlorid*,  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgO}$ , bildete sich bei ca. 48-stdg. Eintauchen eines eben geschliffenen Marmorstückes in 5%ige Mercurichloridlsg., der Marmor überzog sich mit kleinen, schwarzen, metallglänzenden, in SS. ll., mit Ammoniak einen rein weißen Nd. gebenden, monoklinen Kryställchen (1,9782 : 1,0452,  $\beta = 125^\circ 57'$ ). — *Tetramercuritrioxychlorid*,  $\text{HgCl}_2 \cdot 3\text{HgO}$ , und *Pentamercuritetraoxychlorid*,  $\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{HgO}$ , wurden nur in kleinen, krystallinischen, Bestst. nicht zulassenden Blättchen erhalten. (Ztschr. f. Krystallogr. 47. 263—72. 22/2. München.)

ERTZOLD.

**H. Baubigny**, *Über die Notwendigkeit, die Reaktionen zu präzisieren*. Der Vf. schließt an eine Notiz von COLSON (S. 727) an und bespricht die Erwähnung der Zers. der *Silberalkalidoppelsulfite* nach BERTHIER und die B. von Sulfat hierbei (vgl. S. 244) in den Handbüchern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 1378. [27/12.\* 1909].)

BLOCH.

**A. Colson**, *Über die Schwierigkeiten in der chemischen Bibliographie*. Erwiderung auf eine Bemerkung von BAUBIGNY (vgl. vorstehendes Referat) bezüglich der chemischen Handbücher und des Artikels Silber und *Silbersulfite*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 169. [17/1.\* 1909].)

BLOCH.

**Grinnell Jones**, *Eine Erklärung des negativen Ausdehnungskoeffizienten des Silberjodids*. (Ztschr. f. physik. Ch. 71. 179—290. — C. 1909. I. 1448.) LEIMBACH.

**Gerhardt Rudert**, *Änderung des Leitvermögens von festem Kupferjodür im Licht*. Ebenso wie die Silberhaloide, so erfährt auch *Kupferjodür* eine Leitfähigkeitserhöhung im Licht. Da nach den Verss. BÄDEKERS (Ann. der Physik [4] 29. 566; C. 1909. II. 253) die Auflösung von Jod in Kupferjodür diesem eine erhebliche Leitfähigkeit erteilt, so lag es nahe, die Lichtwrkg. auf die Abscheidung von Jod zurückzuführen. Diese Vermutung wurde durch den Verlauf einer eingehenden Unters. bestätigt. Die wichtigsten Ergebnisse sind folgende: Die Leitfähigkeitszunahme im Licht u. ihr Rückgang im Dunkeln ist beliebig oft reproduzierbar, die Widerstandsänderung erfolgt in beiden Fällen allmählich. Die Lichtwrkg. nimmt ebenso wie

die Lichtabsorption mit abnehmender Wellenlänge (bis 380 cm) stark zu. Der Effekt erfolgt bei sehr kurzen Belichtungszeiten proportional der Intensität, nimmt aber bei längerer Belichtung nicht mehr in gleichem Maße zu. Die durch kurze Belichtung erzielte Widerstandsabnahme wächst mit steigender Temp.; bei dauernder Belichtung erzielt man bei tieferen Temp. größere Effekte als bei höheren. — Diese Ergebnisse werden durch die Annahme erklärt, daß das Kupferjodür im Licht eine elektrisch neutrale Dissoziation erfährt, die von selbst wieder zurückgeht. Für die Dissoziation gelten die bekannten photochemischen Gesetze. Nach längerer Belichtung stellt sich ein stationärer Zustand ein, in welchem die entstehende u. verschwindende Jodmenge einander gleich werden. Das im Licht frei gewordene Jod ruft ebenso wie das von außen zugegebene nach BÄDEKER eine *metallische Leitfähigkeit* im Kupferjodür hervor. (Ann. der Physik [4] 31. 559—96. 1/3. 1910. [23/11. 1909.] Jena. Physik. Inst.) SACKUR.

**A. Rosenheim, A. Garfunkel und F. Kohn, Die Cyanide des Molybdäns. Untersuchungen über die Halogenverbindungen des Molybdäns und Wolframs: VII. Mitteilung.** (6. Mittlg. s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2295; C. 1909. II. 504.) Während die Zus. des *Molybdänkaliumcyanids*  $K_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O$  das Salz als ein Derivat des 4-wertigen Molybdäns erscheinen läßt, ergibt die Wertigkeitsbest. eindeutige die Anwesenheit von 5-wertigem Mo (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 97; C. 1907. II. 675). Es wurde zunächst eine Reihe weiterer Salze des außerordentlich beständigen Anions  $Mo(CN)_8^{4-}$  dargestellt, wobei auch die Isolierung der freien Komplexsäure in kristallisierter Form gelang. Die Titration mit Permanganat ergab, wie bei den früher dargestellten Verb. (l. c.), die Anwesenheit 5-wertigen Molybdäns. —  $Mn_2Mo(CN)_8 \cdot 8H_2O$ , aus dem K-Salz in wss. Lsg. mit Mangansulfatlg.; hellgelbe, glänzende Blättchen, unl. in W. und verd. SS. — Das *Silberamminsalz*,  $[Ag_4(NH_3)_8]Mo(CN)_8$ , kristallisiert aus einer Lsg. des amorphen, hellgelben Ag-Salzes in konz., wss.  $NH_3$  in gelben, glänzenden Nadeln. Mit der wahrscheinlicheren Annahme, daß jedem Atom Ag ein Mol.  $NH_3$  entsprechen sollte, läßt sich der Analysenbefund nicht in Einklang bringen. — Beim Eindunsten einer Lsg. des aus grünen Nadeln bestehenden Ni-Salzes in verd., wss.  $NH_3$  entsteht ein Gemenge graublauer Nadeln und bräunlicher Täfelchen; sättigt man die ammoniakal., wss. Lsg. jedoch unter Eiskühlung mit gasförmigem  $NH_3$ , so erhält man die graublauen Nadelchen in reinem Zustand. Zus.  $[Ni(NH_3)_4]_2Mo(CN)_8 \cdot 8H_2O$ . Die aus verd.  $NH_3$  auskristallisierenden bräunlichen Tafeln sind wahrscheinlich ein ammoniakärmeres Ammin.

Zur Darst. der freien *Molybdäncyanwasserstoffsäure*,  $H_4Mo(CN)_8 \cdot 6H_2O$ , versetzt man eine möglichst konz., wss. Lsg. des K-Salzes unter Eiskühlung mit überschüssiger HCl (D. 1,19), trocknet das ausfallende, rasch abgesaugte Gemenge von KCl und gelben Nadeln oberflächlich, löst die S. in kleinen Portionen in w., absol. A., filtriert vom KCl und gibt zu der gelben, alkoh. Lsg. unter Kühlung mit Eiskochsalz Ä., bis sich ein schweres, tiefgelbes Öl, wahrscheinlich ein Oxoniumsalz der S. mit Äthyläther, abscheidet. Man gießt die alkoh. Fl. ab, löst das Öl in wenig W. und setzt wieder HCl (1,19) zu, wobei sich die reine S. quantitativ in feinen, gelben Nadeln ausscheidet, und zentrifugiert, da die Lsg. nicht filtrierbar ist. Die S. zers. sich nach ca. 1—2-stdg. Stehen im Vakuum über KOH unter Braunfärbung. In W. und absol. A. ist sie ll.; die Lsgg. sind bei gewöhnlicher Temp. ganz beständig. — *Pyridiniumsalz*,  $(C_5H_5N)_4Mo(CN)_8$ , aus der alkoh. Lsg. der S. mit Pyridin. Tiefgelber Krystallbrei, gibt an der Luft sehr leicht Pyridin ab.

Um den Widerspruch zwischen Zus. der komplexen Molybdäncyanide und den Befunden bei der Wertigkeitsbest. des Molybdäns möglichst aufzuklären, wurden Verss. über die Verwendbarkeit der Permanganatmethode zur *Wertigkeitsbest. des*

*Molybdäns* bei Ggw. von Cyanionen ausgeführt. Eine verd. Lsg. von reinstem Ammoniummolybdänat wurde mit Zn und verd.  $H_2SO_4$  erschöpfend reduziert u. gemessene Mengen der tiefblauen Lsg. unter Zusatz steigender Mengen  $\frac{1}{6}$ -n. Kaliumcyanidls. mit Permanganat auf Rot titriert. Die Verss. ergaben, daß das Reduktionsvermögen reduzierter Molybdänlsgg. gegen  $KMnO_4$  durch Cyanionen nicht beeinflußt wird, wenn man mit der bei allen oxydimetrischen Methoden anzuwendenden Geschwindigkeit titriert. Der Endpunkt ist außerordentlich deutlich zu erkennen; bleiben aber die austitrierten Lsgg. einige Zeit stehen, so verschwindet die Rotfärbung des Permanganats, und sie nehmen, trotzdem sie nur 6-wertiges Mo enthalten sollten, wieder die Gelbfärbung des  $Mo(CN)_6^{4-}$ -Ions an. Diese wieder gelb gefärbten Lsgg. verbrauchen weitere geringe Permanganatmengen zur Rotfärbung und nehmen bei längerem Stehen immer wieder  $KMnO_4$  auf, ohne endgültig oxydiert zu werden. Eingehende Verss. ergaben, daß diese Erscheinung der immer wieder eintretenden Reduktion durch die katalytische Wirkung des Tageslichtes hervorgerufen wird.

Diese Beeinflussung durch das Licht scheint dem  $Mo(CN)_6^{4-}$ -Ion spezifisch zu sein; bei anderen cyanärmeren Molybdäncyaniden tritt sie in wesentlich geringerem Maße auf. Gemischte Lsgg. von Molybdänaten und Cyaniden, die an u. für sich Permanganat nicht reduzieren, zeigen sie nicht, dagegen tritt sie sofort wieder auf, wenn man einer solchen gemischten, schwach schwefelsauren Lsg. etwas Mangano-sulfat zusetzt. Hieraus leitet sich folgende Erklärung ab: In den Lsgg., die 6-wertiges Mo, 2-wertiges Mn u. Cyanionen enthalten, bilden sich geringe Mengen der komplexen Manganocyanidionen,  $[Mn(CN)_6]$ ; diese sind der Oxydation außerordentlich zugänglich und werden in vorliegendem Fall durch das 6-wertige Mo oxydiert, eine Rk., die durch das Tageslicht katalytisch beschleunigt wird. Das hierbei entstehende 5-wertige Mo hat starke Neigung zur B. der komplexen Molybdäncyanionen, und diese fällen aus der Lsg., die noch 2-wertige Manganionen enthält, das swl. Manganosalz (s. o.) aus. — Die Fünfwertigkeit des Mo in den gelben Cyaniden wurde bestätigt durch Wertigkeitsbest. mittels ammoniakal. Silbernitratlsgg. Beim bloßen Kochen scheidet sich die Silberamminverb. aus, die wegen der großen Beständigkeit des komplexen Anions nicht weiter zers. wird; durch ca. 8- bis 10-stdg. Erhitzen des Kaliumsalzes mit ammoniakal. Silberlsg. im Rohr auf ca.  $150^\circ$  erfolgt jedoch vollständige Oxydation des Mo. Der Nd. enthält beim Erkalten neben metallischem Ag eine wl. Ammoniakverb. des Silbermolybdänats, die jedoch durch Verdünnen und Erwärmen in Lsg. gebracht werden kann. — Um die analytisch sichergestellte Formel der obigen Komplexverb. mit der Valenzlehre in Einklang zu bringen, bleibt nur Verdopplung der Formel übrig unter der Annahme, daß in dem Komplex  $Mo_2(CN)_{10}^{4-}$  die beiden Molybdänatome untereinander durch eine Valenz verbunden sind. Experimentell läßt sich diese Annahme nicht beweisen, da Molekulargewichtsbest. bei diesen sehr kompliziert dissoziierenden Elektrolyten keine eindeutigen Resultate liefern.

Durch Zusatz von KCN zu einer durch HJ reduzierten Lsg. von Molybdäntrioxyd entsteht eine tiefblaue Lsg., aus der durch Alkali eine rotviolette, kristallisierte Verb. ausgefällt wird (vgl. v. D. HEIDE, HOFMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. 12. 282; C. 96. II. 340). Diese Verb. entsteht auch durch Behandlung des Chlorids  $(NH_4)_2MoOCl_3$  mit 4 Mol. KCN, ebenso aus der Molybdänrhodanverb.  $Mo(OH)_2(SCN)_2$  ( $C_2H_5N$ )<sub>2</sub>; man verwendet auf 1 Mol. der Rhodanverb. 4 Mol. KCN u. versetzt die tiefblaue, möglichst konz. Lsg. unter Wasserkühlung mit Ätzkalistückchen, wobei sich das rotviolette Salz quantitativ abscheidet. Zus.  $K_4[MoO_2(CN)_4] \cdot 8H_2O$ . Die Verb. enthält 4-wertiges Mo, das sich ohne weiteres durch Permanganat titrieren läßt. Die austitrierten Lsgg. sind, wenn auch in wesentlich geringerem Maße als die der gelben Salze, der Reduktion durch Lichtkatalyse unterworfen. — Analog

dem K-Salz entsteht mit NaCN das violettrote, hygroskopischere Na-Salz,  $Na_4[MoO_2(CN)_4] \cdot 14 H_2O$ . Beide Salze enthalten je 2 Mol. Konstitutionswasser, was sich durch Trocknen im Vakuum über  $H_2SO_4$  oder im trockenen Luftstrom bei 100—110° nachweisen läßt. Das K-Salz behält dabei seine Färbung, das Na-Salz wird etwas bläulich; bei stärkerer Entwässerung durch höheres Erhitzen nehmen beide Salze die tiefblaue Farbe der wss. Lsg. an. Aus der Lsg. lassen sich beide Salze durch Alkali unverändert ausfällen, während sich beim Einengen ohne Alkali-zusatz blaue bis blaugrüne Verbb. von wechselnder Zus. ausscheiden.

Das Anion der rotvioletten Salze ist sehr wahrscheinlich der hydroxohaltige Komplex  $[Mo_4(OH)_4(CN)_4]^{4-}$ ; diese Auffassung wird dadurch gestützt, daß sich das Anion nur in sehr stark alkal. Lsg. bildet. — Dampft man die blaue Lsg. der roten Salze unter Zusatz von Alkalicyanid ein, so erhält man die gelben Verbb., wie es nach der Darstellungsweise der beiden Reihen von vornherein zu erwarten ist. Eine Rückverwandlung der gelben Salze in die roten konnte nicht bewirkt werden; weder Alkalien, noch alkal. Reduktionsmittel verursachen eine sichtbare Veränderung des sehr beständigen komplexen Anions dieser Salze. — Würden die gelben Salze der einfachen Formel entsprechend 4-wertiges Mo enthalten, so müßte wahrscheinlich die „Hydroxoreihe“ durch Einw. von KCN, event. unter intermediärer B. einer Aquoreihe, in die erste übergehen; bei mehrtägigem Stehen des roten K-Salzes mit wasserfreier HCN im Rohr geht es zwar allmählich mit dunkelgelber Farbe in Lsg., doch läßt sich daraus beim Einengen unter Luftausschluß kein gelbes Salz isolieren. (Ztschr. f. anorg. Ch. 65. 166—77. 23/12. [10/11.] 1909. Berlin N. Wissenschaftl.-Chem. Lab.) HÖHN.

Paul Fiebig, *Untersuchungen über den langwelligen Teil des Titanspektrums*. Mit den rotempfindlichen Platten von WRATTEN u. WAINWRIGHT wurde der langwellige Teil des Titanspektrums sorgfältig aufgenommen. Als Lichtquelle diente ein Kohlebogen, in dessen untere Kohle bei den endgültigen Verss. Titanmetall eingeführt wurde; zur Dispersion diente ein großes ROWLANDSches Konkavgitter. Das Titanspektrum besteht aus Linien und Banden, letztere laufen sämtlich nach Rot hin aus. Die Resultate werden in ausführlichen Tabellen mitgeteilt. Die Zuordnung einzelner nicht sehr starker Linien zum Linien- oder Bandenspektrum machte Schwierigkeiten. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 8. 73—101. Januar. Bonn. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

## Organische Chemie.

K. Elbs, *Elektrochemie organischer Stoffe*. Übersicht über die Forschungsergebnisse vom Mai 1907 bis Ende Sept. 1909. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 135—64. 15/2. Gießen.) SACKUR.

B. Wäser, *Über die elektrochemische Darstellung des Chloroforms*. Die direkte, rein chemische oder elektrochemische Substitution der Wasserstoffatome des Äthylalkohols durch Cl führt nur zum Chloral, das erst durch Alkalien oder Erdalkalien in *Chloroform* übergeführt werden muß; ein Überschuß von Alkalien veranlaßt aber in der Wärme, namentlich bei Ggw. von A., weitere Zers. in Alkaliformiat. Vf. hat zunächst Verss. mit CaO unter Anwendung eines Diaphragmas angestellt. Die Kathodenflüssigkeit in der Zelle bestand aus konz. HCl (D. 1,19), die Anodenflüssigkeit aus einer wss., mit A. versetzten Lsg. von kristallisiertem CaCl, unter Zusatz von CaO. Die Ausbeute an Chlf. war höher als beim Arbeiten ohne

Diaphragma, doch wurden die Poren der Tonzelle durch den suspendierten Kalk bald verstopft. Bessere Ausbeuten erhält man bei Anwendung des viel leichter l. Bariumhydroxyds. Beschreibung und Abbildung der Apparatur s. Original. Als Kathodenflüssigkeit diente wieder konz. HCl (30 cem), als Anodenflüssigkeit 80 g krystallisiertes  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  in 300 cem W. von 50 g, 1 g  $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , dazu allmählich 30 cem A. Stromstärke 2 Amp., Badspannung 8 Volt, zugeführte Strommenge 6,3 Amp.-N., Badtemp. anfangs  $50^\circ$ ; nach  $\frac{1}{2}$  Stde. wurde langsam A. zugesetzt und die Temp. allmählich bis  $70^\circ$  gesteigert. Erst gegen Ende des Vers. wurde die Hauptmenge des A. zugegeben, der schließlich mit dem gebildeten Chlf. zusammen abdestilliert wurde. Anfangs war auch hier die Ausbeute schlecht; es trat viel Aldehyd auf. Erst als für die zeitweise Erneuerung der Kathodenlauge gesorgt wurde, bessert sich die Ausbeute. — Der Einfluß der Stromdichte ist nicht groß; am besten wählt man  $D_A$  zu 4 Amp./100 qem,  $D_K$  zu 10 Amp./100 qem. Die Ausbeute ist wesentlich abhängig von der Reinheit des angewandten  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ; besonders muß der Elektrolyt möglichst frei von  $\text{BaCO}_3$  sein. (Chem.-Ztg. 34. 141 bis 142. 12/2. Berlin. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

**Wojciech Swietoslawski**, *Thermochemische Untersuchungen organischer Verbindungen*. In Fortsetzung seiner früheren Unterss. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1257. 1692; 41. 387. 587. 839. 920; C. 1909. I. 498. 979. 1078; II. 679. 1304. 2143. 2144. 2145) unterwirft Vf. die Bildungswärmen organischer Schwefel- und Halogenverb. einer algebraischen Analyse zwecks Feststellung der thermochemischen Charakteristiken der Atombindungen (C—S), (H—S), (C—Cl), (C—Br) und (C—J).

IV. Schwefelhaltige Verb. Die Analyse der von THOMSEN bestimmten Bildungswärmen der *Alkylsulfide* und *Mercaptane* ergab folgendes: die Bildungswärme der Atombindung (C—S) in organischen Sulfiden ist im allgemeinen kleiner als in Schwefelkohlenstoff; sie wächst mit steigendem Mol.-Gew. der betreffenden Verb., bekündigt also einen ungesättigten Charakter. Ebenso ist auch die Bildungswärme der Bindung (H—S) in Mercaptanen kleiner als in Schwefelwasserstoff, und nähert sich dieser letzteren mit steigendem Mol.-Gew. der betreffenden Verb. Die Bildungswärmen der Bindung (C—S) in organischen Sulfiden sind stets größer als in den entsprechenden Mercaptanen. In thermochemischer Beziehung ist also der Übergang von Mercaptanen zu den Sulfiden mit demjenigen der Alkohole zu den Äthern vollkommen vergleichbar.

V. Halogenverb. Obwohl die vorhandenen thermochemischen Daten über die Bildungswärmen organischer Halogenverb. nicht besonders zahlreich u. auch nicht ganz sicher sind, so ließ sich dennoch feststellen, daß die Bildungswärmen der Bindungen (C—Cl), (C—Br) u. (C—J) mit steigendem Mol.-Gew. der betreffenden Verb. regelmäßig zunehmen, also die Atombindungen selber vom ungesättigten Charakter sind. Der Grad der Veränderlichkeit der Bildungswärmen der Halogenkohlenstoffbindungen ist aber im allgemeinen unbedeutend und kann mit der Veränderlichkeit der Bildungswärmen anderer ungesättigter Atombindungen, wie (C=C), (C≡C), (C—O), (C—O—C), (N—N), (N=N), (C—N) und (C≡N) nicht verglichen werden.

VI. Umstellungen der Elemente. Vf. stellt weiter die von ihm analytisch ermittelten *thermochemischen Charakteristiken* der einzelnen Atombindungen in organ. Verb. zusammen. Bedeuten: (C—H) =  $x$ , (C—C) =  $y$ , (C—O) =  $z$ , (C—N) =  $\beta$ , (C—S) =  $\delta$ , (C—Cl) =  $q$ , (C—Br) =  $q_1$ , (C—J) =  $q_2$ , (H—H) =  $h$ , (H—O) =  $u$ , (H—N) =  $\alpha$ , (H—S) =  $\eta$ , (H—Cl) =  $c$ , (H—Br) =  $b$ , (H—J) =  $i$ , (O—O) =  $\omega$ , (N—N) =  $n$ , (S—O) =  $\lambda$  die Bildungswärmen der einzelnen Atombindungen, dann

lauten die diese Bindungen charakterisierenden thermochemischen Gleichungen (thermochemische Charakteristiken) folgendermaßen:

Nr.	Bindung	Thermochemische Charakteristik	bestimmt aus der Verbrennungswärme von
(1)	(C—H)	$x + \bar{w} - z - u = -47,7 \text{ Cal.}$	CH <sub>4</sub>
(2)	(C—O)	$y + \bar{w} - 2z = -52,6 \text{ „}$	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
(3)	(H—H)	$h + \bar{w} - 2u = -58,1 \text{ „}$	H <sub>2</sub>
(4)	(C—N)	$\beta - z + \frac{1}{2}(\bar{w} - n) = -30,0 \text{ „}$	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> NH <sub>2</sub>
(5)	(N—H)	$\alpha - u + \frac{1}{2}(\bar{w} - n) = -25,1 \text{ „}$	NH <sub>3</sub>
(6)	(C—S)	$\delta + \bar{w} - z - \lambda + \frac{1}{2}(\bar{w} - 2\lambda) = -66,2 \text{ „}$	CS <sub>2</sub>
(7)	(H—S)	$\eta + \bar{w} - u - \lambda + \frac{1}{2}(\bar{w} - 2\lambda) = -63,2 \text{ „}$	H <sub>2</sub> S
(8)	(C—Cl)	$q_c + u - c - z = -5,0 \text{ „}$	} Mittelwerte
(9)	(C—Br)	$q_b + u - c - z = -8,0 \text{ „}$	
(10)	(C—J)	$q_j + u - c - z = -8,0 \text{ „}$	

Durch Kombination obiger zehn Gleichungen miteinander erhält man weitere Ausdrücke für alle möglichen Umstellungen der Elemente C, O, N, H, S, Cl, Br und J, die einmal mit Kohlenstoff, ein andermal mit Wasserstoff verbunden sind. Von diesen Umstellungen verdienen folgende drei besonders erwähnt zu werden:



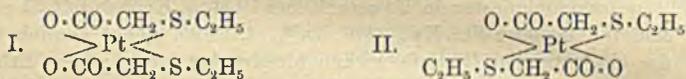
da sie ohne Wärmeeffekt stattfinden. Weiter folgt aus diesen Umstellungen, daß die Bildungswärme der (C—H)-Bindung merklich größer als die Bildungswärme der (H—H)-Bindung ist, u. daß somit die Spaltungswärme der Wasserstoffmolekel sehr gering sein muß.

VII. Ungesättigte Atombindungen. Früher hatte Vf. gezeigt, daß die thermochemischen Charakteristiken der ungesättigten Atombindungen als Unterschiede zwischen den Größen der Spaltungswärme der gesättigten Atombindung und derjenigen der ungesättigten aufzufassen sind. Weiter zeigte er, daß die Bildungswärmen ungesättigter Atombindungen durch die innere Struktur der Molekeln beeinflusst werden und durch Molekularvergrößerung vergrößert werden. Nun versucht er, die niedere Grenze der Bildungswärmen einiger Atombindungen näherungsweise abzuschätzen. Es soll die Bildungswärme der gesättigten Bindung (C—C) größer als 18 Cal., diejenige der Bindung (C—H) ebenfalls größer als 18 Cal. und der Bindung (H—H) größer als 3 Cal. sein. Die Bildungswärme aller möglichen (C—O)-Bindungen ist stets geringer als diejenige der (C—O)-Bindung im Kohlendioxyd. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 941—72. 17/1. 1910. [13/12.\* 1909.] Kiew. Polytechnikum.)

v. ZAWIDZKI.

**Ludwig Ramberg**, *Notiz über die Umlagerung eines inneren Komplexsalzes durch Belichtung*. Von dem Platoäthylthioglykolat,  $\text{Pt}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_3\text{H}_5)_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (Diäthylthioglykolatoplatina; vergl. Ztschr. f. anorg. Ch. 50. 440; C. 1906. II. 1402) existiert eine isomere Verb., welche auf einem im Gebiet der komplexen Metallverb. ungewöhnlichen Wege gewonnen werden kann, nämlich durch Bestrahlung der Wasserlsg. der direkt gebildeten Form mit ultraviolettem Licht. Der Vf. bezeichnet sie vorläufig als Photoform. Die wasserfreie Verb.  $\text{Pt} \cdot \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4\text{S}_2$  kristallisiert aus der Lsg. der krystallwasserhaltigen Verb. in sd. absol. A. in haarfeinen Nadeln oder dünnen Prismen aus, die farblos erscheinen, während die größeren Krystalle der wasserhaltigen Verb., sowie die Lsgg. einen deutlichen Stich ins Grüne zeigen. Die Verb. neigt auch in wss. Lsg. zur B. von Doppelmolekülen, wenn auch weniger als in Eg. Die etwas übersättigte wss. Lsg. wird im Sonnen-

licht intensiver gefärbt und scheidet allmählich (schneller bei Bestrahlung mit der Uviolampe) kleine, kanariengelbe Nadeln oder Prismen von der gleichen Zus. aus, die bei 204—205° unter Zers. schmelzen, beim Kochen mit W. (schneller bei Zusatz von wenig Alkali) die ursprüngliche Form zurückbilden (kleinere Mengen lassen sich bei schnellem Abkühlen aus W. umkrystallisieren); die bei 25° gesättigte Lsg. ist 0,001 16 molar; die Verb. ist auch swl. in k. Eg. und anderen Lösungsmitteln; bei anhaltendem Kochen mit Eg. findet Umlagerung statt. Nach WERNER könnte eine Isomerie im Sinne der Formeln I. und II. in Frage kommen. Diese Um-



lagerung erinnert an die Umlagerungen stereoisomerer Äthylenverb. durch ultravioletes Licht und ist ein neuer Beleg für die *Analogie der stereoisomeren Platin- und Äthylenverb.* nach WERNER. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 580—84. 26/2. [14/2.] Chem. Inst. Univ. Lund.) BLOCH.

**Bror Holmberg**, *Über den amphoteren Charakter der Kakodylsäure.* Die Unters. mittels der Diazoessigestermethode von BREDIG und FRAENKEL (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 202; C. 1907. II. 1888) ergab, daß die Kakodylsäure amphoter ist, und daß ihre Dissoziationskonstanten sind  $k_1 = \text{ca. } 5,6 \cdot 10^{-13}$  u.  $k_2 = \text{ca. } 7,5 \cdot 10^{-7}$ . (Ztschr. f. physik. Ch. 70. II. ARRHENIUS-Festband 153—57. Februar 1910. [Februar 1909.] Lund. Univ.-Lab.) LEIMBACH.

**Martin Onslow Forster und Robert Müller**, *Die Triazogruppe.* Teil XI. *Substituierte Triazolomal- und Phenyltriazooessigsäuren.* (Teil X: S. 657.) Nachdem im Laufe der früheren Unters. erkannt worden war, daß die Beständigkeit einer Triazoverb. mit der  $\text{N}_3$ -Gruppe an einem aliphatischen C gegen konz. Alkali im wesentlichen bestimmt ist durch die Natur von Substituenten, die am gleichen C stehen, und durch etwa noch an diesem C stehenden Wasserstoff — typische Beispiele sind hierfür das alkaliempfindliche Triazoacetone, die recht beständige Triazoessigsäure und die vollkommen beständige  $\alpha$ -Triazoisobuttersäure —, wurde nun zur Erweiterung der diesbezüglichen Erfahrung eine Reihe von Triazoverbb. dargestellt, die als Substitutionsprodd. des Triazoessigesters angesehen werden können. Hierbei ergab sich nun, daß die Einführung eines zweiten Carboxäthyls das Gleichgewicht in der Molekel so sehr stört, daß Triazolomalonester nicht existenzfähig ist, sondern im Moment der B. aus Natriumazid und Monochlormalonester sofort vollkommen zerfällt. Durch Ersetzung des noch vorhandenen Wasserstoffs durch Alkyl, Phenyl oder eine zweite Triazogruppe kann aber der Ester so stabil gemacht werden, daß nun auch die Hydrolyse zu den entsprechenden Malonsäuren möglich wird. Diese zeigen aber einen sehr verschiedenen Grad von Beständigkeit gegen Alkali, der durch die Neigung der Malonsäure zur Abspaltung von  $\text{CO}_2$  bestimmt ist. So geht Phenyltriazomalonsäure viel leichter in Benzoylameisensäure über als Äthyltriazomalonsäure in Propionylameisensäure. Einen ähnlichen, die Reaktionsfähigkeit erhöhenden Einfluß des Phenyls läßt auch die Phenyltriazooessigsäure erkennen. Bistriazolomalonsäure ist nur in wss. Lsg. beständig; sie spaltet leicht  $\text{CO}_2$  und  $\text{HN}_3$  ab, wobei anscheinend Triazoglykolsäure als Zwischenprod. auftritt, die dann weiter in  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und Oxalsäure zerfällt. Bei der Zers. der Bistriazolomalonsäure entsteht etwas Blausäure, was allen Bistriazoverbb. mit zwei  $\text{N}_3$ -Gruppen an einem C eigentümlich zu sein scheint.

Experimentelles. Bei 4-stdg. Kochen von Chlormalonsäureäthylester mit Natriumazid in wss.-alkoh. Lsg. entsteht unter lebhafter  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ - und  $\text{HN}_3$ -Entw.

Verb.  $(C_9H_{11}O_5N_2)_x$ , farblose Nadeln aus Essigester, die bei ca.  $220^\circ$  rot werden und sich bei ca.  $240^\circ$  zers., swl. in W., A., Chlf., Essigester, l. in wss.  $Na_2CO_3$ ;  $FeCl_3$  färbt die sehr verd. alkoh. Lsg. intensiv violett. — *Methyltriazomalonsäure*,  $C_5H_5O_4N_3 = CH_3 \cdot CN_3(CO_2H)_2$ , aus 5 g Methyltriazomalonsäureäthylester beim Schütteln mit 5 g KOH in 5 ccm W. und Ansäuern der entstandenen Lsg. mit 50%ig.  $H_2SO_4$ , Prismen aus Essigester durch Bzl. abgeschieden, F.  $87,5^\circ$ , hygroskopisch, ll. in Essigester, wl. in Bzl., unl. in PAe.;  $SnCl_2$  und HCl entwickeln sofort N. — *Methyltriazomalonsäureäthylester*,  $C_8H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot CN_3 \cdot (CO_2C_2H_5)_2$ , aus 50 g Methylbrommalonester in 30 ccm A. bei 10-stdg. Kochen mit 22 g Natriumazid in 30 ccm W., farblose Fl.,  $Kp_{0,6}$   $69^\circ$ ,  $D_{16}^{10}$  1,11695, riecht ähnlich wie Acetessigester; die eingetmeten Dämpfe wirken blutdrucksteigernd; beim Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  oder mit  $SnCl_2$  und HCl wird  $\frac{2}{3}$  des N frei. — *Methyltriazomalonamid*,  $C_4H_7O_2N_5 = CH_3 \cdot CN_3(CO \cdot NH_2)_2$ , aus 5 g Methyltriazomalonester bei 2-stdg. Schütteln mit 15 ccm konz. wss.  $NH_3$ , Nadeln aus Bzl., F.  $137,5^\circ$ , ll. in w. W., A., PAe., unl. in k. Bzl.;  $SnCl_2$  in HCl entwickelt sofort, konz.  $H_2SO_4$  erst bei  $125^\circ$  N. — *Äthyltriazomalonsäure*,  $C_5H_7O_4N_3 = C_2H_5 \cdot CN_3(CO_2H)_2$ , analog der Methylverb. dargestellt, rhombische Prismen aus Bzl., F.  $105-107^\circ$  (Zers.), hygroskopisch, empfindlich gegen konz.  $H_2SO_4$  und  $SnCl_2$  in HCl. — *Äthyltriazomalonsäureäthylester*,  $C_9H_{15}O_4N_3 = C_2H_5 \cdot CN_3(CO_2C_2H_5)_2$ , aus 42 g Äthylbrommalonester und 15 g  $NaN_3$  in 45 ccm 50%ig. A. bei 8-stdg. Kochen, farblores Öl,  $Kp_{0,7}$   $83,5^\circ$ ,  $D_{16}^{10}$  1,1161; recht beständig gegen konz.  $H_2SO_4$ ; entwickelt mit  $SnCl_2$  in HCl sofort N; wird durch 2 Mol. konz. KOH zur S. verseift, durch überschüssiges konz. KOH unter N- und  $NH_3$ -Entw. in *Propionylameisensäure* verwandelt. — *Äthyltriazomalonamid*,  $C_5H_9O_2N_5 = C_2H_5 \cdot CN_3(CO \cdot NH_2)_2$ , aus dem Äthylester beim Schütteln mit konz. wss.  $NH_3$ , rhombische Tafeln aus Bzl., F.  $167^\circ$ ; konz.  $H_2SO_4$  zers. erst bei  $125^\circ$ .

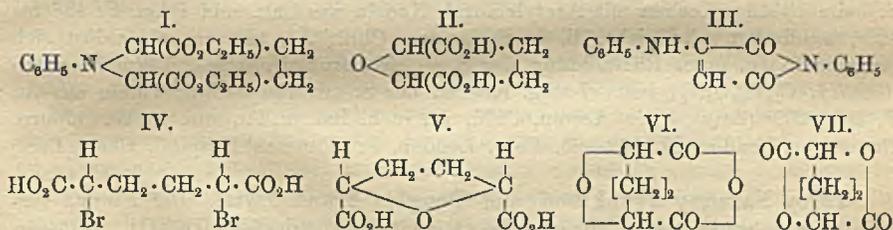
*Phenyltriazomalonsäure*,  $C_9H_7O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CN_3(CO_2H)_2$ , aus rohem Phenyltriazomalonester bei 3-stdg. Schütteln mit 2 Mol. KOH in 20%ig. wss. Lsg., weiße Nadeln aus Bzl., F.  $99^\circ$  (ohne Zers.); wird durch konz.  $H_2SO_4$  und  $SnCl_2$  in HCl stürmisch zers.; überschüssiges KOH erzeugt *Benzoylameisensäure*. — *Phenyltriazomalonsäureäthylester*,  $C_9H_5 \cdot CN_3(CO_2C_2H_5)_2$ , aus 18,5 g *Phenylbrommalonsäureäthylester*,  $Kp_{0,48}$   $141-142^\circ$  (aus Phenylmalonester,  $Kp_{0,4}$   $127-129^\circ$ , und Brom bei  $140$  bis  $150^\circ$  unter gewöhnlichem Druck im hellen Tageslicht), und 6 g  $NaN_3$  in verd. A. bei dreiwöchentlichem Stehen im Dunkeln; schweres Öl, konnte nicht destilliert werden; wird durch konz.  $H_2SO_4$  und  $SnCl_2$  in HCl zers. — *Phenyltriazomalonamid*,  $C_9H_9O_2N_5 = C_6H_5 \cdot CN_3(CO \cdot NH_2)_2$ , aus Phenyltriazomalonester beim Schütteln mit konz. wss.  $NH_3$ , weiße Blättchen aus W., F.  $189^\circ$ , wl. in Aceton, Essigester, A., swl. in sd. Bzl., unl. in PAe. — *Bistriazomalonsäureäthylester*,  $C_7H_{10}O_4N_6 = (N_3)_2C(CO_2C_2H_5)_2$ , aus 20 g Dichlormalonsäureäthylester,  $Kp$   $231-234^\circ$ , in 20 ccm A., und 14 g  $NaN_3$  in 40 ccm W. bei vierwöchentlichem Stehen im Dunkeln, Öl,  $Kp_{0,81}$   $115-115,5^\circ$ ,  $D_{20}^{20}$  1,2136, explodiert bei  $180^\circ$ , spaltet bei Einw. von konz.  $H_2SO_4$  oder  $SnCl_2$  in HCl zwei Drittel des N als solchen ab. Die freie S. kann nicht erhalten werden, da in Ggw. von Alkali  $HN_3$  abgespalten wird; anscheinend entsteht hierbei *Triazoglykolsäure*,  $C_2H_3O_3N_3 = N_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ , deren Ba-Salz,  $Ba(C_2H_2O_3N_3)_2$ , durch konz.  $H_2SO_4$  lebhaft zers. wird; Triazoglykolsäure wandelt sich langsam in Oxalsäure um. — *Bistriazomalonamid*,  $C_5H_4O_2N_6 = (N_3)_2C(CO \cdot NH_2)_2$ , aus Bistriazomalonester bei 1-stdg. Schütteln mit konz. wss.  $NH_3$ , farblose Prismen aus W., F.  $162^\circ$  (lebhaft Zers.), ll. in h. Aceton, Essigester, wl. in k. A., swl. in sd. W., sd. Bzl., sd. Chlf.; konz.  $H_2SO_4$  und  $SnCl_2$  in HCl entwickelt lebhaft N; wird durch 40% wss. KOH unter B. von N,  $NH_3$ , HCN und  $HN_3$  zers.

*Phenyltriazooessigsäure*,  $C_8H_7O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH(N_3) \cdot CO_2H$ , aus 5 g phenylchloroessigsäurem Natrium in 30 ccm W. und 2,5 g  $NaN_3$  in 20 ccm W. bei 2-tägigem Stehen im Dunkeln, farblose, rhombische Tafeln aus Bzl., F.  $98,5^\circ$ , wird durch

wss. KOH, konz.  $H_2SO_4$  oder  $SnCl_2$  und HCl sofort zers. — *Phenyltriazooessigsäure-äthylester*,  $C_{10}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH(N_3) \cdot CO_2C_2H_5$ , aus 80 g Phenylchloroessigester,  $Kp_{17}$  135°, und 40 g  $NaN_3$ , in verd. A. gel., bei zweimonatlichem Stehen im Dunkeln, farblose Fl.,  $Kp_{0,00}$  93°,  $D_{20}^{20}$  1,1434, wird durch  $H_2SO_4$  heftig zers. — *Phenyliminoessigsäures Kalium*,  $K \cdot C_8H_9O_2N$ , aus 10 g Phenyltriazooessigester in 40 cem A. beim Eintropfen von überschüssigem 40%ig. KOH, farblose, perlmutterglänzende Tafeln aus w. W.; verwandelt sich an der Luft schnell in das Salz der *Benzoylameisensäure*. — *Phenyliminoacetamid*,  $C_8H_9ON_2 = C_6H_5 \cdot C(NH) \cdot CO \cdot NH_2$ , aus Phenyltriazooessigester beim Einleiten von  $NH_3$  in die alkoh. Lsg., monokline Tafeln aus Bzl., F. 144°, ll. in A., Bzl.; verwandelt sich an der Luft in *Benzoylameisensäureamid*, F. 90°. — *Triazoacetophenon* (Phenacylazoid),  $C_8H_7ON_3 = N_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , aus 20 g Bromacetophenon und 7 g  $NaN_3$  in verd. A. bei 16-stdg. Stehen im Eisschrank, farblose Tafeln aus Ä. durch PAc. abgeschieden, F. 17°, wenig beständig; wird durch Alkali zu N,  $NH_3$  und Benzoesäure zers.; konz.  $H_2SO_4$  zers. unter Explosion; 25%ig.  $H_2SO_4$  oder  $SnCl_2 + HCl$  entwickelt  $\frac{2}{3}$  des N als solchen. — *Semicarbazon*,  $C_9H_{10}ON_3$ , aus Triazoacetophenon in A. und Semicarbazidacetat in W., farblose Nadeln aus verd. A., F. 127,5–128,5°; wird durch konz.  $H_2SO_4$  energisch zers. — *Bromphenylhydrazon*,  $C_{14}H_{12}N_2Br$ , gelbe Nadeln aus verd. A., F. 114,5°. — *Triazoacetophenonoxim*,  $C_8H_9ON_4 = N_3 \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot C_6H_5$ , aus Triazoacetophenon und  $NH_2 \cdot OH$  in verd. A., gelbliches Öl. (Journ. Chem. Soc. London 97. 126–42. Februar. London. South Kensington. Royal College of Science.)

FRANZ.

Henry Rondel Le Sueur und Paul Haas, *Bildung heterocyclischer Verbindungen*. Teil II. *Einwirkung von Basen auf die  $\alpha, \alpha'$ -Dibromderivate einiger Dicarbonsäuren*. In Teil I. (Journ. Chem. Soc. London 95. 276; C. 1909. I. 1484) war gezeigt worden, daß  $\alpha, \delta$ -Dibromadipinsäureester durch Dialkylanilin unter Abspaltung von Alkylbromid in 1-Phenylpyrrolidin-2,5-dicarbonsäureester (I) verwandelt werden. Dasselbe Resultat wird auch durch Erhitzen mit Anilin erzielt. Diese große Neigung zur B. 5-gliedriger Ringe zeigt sich auch bei der Einw. des alkoh. KOH auf  $\alpha, \delta$ -Dibromadipinsäure, die zur cis-Tetrahydrofuran-2,5-dicarbonsäure (II.) führt, wobei nur eine kleine Menge Muconsäure als Nebenprod. entsteht. Die von RUPE (LIEBIGS Ann. 256. 1) aufgestellte Konstitution der Muconsäure,  $CO_2H \cdot CH : CH : CH : CO_2H$ , der sie aus  $\beta, \gamma$ -Dibromadipinsäure gewann, wird durch die neue B. bestätigt. Mit  $\alpha, \beta$ -Dibrombernsteinsäureäthylester reagiert Anilin normal unter B. von  $\alpha, \beta$ -Dianilinobernsteinsäureester, was schon GORODETZKY und HELL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1796) festgestellt haben; ein von diesen nicht identifiziertes Nebenprod. dieser Rk. wurde als Anilinoaleinsäureanil (III.) erkannt. Dagegen erzeugt Monoäthylanilin aus  $\alpha, \beta$ -Dibrombernsteinsäureester Brommaleinsäureester; Anilin u.  $\alpha, \delta$ -Dibromsebacinsäureester geben  $\alpha, \delta'$ -Dianilinosbacinsäureester. — Für die beiden von LEAN (Journ. Chem. Soc. London 77. 110; C. 1900. I. 507) dargestellten cis-trans-isomeren Tetrahydrofuran-2,5-dicarbonsäuren (II.) konnte ein Konstitutionsbeweis erbracht werden. Denn da die der meso- $\alpha, \delta$ -Di-



oxyadipinsäure (Journ. Chem. Soc. London 93. 716; C. 1908. I. 2021) entsprechende meso- $\alpha,\delta$ -Dibromadipinsäure (IV.) bei Einw. von alkoh. KOH die Tetrahydrofurandicarbonsäure vom F. 124—125° liefert, die auch bei der Druckerhitzung der meso- $\alpha,\delta$ -Dioxyadipinsäure mit W. entsteht und durch Acetylchlorid in ein Anhydrid (VI.) verwandelt wird, so muß diese die cis-Säure (V.) sein. Das Anhydrid (VI.) ist dem Dilacton der racem.  $\alpha,\delta$ -Dioxyadipinsäure (VII.) (l. e.) isomer. Die trans-Tetrahydrofurandicarbonsäure konnte aus der rac.  $\alpha,\delta$ -Dibromadipinsäure nicht kristallisierterhalten werden.

Experimentelles. *Muconsäureäthylester*,  $C_{10}H_{14}O_4$ , entsteht neben *1-Phenylpyrrolidin-2,5-dicarbon säureäthylester* bei 3-stdg. Erhitzen von  $\alpha,\delta$ -Dibromadipinsäureäthylester mit Diäthylanilin auf 190°, Krystalle aus PAe., F. 63—64°, Kp.<sub>20</sub> 165—185°. — *1-Phenylpyrrolidin-2,5-dicarbon säuremethylester*, aus 18 g  $\alpha,\delta$ -Dibromadipinsäuremethylester und 18 g Anilin bei 40-stdg. Erhitzen auf 100°, Nadeln aus PAe., F. 88°, Kp.<sub>32</sub> 225—230°. — *Monobrommaleinsäureäthylester*,  $C_8H_{11}O_4Br = C_2H_6O_2C \cdot CBr : CH \cdot CO_2C_2H_5$ , aus  $\alpha,\beta$ -Dibrombernsteinsäureäthylester bei 35-stdg. Erhitzen mit 2 Mol. Monoäthylanilin auf 100°, Öl, Kp.<sub>32</sub> 148—149°. — Neben  $\alpha,\beta$ -Dianilobernsteinsäureäthylester, Nadeln aus A., F. 149°, entsteht aus  $\alpha,\beta$ -Dibrombernsteinsäureäthylester bei 2-stdg. Erhitzen mit 5 Mol. Anilin *Anilino maleinsäureanil*,  $C_{16}H_{12}O_2N_2$  (III.), gelbe Nadeln aus einem Gemisch von Chlf. und PAe., F. 230°, unl. in Ä., PAe., A., wl. in sd. Chlf., Aceton (vgl. BISCHOFF, WALDEN, LIEBIGS Ann. 279. 139). —  $\alpha,\delta$ -Dianilino sebacinsäureäthylester,  $C_{20}H_{36}O_4N_2 = C_2H_6O_2C \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$ , aus  $\alpha,\delta$ -Dibromsebacinsäureäthylester bei 11-stdg. Erhitzen mit 4 Mol. Anilin auf 100°, Krystalle aus A., F. 119,5—120,5°, unl. in W., wl. in Ä., A., PAe., ll. in Chlf., Bzl., Aceton; nebenbei scheint eine stereoisomere *Verb.*,  $C_{26}H_{36}O_4N_2$ , Krystalle aus A., F. 94—100°, zu entstehen. —  $\alpha,\delta$ -Dianilino sebacinsäure,  $C_{22}H_{26}O_4N_2$ , aus 33 g  $\alpha,\delta$ -Dianilino sebacinsäureäthylester bei 5-stdg. Kochen mit 20 g KOH in verd. A. und Eintragen der konz. Lsg. in einer sd. Lsg. von 25 cem konz.  $H_2SO_4$  in 125 cem W., Aggregate von Nadeln aus Amylalkohol, F. 210—213° (unter Gasentw.), unl. in W., A., Ä., Chlf., PAe., Bzl., Essigester, wl. in sd. Amylalkohol.  $Ag_2C_{22}H_{26}O_4N_2$ , weißer, wenig beständiger Nd. —  $\alpha,\delta$ -Dianilino sebacinsäuremethylester,  $C_{24}H_{32}O_4N_2$ , aus  $\alpha,\delta$ -Dibromsebacinsäuremethylester beim Erhitzen mit Anilin, Nadeln aus A., F. 133 bis 136°, unl. in W., Ä., PAe., wl. in A., ll. in Bzl., Chlf.

Beim Eintragen einer h. Lsg. von 7,5 g meso- $\alpha,\delta$ -Dibromadipinsäure in 15 cem A. in die sd. Lsg. von 10,5 g KOH in 60 cem und  $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen der Mischung entstehen Muconsäure u. cis-Tetrahydrofurandicarbonsäure, deren K-Salze beim Abkühlen zum großen Teil sich abscheiden; zers. man diese mit konz. HCl, so scheidet sich *Muconsäure*,  $C_8H_6O_4$ , zers. sich bei 272°, ab; ihrer Mutterlauge entzieht Ä. *cis-Tetrahydrofuran-2,5-dicarbon säure*,  $C_6H_8O_5$  (V.), die auch aus meso- $\alpha,\delta$ -Dioxyadipinsäure bei 3-stdg. Erhitzen mit W. auf 200° entsteht; Warzen aus einem Gemisch von Essigester und PAe., F. 124—125°, verharzt wenig oberhalb F.;  $(NH_4)_2 \cdot C_6H_8O_5$ , Prismen aus W. durch A. + Ä. abgeschieden, ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. — *cis-Tetrahydrofuran-2,5-dicarbon säureanhydrid*,  $C_6H_6O_4$  (VI.), aus der freien S. beim 16-stdg. Kochen mit Acetylchlorid, Nadeln aus Chlf. und PAe., F. 128 bis 129°, sublimiert sehr leicht, ll. in Essigester, Chlf., Ä., unl. in PAe.; löst sich langsam in W. unter Rückbildung der S. — *cis-Tetrahydrofuran-2,5-dicarbon säuredianilid*,  $C_{18}H_{18}O_2N_2$ , beim 7-stdg. Kochen der S. mit viel Anilin, Tafeln aus A., F. 208—209° (Zers.), ll. in Aceton, Chlf., wl. in h. Bzl., k. A., unl. in W. (Journ. Chem. Soc. London 97. 173—85. Febr. London. ST. THOMAS' Hospital. Chem. Lab.)

FRANZ.

Percy Faraday Frankland und Douglas Frank Twiss, *Der Einfluß verschiedener Substituenten auf die optische Aktivität des Tartramids*. Teil III. *Halogen-*

*substituierte Anilide.* (Teil II.: Journ. Chem. Soc. London 89. 1852; C. 1907. I. 711.) Die Dichlor- und -bromanilide der Weinsäure folgen der allgemeinen Regel, daß die Drehung der m-Verb. zwischen denen der beiden Isomeren liegt. Ein Vergleich mit den Toluiden läßt aber erkennen, daß der Einfluß verschiedener Substituenten in gleicher Stellung auf das Drehungsvermögen nicht allein von der M. des Substituenten abhängt, sondern auch von der chemischen Natur desselben, die sich vielleicht in einer Veränderung der Asymmetrie der Molekel durch verschieden starke, intramolekulare Anziehungskräfte äußert. Dasselbe gilt auch für die sehr verschiedenen Differenzen zwischen den Drehungswerten der Stellungsisomeren. — Experimentelles. *Weinsäuredi-p-bromanilid*,  $C_{16}H_{14}O_4N_2Br_2$ , aus berechneten Mengen Weinsäure und p-Bromanilin bei 150–160° in 15 Stdn. oder aus Weinsäuremethylester und p-Bromanilin bei 130–140° in 10 Stdn., Tafeln aus einem Gemisch von A. und Pyridin, F. 264° (Zers.), unl. in W., wl. in den meisten Fl., ll. in Pyridin,  $[\alpha]_D^{20} = +193,4^{\circ}$  ( $p = 4,902$  in Pyridin). — *Weinsäuredi-m-bromanilid*,  $C_{16}H_{14}O_4N_2Br_2$ , aus Weinsäure und m-Bromanilin bei 150–160° oder aus Weinsäuremethylester und der Base bei 130–140° in 10 Stdn., Tafeln aus A., F. 220° (Zers.),  $[\alpha]_D^{20} = +189,4^{\circ}$  ( $p = 4,817$  in Pyridin). — *Weinsäuredi-o-bromanilid*,  $C_{16}H_{14}O_4N_2Br_2$ , aus Weinsäure und o-Bromanilin bei 150–160° in 20 Stdn., rechtwinklige Nadeln aus verd. A., F. 193°, sl. in Pyridin, h. A., wl. in k. W.,  $[\alpha]_D^{20} = +143,1^{\circ}$  ( $p = 4,572$  in Pyridin). — *Weinsäuredi-p-chloranilid*,  $C_{16}H_{14}O_4N_2Cl_2$ , analog der Bromverb. dargestellt, Nadeln aus einem Gemisch von Pyridin und A., F. 276° (Zers.),  $[\alpha]_D^{20} = +227,1^{\circ}$  ( $p = 4,605$  in Pyridin). — *Weinsäuredi-m-chloranilid*,  $C_{16}H_{14}O_4N_2Cl_2$ , aus Weinsäure oder ihrem Methylester beim Erhitzen mit m-Chloranilin, Nadeln aus verd. A., F. 212° (Zers.),  $[\alpha]_D^{20} = +223,4^{\circ}$  ( $p = 4,966$  in Pyridin). — *Weinsäuredi-o-chloranilid*,  $C_{16}H_{14}O_4N_2Cl_2$ , aus Weinsäure u. o-Chloranilin bei 20-stdg. Erhitzen, Tafeln aus verd. A., F. 185°, wl. in h. W., sl. in Pyridin, h. A.,  $[\alpha]_D^{20} = +192,2^{\circ}$  ( $p = 4,881$  in Pyridin). (Journ. Chem. Soc. London 97. 154–160. Februar. Birmingham. Univ.)

FRANZ.

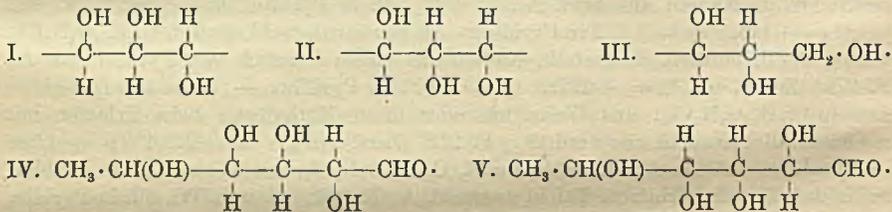
**Carl Neuberg**, *Verhalten von racemischer Asparaginsäure bei der Fäulnis.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 18. 435; C. 1909. II. 512.) Die Umwandlungsprodd. der *inaktiven Asparaginsäure* bei der Fäulnis sind die gleichen wie bei der l-Asparaginsäure: Propionsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure. Es war kein asymmetrischer Begriff festzustellen. (Archivio di Fisiologia 7. 87–90. Berlin. Chem. Abt. des Patholog. Inst. der Univ. Sep. v. Vf.)

RONA.

**G. Fouquet**, *Spontane Krystallisation des Zuckers.* Kühlt man bei 102° gesättigte, 82–83%ig. wss. Zuckerlsgg. auf Temp. zwischen 60 und 10° ab und läßt sie dann bei 60° stehen, so erfolgt in der Ruhe in keinem Falle eine Krystallisation. Wahrscheinlich ist die Schnelligkeit der spontanen B. von Krystalleinen auch bei 10° eine sehr geringe. Die Krystallisation tritt dagegen in bewegten Lsgg. regelmäßig ein. Vf. verwandte zu seinen Verss. Reagensgläser, in denen sich eine Messingdrahtspirale befand, welche sich drehen ließ und dabei die Glaswandungen rieb. Die mit einer gesättigten, reinen Zuckerlsg. gefüllte Röhre wurde 30 Min. in einem Glycerinbade über den Sättigungspunkt erhitzt und darauf unter ständigem Drehen der Spirale in einem Wasserbade mit diesem zusammen erkalten gelassen. Der Augenblick, wo die spontane Krystallisation einsetzt, ist gut zu beobachten. Die Krystallisationstemp. scheint für eine gegebene Konzentration eine ganz bestimmte zu sein. Aus den erhaltenen Resultaten ergibt sich, daß die Überlöslichkeitskurve (MIERS) der Löslichkeitskurve deutlich parallel u. der Zuckerüberschuß im Augenblick der Krystallisation nahezu konstant ist. Bei einem Zusatz von Verunreinigungen scheint die Überlöslichkeitskurve, wie aus noch nicht

abgeschlossenen Verss. hervorgeht, den gleichen Verlauf zu nehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 280—82. [31/1.]) DÜSTERBEHN.

**Emil Votoček**, *Über die Konfiguration der Rhodeose*. Die Mitteilung von TOLLENS und RORIVE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2009; C. 1909. II. 591; vgl. MAYER, TOLLENS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2434; C. 1907. II. 301) über die Konfiguration der Fucose und Rhodeose veranlassen den Vf., darauf hinzuweisen, daß er in früheren Publikationen (veröffentlicht in der Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen) die Konfiguration des letzteren Zuckers festgestellt hat. Rhodeonsäure gibt bei der Oxydation die l-Trioxylglutarsäure, die mit der aus Arabinose und Rhamnose entstehender S. identisch ist. Rhodeose muß daher die Gruppierung I. oder II. besitzen. Der Rhodeit von VOTOČEK und BULÍK (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 30. 333; C. 1906. I. 1818) wird durch das Sorbosebakterium nicht oxydiert, was auf die Gruppierung III. hinweist. Für die Rhodeose ergibt sich hiernach die Konfiguration IV. Das Ergebnis steht mit den bei der Oxydation der beiden Rhodeohexonsäuren gemachten Erfahrungen im Einklang. Der Fucose kommt als dem optischen Antipoden der Rhodeose die Formel V. zu, was der Vf. in seinen früheren Mitteilungen mit Rücksicht auf die Unterss. von TOLLENS nicht erwähnt hat.



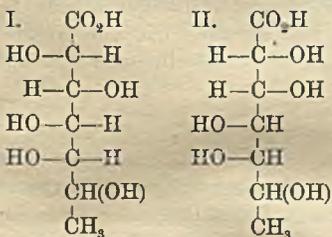
Rhodeonsäurelacton gibt bei der  $\text{HNO}_3$  (D. 1,2) im Acetonbade die l-Trioxylglutarsäure ( $[\alpha]_D = -18,5^\circ$ ), deren K-Salz übereinstimmend mit dem aus Rhamnose und Arabinose gewonnenen Salzen den Drehungswert  $[\alpha]_D = +9,3^\circ$  zeigt. — Gibt man zu einer Lsg. von Rhodeose in W. eine wss. Lsg. von HCN und 1 Tropfen  $\text{NH}_3$ , so erhält man ein Gemisch zweier Additionsprodd. Aus diesen lassen sich durch Verseifung mit BaOH und fraktionierte Krystallisation die Ba-Salze zweier stereoisomerer Rhodeohexonsäuren isolieren und aus jedem der Salze durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die entsprechenden SS. darstellen. Die aus dem in k. W. wl. Salze erhaltene  $\alpha$ -Rhodeohexonsäure wird in krystallinischem Zustande gewonnen und gibt bei der Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  Zuckersäure, aber keine Schleimsäure. Dieses Ergebnis bestätigt die obige Rhodeoseformel. — Das in W. leichter l. Ba-Salz liefert die  $\beta$ -Rhodeohexonsäure, die bei der Oxydation weder Schleimsäure, noch Zuckersäure gibt. Näheres über die Rhodeohexonsäure s. das folgende Ref. von KRAUZ. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 469—75. 26/2. [18/1.] Prag. Chem. Lab. d. Böhm. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

**Emil Votoček**, *Über die Glucosidsäuren des Convolvulins und die Zusammensetzung der rohen Isorhodeose*. Wie der Vf. im Verlauf seiner Unterss. über die Zucker des Convolvulins gezeigt hat, gibt die aus der rohen „Isorhodeose“ (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 28. 209; C. 1904. I. 531) mit HCN dargestellte, um ein C reichere Hexonsäure mit  $\text{HNO}_3$  Schleimsäure, woraus der Vf. glaubte, auf die Konfiguration Schlüsse ziehen zu dürfen. Diese haben sich als nicht zutreffend erwiesen. Es wurden nach HÖHNEL (Arch. der Pharm. 234. 647; C. 97. I. 418) aus dem Convolvulin die Convolvulinsäure und Purginsäure dargestellt u. deren Zuckerkomponenten getrennt untersucht. In dem aus der Convolvulinsäure durch saure

Hydrolyse erhaltenen Zuckergemenge wurden zunächst Glucose und Rhodeose festgestellt. Die Hydrolyse der Purginsäure gab einen nichtkrystallisierenden Sirup, der weder Hexosen, noch Rhodeose enthielt. Da die mittels der HCN-Rk. aus dem sirupösen Zucker gewonnene S. bei der Oxydation keine Schleimsäure lieferte, so lag in ihm auch nicht der bisher als „Isorhodeose“ bezeichnete Zucker vor. Weitere Unterss. des aus Convolvulinsäure erhaltenen Zuckergemenges zeigten, daß in ihm außer den oben genannten Zuckern noch eine weitere Methylpentose, und zwar die *Rhamnose* erhalten war, deren V. die B. der Schleimsäure bei der Oxydation der aus „Isorhodeose“ durch HCN-Rk. dargestellten S. erklärt. — Als *Isorhodeose* wird jetzt die sirupöse *Methylpentose aus Purginsäure* bezeichnet, da eben sie neben Rhamnose Bestandteil der Rohisorhodeose war.

*Convolvulinsäure.* Geht beim längeren Stehen in krystallinischem Zustand (Nadeln) über. — Bei der Hydrolyse der S. mittels 10%ig.  $H_2SO_4$  entsteht ein Sirup, aus dem mittels HCN-Rk. ein zu Schleimsäure oxydierbares Prod. gewonnen wird. Der Sirup selbst liefert bei der Oxydation mit  $HNO_3$  keine Schleimsäure. Zur Isolierung der *Rhamnose* wird aus dem Sirup der Traubenzucker durch Gärung entfernt, die Hauptmenge der Rhodeose mittels Methylphenylhydrazin abgeschieden und der durch Benzaldehyd regenerierte, ca. 42%ig. Zuckersirup ohne Lösungsmittel mit Methylphenylhydrazin auf ca. 40° erwärmt. Preßt man das Reaktionsprod. nach 20-stdg. Stehen scharf ab und löst es in A., so scheidet sich zunächst das noch vorhandene Rhodeosemethylphenylhydrazon ab. Durch Eindampfen der Mutterlauge dieser Verb. wird dann das Rhamnosemethylphenylhydrazon erhalten. — Der aus der *Purginsäure* durch Hydrolyse mit 10%ig.  $H_2SO_4$  gewonnene sirupöse Zucker zeigt das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{20} = +25^\circ$  und enthält nur Methylpentose. Sein Blausäureadditionsprod. gibt keine Schleimsäure. — *Phenylhydrazon.* F. 184 bis 185°. — *p-Bromphenylsazon.* Gelb; F. 217°. — *Rhodeose-p-bromphenylsazon.* Gelbe Krystalle aus A., F. 202—204°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 476—82. 26/2. [18/1.] Prag. Chem. Lab. d. Böhm. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

**Cyrril Krauz,** *Über die Rhodeose-Blausäureadditionsprodukte.* Der Vf. hat die im zweitvorhergehenden Referat erwähnten *Rhodeohexonsäuren* eingehend untersucht. — Gibt man zu einer wss. Lsg. von Rhodeose (1 Mol.) eine wss. Lsg. von HCN (1 Mol.) u. einige Tropfen  $NH_3$ , so scheiden sich bei 5-tägigem Stehen die *Amide der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Rhodeohexonsäuren* aus, die sich durch Schlämmen mit k. W. trennen lassen. — *Amid der  $\alpha$ -Säure,*  $C_7H_{15}O_6N$ . Große, weiße Prismen, F. 206°. — *Amid der  $\beta$ -Säure,*  $C_7H_{15}O_6N$ . Beinahe amorphes, schmutzigweißes Pulver, F. 197—198°. Durch Verseifen des Amids der  $\alpha$ -Säure mit BaOH wird das *Ba-Salz der  $\alpha$ -Säure,*  $Ba(C_7H_{13}O_7)_2$ , erhalten, das durch Umkrystallisieren aus W. gereinigt wird. Krystalle, wl. in k. W.,  $[\alpha]_D^{20} = 6,87-6,89^\circ$  (c = 6,11 in W.). — *Ba-Salz der  $\beta$ -Säure,*  $Ba(C_7H_{13}O_7)_2$ , auf analoge Weise dargestellt. Schwach bräunlich gefärbte Krystalle,



$[\alpha]_D^{20} = -1,49^\circ$  (c = 6,48 in W.). —  *$\alpha$ -Rhodeohexonsäure* (I.). Aus dem entsprechenden Ba-Salz durch  $H_2SO_4$ . Sirup, der allmählich krystallinisch erstarrt. Die S. geht, auch in wss. Lsg., schnell in ihr Lacton über. Eine frische, 0,756%ige Säurelsg. zeigte das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{20} = -30,25^\circ$ . Die Salze sind mit Ausnahme des Ba- und Pb-Salzes amorph. —  *$\beta$ -Rhodeohexonsäure* (II.). Analog der  $\alpha$ -Säure dargestellt. Krystallinisch erstarrender Sirup,

$[\alpha]_D^{20} = -44,25^\circ$  in 1,827%ig. wss. Lsg. Von den Salzen krystallisieren nur das Ba- und Pb-Salz. —  *$\alpha$ -Rhodeohexonsäurelacton,*  $C_7H_{12}O_6$ . Bei längerem Stehen der

$\alpha$ -Säure im Exsiccator. Prismen aus 85%ig. A., F. 129–131°; ll. in W., fast unl. in A., Ä., Aceton;  $[\alpha]_D^{20} = -34,81^\circ$  ( $c = 4,173$ ). — *Lacton der  $\beta$ -Säure*,  $C_7H_{12}O_6$ . Krystalle aus 90%ig. A., F. 115°, ll. in W., unl. in A., Ä., Aceton,  $[\alpha]_D^{20} = -40,63^\circ$  ( $c = 4,7$ ). — *Phenylhydrazid der  $\alpha$ -Säure*,  $C_{13}H_{20}O_6N_2$ . Blättchen aus W., F. 231° (Zers.), l. in sd. W., unl. in A., Ä., Aceton. — *Phenylhydrazid der  $\beta$ -Säure*,  $C_{13}H_{20}O_6N_2$ . Gelbliche Schuppen. F. 211° (Zers.), zl. in h. W. und sd. A., unl. in Ä. u. Aceton.

$\alpha$ -*Rhodeohexose*,  $C_7H_{14}O_6$ . Aus dem  $\alpha$ -Lacton in W. mittels Na-Amalgam. Krystallpulver aus Methylalkohol und A., F. 125–126°, l. in W. und A., unl. in Methylalkohol und Ä.,  $[\alpha]_D^{20} = +11,96^\circ$  in 4,745%ig. Lsg. —  $\beta$ -*Rhodeohexose*,  $C_7H_{14}O_6$ . Amorph; ll. in W., A., Methylalkohol. — *Hydrazone und Osazone der  $\alpha$ -Rhodeohexose*. *Phenylhydrazon*. Gelbe Blättchen aus 80%ig. A., F. 150°, ll. in A., wl. in Ä. — *p-Bromphenolhydrazon*. Weißes Pulver aus sd. Aceton, F. 173°, ll. in A., wl. in Aceton, unl. in Ä. — *Methylphenylhydrazon*. Schuppen aus Aceton, F. 188°, ll. in W., A., Aceton. — *Phenylsazon*. Gelbe Nadeln aus Aceton, F. 231°, ll. in A., Ä. — *p-Bromphenylsazon*. Gelbe Schuppen aus 60% A., F. 219°, ll. in A., unl. in Ä. — *Hydrazone und Osazone der  $\beta$ -Rhodeohexose*. *Phenylhydrazon*. Blättchen aus A., F. 131–137°, ll. in h. W., A., Aceton. — *p-Bromphenylhydrazon*. Schuppen aus 60%ig. A., F. 145°, ll. in A., wl. in Aceton. — *Methylphenylhydrazon*. Schuppen aus 60%ig. A., F. 163°, ll. in A. und Aceton. — *Phenylsazon*. Gelbes Pulver aus 60%ig. A., F. 213°, ll. in h. W., A. — *p-Bromphenylsazon*. Orange gelbes Pulver aus 60%ig. A., F. 200°, ll. in A., unl. in Ä. — Beim Erhitzen des  $\alpha$ -Rhodeohexonsäurelactons in wss. Lsg. mit Pyridin im Rohr auf 150° werden beträchtliche Mengen  $\beta$ -Rhodeohexonsäure erhalten. — Bei entsprechender Behandlung gibt das  $\beta$ -Lacton die  $\alpha$ -Säure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 482–88. 26. 2. [18/1.] Prag. Organ. Lab. d. Böhm. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

**A. Ssaposchnikow**, *Die Theorie der Cellulosenitrierung*. Der Zusammenhang zwischen Zus. der ternären Gemische  $HNO_3 + H_2O + H_2SO_4$ , bezw. dem Salpetersäuredampfdruck dieser Gemische, und dem Nitrierungsgrad der damit erhaltenen Nitrocellulosen wird durch Diagramme mit 3 Koordinaten, entsprechend den Molekularprozenten an  $HNO_3$ ,  $H_2O$  und  $H_2SO_4$  der Gemische, veranschaulicht. In die Diagramme sind die Dampfdruckkurven, ferner Kurven, in deren Zwischenräumen die verschiedenen Nitrierungsgrade  $[(NO_2)_{10,5-11,5}, (NO_2)_{10}, (NO_2)_{7,5-9}, (NO_2)_{7,5}]$  festgestellt sind, eingetragen. Für die letzteren Daten hat Vf. außer seinen eigenen Untersuchungen die Resultate von BRULEY, LUNGE und BERIE benutzt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 1712–41; Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 4. 441–44. 1/12. 462–65. 15/12. 1909. Vortrag auf dem Kongr. f. angew. Chem. in London.) HÖHN.

**Jonathan T. Barker**, *Experimentelle Bestimmung und thermodynamische Berechnung der Dampfdrucke von Toluol, Naphthalin und Benzol*. Die von NERNST zur Berechnung von Dampfdruckkurven für normale nicht assoziierende Fl. aufgestellte Formel:

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{4,571 T} + \frac{3,5}{R} \log T - \frac{\epsilon \cdot T}{4,571} + C,$$

worin  $p$  den Dampfdruck in Atmosphären bei der absoluten Temp.  $T$  bedeutet,  $\lambda_0$ ,  $\epsilon$  u.  $C$  aber bestimmte Konstanten sind, wird an fl. *Toluol* (bei einer Änderung des Dampfdruckes im Verhältnis von 1:150000), an fl. und festem *Naphthalin*, fl. und festem *Benzol* (bei einer Änderung des Dampfdruckes im Verhältnis 1:2000) geprüft und hat sich gut bewährt. Die Unters. ergibt auch, daß die Konstanten

$\lambda_0$  u.  $\epsilon$  in der von NERNST aufgestellten Beziehung zur Verdampfungs- u. Schmelzwärme stehen. Eine merkliche Abweichung hiervon tritt nur beim festen Benzol auf. Es wurde bei der Unters. die „Durchströmungsmethode“ angewendet, die Menge überführter organischer Substanz aber wurde mit gutem Resultat bis auf einen Dampfdruck von 0,005 mm Hg durch Verbrennung ermittelt. Besonders zu empfehlen ist diese Methode für die Best. von Dampfdrucken, die innerhalb der Grenzen 1 mm bis 0,02 mm liegen. (Ztschr. f. physik. Ch. 71. 235—53. 25/1. 1910. [27/9. 1909.] Berlin. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) LEIMBACH.

**Frederick Challenger und Frederic Stanley Kipping**, *Organische Derivate des Siliciums*. Teil XII. *Dibenzyläthylpropylsilican und davon abgeleitete Sulfosäuren*. (Teil XI: Journ. Chem. Soc. London 95. 489; C. 1909. I. 1649.) Um die bei der Sulfonierung von Phenylsilicanen eintretende Abspaltung von Phenyl zu vermeiden, wurde als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von asymmetrischen Si-Verbb. mit nur einem Si-Atom das Dibenzyläthylpropylsilican dargestellt, das durch Chlorsulfosäure in ein Gemisch von Dibenzyläthylpropylsilicanmono- und -disulfosäure verwandelt wird, das durch Krystallisation der Strychnin- oder l-Menthylaminsalze zerlegt werden kann. Eine Spaltung der Monosulfosäure in die optischaktiven Komponenten tritt hierbei noch nicht ein. — Experimentelles. *Dibenzyläthylsilicylchlorid*,  $C_{16}H_{19}ClSi = (C_7H_7)_2Si(C_2H_5)Cl$ , aus 1 Mol. Äthylsiliciumtrichlorid in 6 Vol. Ä. u. 2 Atome Magnesiumpulver beim Eintropfen von 2 Mol. Benzylchlorid nach Zusatz von etwas Benzylmagnesiumchlorid; das unter Kühlung hergestellte Gemisch kocht man 3—4 Stdn., filtriert die abgekühlte äth. Lsg. und fraktioniert deren Rückstand; fast farbloses Öl,  $Kp_{70}$  249°, fluoresciert blauviolett; raucht an der Luft; liefert mit W. Dibenzyläthylsilicol. — *Dibenzyläthylpropylsilican*,  $C_{19}H_{26}Si = (C_7H_7)_2Si(C_2H_5) \cdot C_2H_5$ , aus 1 Mol. Dibenzyläthylsilicylchlorid u. 1,1 Mol. Magnesiumpropylbromid in Ä. bei ca. 2-stdg. Erhitzen auf 140—180° nach dem Verdampfen des Ä.; nach Zusatz von W. zieht man mit Ä. aus und fraktioniert den Extrakt; farblose Fl.,  $Kp_{90}$  262—265°, fluoresciert violett, leichter als W., mit vielen organischen Fl. mischbar. Die Darst. aus Benzyläthylpropylsilicylchlorid und Benzylmagnesiumchlorid hat den Nachteil der schwierigen Reindarst. des Ausgangsmaterials.

Zur Sulfonierung läßt man 1,2 Mol. Chlorsulfosäure, mit 12 Vol. Chlf. verd., in die mit Eis gekühlte Lsg. von Dibenzyläthylpropylsilican in 6 Vol. Chlf., durch die ein schneller  $CO_2$ -Strom geschickt wird, eintropfen; das Prod. gießt man auf Eis, entfernt Chlf. mit Wasserdampf, äthert die zurückbleibende wss. Lsg. erschöpfend aus und neutralisiert sie mit  $Na_2CO_3$ . Die Trennung der Mono- und Disulfosäure erfolgt mittels der Strychninsalze, von denen das der Monosulfosäure in sd. W. und h. 8°/ig. wss. Aceton unl. ist, oder mittels der l-Menthylaminsalze, von denen das Salz der Disulfosäure in sd. PAe. unl. ist. — *d,l-Dibenzyläthylpropylsilicanmonosulfosaures Strychnin*,  $C_{40}H_{48}O_5N_2SSi$ , farblose Nadeln mit 3  $H_2O$  aus Essigester, schm. unterhalb 100°, erweicht nach dem Trocknen bei 160°, erstarrt dann wieder und schm. schließlich bei 199°, unl. in W., PAe., Ä., swl. in Essigester, ll. in Aceton, A., Methylalkohol, Chlf., Toluol,  $[\alpha]_D = -8,26^\circ$  (0,8771 g in 25 cem der Lsg. in 18°/ig. Methylalkohol). — *Dibenzyläthylpropylsilicanedisulfosaures Strychnin*,  $C_{61}H_{70}O_{10}N_4S_2Si$ , mkr. Nadeln aus Methylalkohol, F. 231° (Zers.) nach dem Braunwerden bei 226°, krystallisiert aus wasserhaltigen Lsgg. mit Krystallwasser, F. ca. 110°, swl. in k. Methylalkohol, k. A., zl. in h. A., sd. W., ll. in Chlf., wss. Aceton, unl. in Essigester, Aceton, Bzl., PAe.,  $[\alpha]_D = -22,4^\circ$  (0,5298 g in 25 cem der Lsg. in 64°/ig. wss. Methylalkohol). — *d,l-Dibenzyläthylpropylsilicanmonosulfosaures l-Menthylamin*,  $C_{22}H_{47}O_3N_2Si$ , Tafeln mit 2  $H_2O$  aus feuchtem PAe., schm. wasserhaltig weit unter 100°, nach dem Trocknen über  $H_2SO_4$  bei 99°, unl.

in W., ll. in organischen Fl.,  $[\alpha]_D = -13,4^\circ$  (0,707 g wasserfreies Salz in 25 cem der Lsg. in Methylalkohol). — *Dibenzyläthylpropylsilicandisulfosaures-1-Methylamin*, Warzen mit Krystallwasser aus einem Gemisch von Essigester und Methylalkohol, schm. wasserfrei bei 205—208°, ll. in A., Methylalkohol, unl. in W., Aceton, Essigester, PAe., Bzl., Dibenzyläthylpropylsilicandisulfosaures Barium,  $\text{BaC}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}$ , Krystalle aus wss. A., wl. in W. (Journ. Chem. Soc. London 97. 142—54, Februar. Nottingham. Univ. College.) FRANZ.

**Ern. Fourneau**, *Aminoalkohole. Derivate der Glycerin- und Phenoläther*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 229; C. 1909. I. 1318.) Die Angaben der Literatur über die Einw. der Glycerinchlorhydrine auf die Phenole in Ggw. oder Abwesenheit von Alkali enthalten verschiedene Irrtümer. Eine Nachprüfung ergab folgendes. Erhitzt man Phenol und Epichlorhydrin im Rohr auf höhere Temp. oder läßt man Phenolnatrium auf Epichlorhydrin oder Dichlorhydrin einwirken, so erhält man stets mindestens 3 gut definierte Prodd., unter gewissen Bedingungen deren 4, sicherlich ist aber die Rk. eine noch kompliziertere. Die 3 Hauptprodd. sind Phenoxypropenoxyd, Phenoxypropanolchlorhydrin und Diphenolglycerin. Das Mengenverhältnis dieser Verbb. schwankt mit den Versuchsbedingungen. Erhitzt man z. B. je 65 g Phenol und Epichlorhydrin einen Tag im Rohr auf 160°, so entstehen neben etwas Oxyd 25—30 g Chlorhydrin u. 12—15 g Diphenolglycerin. Aus 200 g Phenol, 300 g 30% ig. Natronlauge und 200 g Epichlorhydrin erhält man 100 bis 110 g Oxyd und 30 g Chlorhydrin neben Diphenolglycerin. Läßt man 441 g Phenol, gel. in 1800 g 30% ig. Natronlauge, auf 655 g Dichlorhydrin einwirken, so bilden sich 260 g Oxyd, 80 g Chlorhydrin und Diphenoxydipropanoloxyd (?).

*Phenoxypropenoxyd*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2$ , bisher nur von LINDEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 2145; C. 91. II. 345) beschrieben, bewegliche Fl. von angenehmem, aber schwachem Geruch,  $\text{Kp}_{-7,5} 242,5^\circ$ , mischbar mit den organischen Lösungsmitteln, ausgenommen PAe., wl. in W., bildet mit diesem Hydrate, denn die k. gesättigte Lsg. trübt sich stark beim Erhitzen, nur schwierig von den letzten Spuren W. zu befreien, schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. — *Phenoxychlorpropanol*, ebenfalls von LINDEMANN beschrieben, sirupöse Fl.,  $\text{Kp}_{-21} 170^\circ$ ; die k. gesättigten wss. Lsgg. trüben sich beim Erhitzen. — *Diphenolglycerin*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , von verschiedenen Autoren als Phenoxypropenoxyd beschrieben, Blättchen aus  $\text{CCl}_4$ , F. 82°, wird durch W. bei 200° nicht hydrolysiert, verbindet sich nicht mit Aminen. — *Diphenoxydipropanoloxyd* (?),  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , Blättchen aus  $\text{CCl}_4$ , F. 81°,  $\text{Kp}_{-18} 300-305^\circ$ . — *Phenoxypropandiol*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , durch Erhitzen des Phenylpropenoxyds mit 1,5 Mol. W. im Rohr auf 160°, Nadeln oder Blättchen aus Bzl., F. 69°,  $\text{Kp}_{-22} 200^\circ$ , zl. in W. von 15°, ll. in W. von 30°, mischbar mit W. von 60°, l. in A. u. Aceton, wl. in Ä. u. Bzl., Geschmack kühl u. etwas Brechen erregend, ruft auf der Zunge ein Gefühl der Unempfindlichkeit hervor. *Acetat*, geruchlose, sirupöse Fl.,  $\text{Kp}_{-18} 192^\circ$ . — *Phenoxyäthoxypropanol*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ , aus dem Phenoxypropenoxyd u. A. bei 150°, geruchlose Fl.,  $\text{Kp}_{-25} 158-160^\circ$ , wl. in W.

Aliphatische u. aromatische Organomagnesiumverbb. reagieren mit dem Phenoxypropenoxyd verschieden. Bei der Einw. von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ , z. B. erhält man einfach das *Bromhydrin des Phenoxypropans*, Fl.,  $\text{Kp}_{-18} 160-162^\circ$ , während das  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  normal reagiert u. in guter Ausbeute *Phenoxypropanolbenzol*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , Blättchen aus Bzl., F. 91—92°, unl. in W., l. in Ä., liefert. — *p-Kresoxypropenoxyd*, bereits von LINDEMANN beschrieben,  $\text{Kp}_{-25} 259^\circ$ ; als Nebenprodukt bildet sich das *Di-p-kresolglycerin*, welches von COHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2597; C. 1907. II. 398) für das Oxyd gehalten worden ist. — *Naphthoxypropenoxyd*,

bereits von LINDEMANN beschrieben, Blättchen aus Ä., F. 81°, Kp.<sub>16</sub> 217°, Kp.<sub>200</sub> 263°, l. in Ä. und A., wl. in verd. A. Gleichzeitig bildet sich das *Dinaphtholglycerin*, Blättchen aus A. F. 116°, wl. in k., ll. in h. A. und Aceton. — Durch 8—10 tägige Einw. von 250 g p-Nitrophenol, gel. in 400 g Natronlauge von 36° Bé, auf 240 g

Dichlorhydrin erhält man *p-Nitrophenoxypropenoxyd*,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2$ , gelbe Tafeln aus absol. A., F. 69°, zl. in Ä., das entsprechende Chlorhydrin u. das *Dinitrophenolglycerin* (*Di-p-phenoxypropanol*)  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ , hellgelbe Nadeln aus sd. Holzgeist, F. 122—123°, unl. in Ä., swl. in A. und Bzl., zl. in h. Essigester und Aceton. — Das von LINDEMANN bei der Einw. von Epichlorhydrin auf Brenzcatechin erhaltene Prod. vom F. 92° ist nicht das Dioxyd,

$\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2$ , sondern identisch mit dem *Brenzcatechinglycerinäther* von MOUREU (Ann. Chim. et Phys. [7] 18. 76; C. 99. II. 620). Das wirkliche Oxyd, eine in Alkalien unl., dickliche Fl., konnte Vf. nicht völlig reinigen; es bildete mit Dimethylamin eine dunkelgefärbte, fl., in SS. l. Base. — *Guajacoxypropenoxyd*, F. 79,5°, Kp.<sub>16</sub> 170°. — *Thymoxypropenoxyd*, farblose Nadeln aus Ä., F. 88°, Kp.<sub>20</sub> 180°.

Die obigen Oxyde und Chlorhydrine bilden mit den Aminen *Aminoalkohole* von der Formel  $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NR}'\text{R}''$ . — *Diphenoxypropanolamin*,  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2)_2\text{NH}$ , durch eintägiges Erhitzen von 30 g Phenoxychlorpropanol mit 300 g 25% ig.  $\text{NH}_3$  im Rohr auf 125°, Krystalle aus Bzl., F. 97—98°, wl. in Ä.; Chlorhydrat, Blättchen aus sd. W., F. 175°, zl. in A., wl. in W. — *Phenoxydimethylaminopropanol*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , aus Phenoxypropenoxyd und Dimethylamin in Ggw. von Bzl. im Rohr bei 125°, Fl., Kp.<sub>13</sub> 161°, Kp.<sub>25</sub> 169°, wl. in k. W., unl. in sd. W., bildet sirupöse Salze, reduziert in salzsaurer Lsg. Goldchlorid; Pikrat, Blättchen aus verd. A., F. 105°. *Benzoylderivat*, Fl., Kp.<sub>15</sub> 226°; Chlorhydrat, Blättchen aus Aceton, F. 166°. *Bromäthylat*, F. 112°, sehr hygroskopisch. *Bromäthylat des Benzoylderivates*, F. 153°. Chlorhydrat des *Phenylbromacetyl-derivates*, Nadeln aus W., die sich in einigen Tagen in Prismen verwandeln, F. 152—153°. Chlorhydrat des *Äthylcarbonats*, Nadeln aus Aceton, F. 148°. — *p-Methylphenoxydimethylaminopropanol*, aus p-Kresoxypropenoxyd und Dimethylamin, Kp.<sub>10</sub> 175—176°, gleicht im übrigen dem Phenoxydimethylaminopropanol. Chlorhydrat des *Benzoylderivates*, Nadeln aus absol. A. + Ä., F. 156°. — *Methoxy-2-phenoxydimethylaminopropanol*, Krystalle, F. 61°, ll. in A., wl. in k., zl. in h. Ä., unl. in PAe. *Jodmethylat*, blumenkohlartig gruppierte Nadeln aus A. + Ä., F. 114°, ll. in absol. A. Chlorhydrat des *Benzoylderivates*, F. 142°. — *Naphthoxydimethylaminopropanol*, Nadeln aus Ä., F. 81—82°, Kp.<sub>11</sub> 217°. *Jodmethylat*, Krystalle aus A., F. 204°. — *p-Nitrophenoxydimethylaminopropanol*, große, durchscheinende Tafeln oder kleine Prismen aus Ä., F. 81—82°, wl. in Ä., fast unl. in W., ll. in A. Pikrat, Krystalle aus A., F. 153°, l. in Aceton, wl. in A., unl. in W. Chlorhydrat des *Benzoylderivates*, hellgelbe Nadeln aus Holzgeist, F. 181°, wl. in k. absol. A., zl. in h. W. — *Thymoloxydimethylaminopropanol*, Kp.<sub>11</sub> 177°, krystallisiert beim Erkalten. *Jodmethylat*, Blättchen aus absol. A., F. 160°.

*Phenoxypropanolaminlin*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ , aus 150 g Anilin u. 200 g Phenoxypropenoxyd bei 130°, Nadeln aus 60% ig. A., F. 57°, l. in A. u. den Mineralsäuren, zl. in Ä., zwl. in PAe, gibt in saurer Lsg. mit Goldchlorid einen violettroten, in Schmutziggrün übergehenden Nd., mit Kaliumquecksilberjodid eine grüne, ölige Fällung. — *Phenoxypropanolphenetid*, Nadeln aus 60% ig. A., F. 95°, l. in Aceton und Essigester, wl. in Ä., unl. in W., PAe. und verd. Mineralsäuren. — Bei der von BILLON u. LAUNOY ausgeführten pharmakologischen Unters. dieser Substanzen stellte sich heraus, daß die Aminoalkohole im besonderen stark aus-

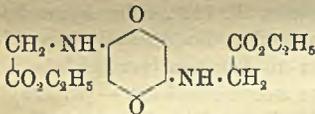
geprägte antipyretische und analgetische Eigenschaften besitzen, aber auf das Herz ungünstig wirken. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 1. 55—61. 16/1. 97—103. 1/2.)

DÜSTERBEHN.

**Harald Lundén**, *Phenol und m-Nitrophenol als Säuren*. Ist  $k_a$  die Dissoziationskonstante von Phenol,  $k_b$  die von Ammonium und  $K_w$  das Prod. der Konzentrationen der Wasserionen, so berechnet sich aus gemessenen Leitfähigkeiten von Lsgg. von *Ammoniumphenolat*  $\frac{k_a \cdot k_b}{K_w}$  im Mittel = 0,315 für 10°, = 0,255 für 15°, = 0,183 für 25°, = 0,105 für 40°, = 0,076 für 50°,  $K_w \cdot 10^{14}$  selbst aber ist bei 10, 15, 25, 40 u. 50°, bezw. 0,29, 0,44, 0,99, 2,86, 5,31. Die direkt beobachteten spezifischen Leitfähigkeiten von Phenollsgg. stimmen mit den aus  $k_a$  berechneten gut überein. Auch die Leitfähigkeit von *m-Nitrophenol* wurde gemessen u. daraus als Dissoziationskonstante  $k_a$ . 10° für 10, 15, 25, 40, 50° gefunden, bezw. 3,3, 3,9, 5,3, 7,7, 9,5. Aus den hydrolytischen oder Dissoziationswerten wurde die *Neutralisationswärme des Phenols* = 7605—6,5 t Grammc. und die *Dissoziationswärme* = -7095 + 43,5 t Grammc. gefunden, in guter Übereinstimmung mit Werten, welche BERTHELOT aufgestellt hat. Die Dissoziationswärme von *m-Nitrophenol* beträgt -6180 + 47,9 t, die Neutralisationswärme 8520—2,1 t Grammc. Die freie Energie kann berechnet werden nach der Gleichung:  $A = RT \log_{nat} k$ , wo  $k$  die Dissoziations- oder Hydrolysekonstante ist. Im übrigen verweist Vf. auf frühere Arbeiten. (Ztschr. f. physik. Ch. 70. II. ARRIENTUS-Festband 249—55. Febr. 1910. [Febr. 1909.] Stockholm. NOBEL Inst. Physik.-chem. Lab.) LEIMBACH.

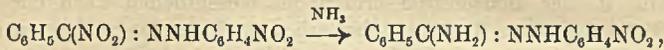
**Emil Fischer und Hans Schrader**, *Verbindungen von Chinon mit Aminosäureestern*. Glykokollester und *Benzochinon* geben in kalter alkoh. Lsg. eine tiefrote Fl., dann ebenso gefärbte Krystalle, welche (nach der Analogie mit der Wrkg. von Anilin auf Chinon) wohl der *Diäthylester des Diglycinochinons* (Formel nebenstehend) sind. Der hierbei gebildete H läßt aus einem anderen Teil des Chinons Hydrochinon entstehen. Ähnliche Prodd. ergeben einerseits Benzochinon und Alaninester, andererseits Toluchinon und Glykokollester. Der Vorgang findet nicht ausschließlich in diesem Sinne statt.

*Diäthylester des Diglycinochinons*,  $C_{14}H_{18}O_8N_2$  (Mol.-Gew. 310,16); aus 10,3 g Glykokolläthylester und 30 cem A. mit 16,2 g Benzochinon in 300 cem A. unter Kühlung; rote, scheinbar quadratische Platten (aus h. Chlf.); schm. bei 210° (215° korr.) zu einer dunkelbraunen Fl.; die dunkelrote Farbe wird beim Erwärmen auf 160° hellrot; ll. in h. Pyridin, Acetylentetrachlorid und h. Amylalkohol, zwl. in h. Essigester und Toluol, unl. in W., PAc. und Ä.; 1 g löst sich in etwa 270 cem h. A.; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit dunkelroter Farbe, in der 15-fachen Menge HCl (D. 1,19) mit violetter Farbe, gibt schließlich eine farblose krystallinische Masse damit, die sich wie ein Hydrochlorid verhält; l. in alkoh. KOH mit blauvioletter, unbeständiger Färbung, in verd., wss. NaOH mit tieferer Farbe, die beim Erwärmen dunkelbraun wird, wobei Geruch nach  $NH_3$  auftritt; gibt mit Brom in Chlf. *Glykokollesterhydrobromid*,  $C_{14}H_{18}O_8N \cdot HBr$  (184,05); entsteht auch aus Glykokollester u. HBr; Nadeln; schm. gegen 172—173° (175—176° korr.) unter schwacher Gasentw. — *Diäthylester des Dialaninochinons*,  $C_{15}H_{22}O_8N_2$  (338,19) =  $C_6H_2O_2[NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5]_2$ ; aus 14 g Chinon in 175 cem Ä. mit 10 g dl-Alaninäthylester u. 10 cem Ä. nach 5 Stdn.; beim Extrahieren mit Chlf. bleibt Chinhydron zurück; langgestreckte, schmale, hellrote Prismen (aus Methylalkohol); biegsame, blaßrote Nadeln (aus h. W.); F. 140° (korr.); merklich l. in h. W. mit hellroter Farbe, ll. in Aceton und Eg., schwerer l. in A., Bzl., Ä. und PAc.; geht in alkoh. Suspension durch wenig Alkali mit

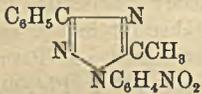


feurig roter ins violett spielende Farbe in Lsg.; die Lsg. wird dann schmutziggelblich braun und gibt einen Nd. — *Diäthylester des Diglycinotoluchinons*,  $C_{15}H_{20}O_6N_2$  (324,18) =  $C_6H(CH_3O)_2(NH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5)_2$ ; aus 10 g Toluchinon in 90 ccm absol. A. mit 5,6 g Glykokollester und 10 ccm A. bei 10°; feine Nadelchen (aus h. W.); rote, meist sechseckige Blättchen (aus Essigester + PAe.), auch flache, spießartige, ziegelrote Krystalle; schm. gegen 160° (korr. 162°); swl. in h. W., zll. in h. Aceton und Chlf., l. in A., swl. in PAe.; gibt in alkoh. Suspension mit wenig Alkali eine dunkelviolette Färbung, die sich bald in dunkelrot und dann in einen schmutzigen Nd. verwandelt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 525—29. 26/2. [8/2.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

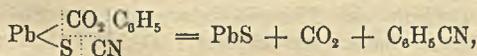
**G. Ponzio**, *Einwirkung von Ammoniak auf das p-Nitrophenylhydrazon des Phenylnitroformaldehyds*. (Vgl. S. 817 u. 818.) Dabei entsteht hauptsächlich das *p-Nitrophenylhydrazon des Phenylaminoformaldehyds*:



d. h. die direkt am aliphatischen C gebundene Nitrogruppe wird reduziert. Vf. nennt, entsprechend der bisher üblichen Nomenklatur, die so erhaltene Verb. unter Zugrundelegung der tautomeren Formel  $C_6H_5C : N(NH \cdot NHC_6H_4NO_2)$  *Benzenyl-p-nitrophenylhydrazidin*. Zu seiner Darst. wurde das p-Nitrophenylhydrazon des Phenylnitroformaldehyds (mit 95% der theoretischen Ausbeute) zunächst gewonnen, indem 9,3 g Anilin mit 8 g  $NaNO_2$  u. 20 ccm konz. rauchender HCl in Ggw. von 60 g Eis diazotiert, mit einer wss. Lsg. von 40 g Natriumacetat, 22 g Phenylindinromethankalium in 500 ccm W. behandelt u. noch feucht in wenig Ä. gel. wurden. Beim Eintragen des Hydrazons in die zehnfache Gewichtsmenge mit  $NH_3$  gesättigten absol. A. wurden 10—15% an *Di-p-dinitrotetraphenyltetrazolin*,  $C_{20}H_{20}O_4N_6$ , F. 312° unter Zers., und aus den Mutterlaugen beim Eingießen in W. und Eis das *Benzenyl-p-nitrophenylhydrazidin*,  $C_{13}H_{12}O_2N_4$  (Ausbeute 75—80% des Nitrohydrazons), erhalten. Rotbraune, grün reflektierende Nadeln (aus A. oder W.), bezw. grüne Prismen (aus Bzl.); die verschiedenen Krystallformen gehen leicht ineinander über; swl. in k., etwas l. in sd. W., fast unl. in PAe., ll. in allen SS. und in Alkalien; in letzteren sich zers. Chlorhydrat,  $C_{13}H_{12}O_2N_4 \cdot HCl$ , gelbliche Prismen, F. 245° unter Zers., swl. in k. W., l. in A. *Oxalat*,  $C_{13}H_{12}O_2N_4 \cdot H_2C_2O_4$ , aus der äth. Lsg. der Base mit einer äth. Lsg. von Oxalsäure, bezw. beim Erhitzen der Base mit wss. Oxalsäure. Gelbliche Blättchen, F. 212° unter Zers., wl. in W., l. in A. Das Hydrazin gibt, mit Acetanhydrid gekocht, das *1-p-Nitrophenyl-3-phenylmethyltriazol*,  $NO_2C_6H_4C_6H_5(C_2N_3)CH_3$ , beistehender Formel; gelbliche Blättchen (aus A. oder Aceton), F. 142°, l. in k. Bzl. und Chlf., wl. in Ä., unl. in Lg. (Gazz. chim. ital. 40. I. 77—86. 18/2. 1910. [Okt. 1909.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTR-Cöthen.



**E. Emmet Reid**, *Studien zur Darstellung von Nitrilen*. Der Vf. studierte eingehend die Darst. von Nitrilen aus der betreffenden *Carbonsäure* u. *Bleirhodanat*, besonders an der *Benzoesäure*. Geht man davon aus, daß sich diese Rk. entsprechend der bekannten Darstellungsweise der Ketone und der Aldehyde aus Ca-Salzen der Säuren schreiben läßt:



so müßte die Möglichkeit einer ähnlichen Rk. auch beim Ersatz des Rhodanats

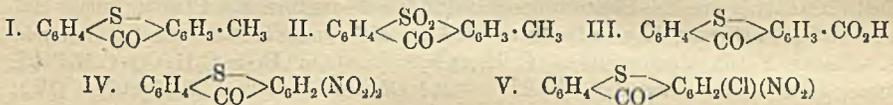
durch ein Cyanat gegeben sein. Da Rhodanate aus Cyaniden und S entstehen, so versuchte der Vf., ein Gemenge solcher anzuwenden. Auch aus einem Carboxylsalz und einem Cyanid müßte ein Nitril gebildet werden. Tatsächlich entsteht bei dieser Rk. ein solches neben CO u. vielen Nebenprodd., also in komplizierter Rk.

Der Vf. erhitzte trockene und gepulverte Gemische aus *Blei-, Natrium-, Zink- und Bariumbenzoat mit Kalium- und Bleicyanat, Kalium-, Blei- und Bariumrhodanat, Bleicyanid + S, Kaliumferrocyanid + S, Silbercyanid + S und Bleiferrocyanid ohne S* in Retorten, behandelte das Destillat mit W. und  $\text{NH}_3$  bis zum Geruch danach, destillierte das Gemisch dann mit Wasserdampf u. salzte aus. Er erhielt so aus allen Kombinationen bedeutende, aber unterschiedliche Mengen an *Benzonitril* und fand, daß die beste Methode zur Darst. im Laboratorium die Dest. von trockenem Zinkbenzoat mit trockenem Bleirhodanat ist; auch ein Gemisch äquivalenter Mengen von Bleiferrocyanid und S kann statt des Rhodanats angewendet werden. (Ferrocyanide können bei organischen Synthesen bisweilen Cyanide ersetzen.) Die B. des Benzonitrils erfolgt im wesentlichen nach der oben angegebenen Gleichung. Der Rückstand hinterließ nach der Dampfdest. zwei Körper, in starker NaOH unl., lange, hellgelbe, seidenglänzende Nadeln oder perlähnliche, weiße Schüppchen (aus 140 Tln. kochendem W. weiße Nadeln) vom F.  $138^\circ$ , Kp. etwa  $280^\circ$ , die mit Wasserdampf leicht flüchtig sind u. beim Erhitzen mit starkem Alkali  $\text{NH}_3$  entwickeln, daneben in starker NaOH lösliche, lange, leicht strohgelb gefärbte Nadeln (aus 230 Tln. kochendem W.) vom F.  $230^\circ$ , die in  $\text{NH}_3$  unl. sind und beim Erhitzen mit starkem Alkali ebenfalls  $\text{NH}_3$  entwickelten. — Von substituierten Benzoessäuren lieferten die drei Aminbenzoessäuren nach dieser Methode keine Nitrile, die Nitrobenzoessäuren explodierten, Salicylsäure und Phthalsäure gaben komplizierte Prodd. Aus *m-brombenzoesaurem Blei* u. Bleirhodanat entstand das *Nitril* in 60%ig. Ausbeute, aus *p-brombenzoesaurem Blei* mit Bleirhodanat oder Bleiferrocyanid und S desgleichen das mit Wasserdampf langsam destillierende, reiner aus A. zu erhaltende *Nitril*. Die Methode dürfte bei einer größeren Anzahl von aromatischen SS., wohl auch in der Fettreihe in gleicher Weise anwendbar sein. — *Zur Darst. von Bleibenzoat* schm. man Benzoessäure in einer Schale und trägt die berechnete Menge Bleioxyd unter beständigem Rühren ein, wobei man die Temp. allmählich bis auf  $210^\circ$  steigert. Das gepulverte Prod. ist praktisch weiß. *Bleirhodanat* (dargestellt aus verd., mäßig warmen neutralen Lsgg. von  $\text{NH}_4\text{SCN}$  u.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) ist in reinem Zustande weiß und wasserfrei, färbt sich aber am Licht dunkel. — *Zur Darst. von Benzonitril* fügt man zu einer h. Lsg. von 50 g NaOH in 400 ccm W. 150 g Benzoessäure, neutralisiert vorsichtig mit  $\text{NH}_3$  oder Sodalsg., mischt damit gut eine Lsg. von 180 g Zinksulfat in 400 ccm h. W., filtriert heiß das Zinkbenzoat, wäscht mehrere Male, trocknet auf Papier und erhitzt mehrere Stunden auf  $200^\circ$ . Andererseits löst man 175 g  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  oder 200 g Bleiacetat in 500 ccm warmem W., mischt mit einer Lsg. von 80 g  $\text{NH}_4\text{SCN}$  in 500 ccm W., wäscht den Nd. von Bleirhodanat gut mit W., dann zweimal mit A. und trocknet auf Papier, dann durch mehrstündiges Erhitzen auf  $120-140^\circ$ . Nun mischt man 120 g trockenes Zinkbenzoat mit 160 g Bleirhodanat im Mörser, erhitzt das Gemisch in der Retorte so lange, bis Fl. durch einen Kühler übergeht; gegen das Ende erhitzt man höher. Aus dem Destillat erhält man das Nitril durch Behandeln mit  $\text{NH}_3$ , Dest. mit Dampf und Aussalzen. (Amer. Chem. Journ. 43. 162—81. Februar. JOHNS HOPKINS Univ.)

BLOCH.

**Fritz Mayer**, *Derivate der Thiosalicylsäure und des Thioxanthons*. Der Vf. hat nun (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3047; C. 1909. II. 1455) Methyl-, Carbonyl-, Polynitro- u. Chlornitroderivate der Phenylthiosalicylsäure u. des Thioxanthons dargestellt, z. B. 4-Methyldiphenylsulfid-2'-carbonsäure (aus o-Diazobenzoessäure und

p-Thiokresol), Diphenylsulfid-2,2'-dicarbonsäure aus o-Chlorbenzoesäure und Thio-salicylsäure etc. (vgl. den experimentellen Teil). Die Diphenylsulfiddicarbonsäure wird von Chromsäure vollkommen zerstört, wie das bei o-Derivaten häufig ist, liefert aber in Form der Ester auf diese Weise die entsprechenden Sulfoxydsäure-ester. Dinitrodiphenylsulfidcarbonsäure läßt sich durch längeres Kochen mit überschüssiger Chromsäure, entgegen der früher aufgestellten Regel, in die zugehörige Sulfoncarbonsäure verwandeln. Die Kondensation der Dinitrodiphenylsulfidcarbonsäure zum entsprechenden Thioxanthon wird durch die beiden  $\text{NO}_2$ -Gruppen beeinflusst. Die Neigung zur Ringbildung ist so gering, daß das Säurechlorid (welches zur Kondensation statt der S. angewendet wurde) mit dem als Lösungsmittel vorhandenen Bzl. reagiert und sich 2,4-Dinitro-2'-benzoyldiphenylsulfid bildet, beim Ersatz des Bzl. durch Toluol das entsprechende Toluylderivat. Die Kondensation gelingt dagegen mit Nitrobenzol als Lösungsmittel, welches nach ULLMANN mit Säurechloriden nicht reagiert.



Experimenteller Teil. *4-Methyldiphenylsulfid-2'-carbonsäure*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ; entsteht beim Zugießen einer Diazolsg. aus 10 g Anthransäure, 5,5 g  $\text{NaNO}_2$  u. 16 cem roher HCl zu einer 70° warmen Lsg. von 9,6 g p-Thiokresol in 25 cem W. und 15 g NaOH; gibt mit Chromsäure in Eg. *4-Methyldiphenylsulfoxyd-2'-carbonsäure*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ; feine, fast weiße Nadeln (aus Eg.); F. 244° (erweicht bei 236°); ll. in A., l. in Eg. — *2-Methylthioxanthon*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{OS}$  (I); aus 4-Methyldiphenylsulfid-2'-carbonsäure und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 100° nach 1 Stde; hellgelbe Nadeln (aus A. + W.); derbe Krystallkrusten (aus Eg.); F. 123°; ll. in h. Eg., A. und Bzl., swl. in Lg., l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; gibt mit Chromsäure und Eg. nach 30 Min. *2-Methylbenzophenonsulfon* (II); Krystalle (aus Eg.). — *Diphenylsulfid-2,2'-dicarbonsäure*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S} = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ; man erhitzt eine Lsg. von 3 g Thio-salicylsäure u. 3 g o-Chlorbenzoesäure mit 5,5 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  u. 15 cem W. und etwas Kupferpulver 3 Stdn. auf 135–140°; feine, weiße Nadeln (aus Eg.); F. 229–230°; sublimiert; ll. in A., wl. in h. W.; l. mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — *Dimethylester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ ; Krystalle (aus A.), F. 84°. — *Diäthylester*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{S}$ ; weiße, drusenförmige Krystallkrusten (aus verd. A.); F. 57–58°. — *Diphenylsulfoxyd-2,2'-dicarbonsäure*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S} = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ; aus einem der Ester durch Verseifung; weiße Säulen (aus verd. Essigsäure); F. 312°; ll. in Methylalkohol, A. und Eg., wl. in W., unl. in Bzl. und Lg. — *Dimethylester*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}$ ; aus dem Dimethylester der Diphenylsulfid-2,2'-dicarbonsäure durch Oxidation; weiße Tafeln (aus Methylalkohol); F. 156°. — *Diäthylester*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{S}$ ; derbe Nadeln (aus Lg.); F. 107–108°. — *Diphenylsulfon-2,2'-dicarbonsäure*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S} = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ; aus der Diphenylsulfiddicarbonsäure in Sodalsg. mit  $\text{KMnO}_4$ ; weiße, verfilzte Nadeln (aus Lg.); F. 138–139°; sublimiert leicht; ll. in Essigsäure und A., wl. in k. W. und Lg. — *Thioxanthon-4-carbonsäure*,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{S}$  (III); aus Diphenylsulfiddicarbonsäure und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf dem Wasserbade nach 1½ Stdn.; gelbe, mkr. Krystalle (aus Eg.); F. 336–337°; swl. in Eg., unl. in W., A., Bzl., Ä. und Lg.; l. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; gibt beim Erhitzen mit Ätzkalk Thioxanthon. — *Methylester*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S}$ ; schwach gelbe Krystalle; F. 191°; ll. in Eg., wl. in Lg. — *Thioxanthon-4-carbonsäureamid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{NS}$ ; man verwandelt die S. mit  $\text{PCl}_5$  u. Bzl. in das Chlorid und leitet in die sd. Lsg.  $\text{NH}_3$  ein; hellgelbe Nadeln (aus Eg.); F. 286°; wl. in W.

*2,4-Dinitrodiphenylsulfid-2'-carbonsäure*,  $C_{13}H_9O_6N_2S = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ ; man erhitzt 10 g 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol, 8 g Thiosalicylsäure, 7 g  $K_2CO_3$  u. etwas Kupferpulver mit Bzl. 1 Stde. auf dem Wasserbade; gelbe Krystalle (aus Eg.); F. 179 bis 180°. — *Methylester*; entsteht durch Vermischen einer Xylollsg. von 10 g 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol mit 8,4 g Thiosalicylsäuremethylester u. 1,1 g Na, gelöst in Methylalkohol, u. Erhitzen auf 130°; gelbe Krystalle; F. 117—117 1/2°. — Die S. gibt mit Chromsäure u. Eg. *2,4-Dinitrodiphenylsulfoxid-2'-carbonsäure*,  $C_{13}H_9O_7N_2S = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ ; derbe, grünlichgelbe Krystalle (aus Eg.); F. 239—240°. — *Methylester*,  $C_{14}H_{10}O_7N_2S$ ; entsteht außer durch Methylierung der S. auch durch Oxydation des Sulfidcarbonsäureesters; gelbe Nadeln (aus A.); F. 171—172°. — *2,4-Dinitrodiphenylsulfon-2'-carbonsäure*,  $C_{13}H_9O_8N_2S = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ ; entsteht aus der Sulfidcarbonsäure in Sodalsg. mit  $KMnO_4$  oder beim Kochen mit Chromsäure in Eg.-Lsg.; fast weiße Blättchen (aus Eg.); F. 215—217°; erweichen bei 200°. — *2,4-Dinitro-2'-benzoyldiphenylsulfid*,  $C_{16}H_{11}O_6N_2S = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C_6H_4(CO \cdot C_6H_5)$ ; aus 2,4-Dinitrodiphenylsulfid-2'-carbonsäure mit  $PCl_5$  u. wenig Bzl. und  $AlCl_3$ ; hellgelbe Krystallwarzen; F. 155—156°; mit Toluol statt Bzl. entsteht *2,4-Dinitro-2'-toluyldiphenylsulfid*,  $C_{20}H_{14}O_6N_2S = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C_6H_4(CO \cdot C_6H_4CH_3)$ ; feine, gelbe Nadeln (aus A.); F. 122°. — *2,4-Dinitrothioxanthon*,  $C_{13}H_9O_5N_2S$  (IV.); aus Dinitrodiphenylsulfidcarbonsäure beim Erhitzen mit  $PCl_5$  in Nitrobenzollsg. u. Zufügen von  $AlCl_3$ ; grünlichgelbe, metallisch glänzende Nadeln (aus Eg.), F. 225 bis 226°.

*2,4,6-Trinitrodiphenylsulfid-2'-carbonsäure*,  $C_{13}H_7O_3N_3S = (NO_2)_3C_6H_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ ; aus 6,2 g Pikrylchlorid, 4 g Thiosalicylsäure, 3,5 g  $K_2CO_3$ , etwas Kupferpulver und etwas Bzl. auf dem Wasserbade nach 1 Stde.; gelbe Krystalle (aus Eg.); F. 240—241°. — *Methylester*; entsteht durch Methylierung oder durch Einw. von Pikrylchlorid auf Thiosalicylsäuremethylester; rotgelbe Nadeln (aus A. oder Eg.); F. 181,5°. — *2-Nitro-4-chlordiphenylsulfid-2'-carbonsäure*,  $C_{13}H_9O_4NClS = (NO_2)(Cl)C_6H_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ ; aus 9,6 g 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol, 8,4 g Thiosalicylsäuremethylester, 1,1 g Na, in wenig Methylalkohol gel., mit etwas Toluol bei 140° nach 1 Stde.; man verseift; gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 155—156 1/2°; gibt mit  $PCl_5$  in Benzollsg. und  $AlCl_3$  *2-Chlor-4-nitrothioxanthon*,  $C_{13}H_9O_4NClS$  (V.); gelbe, feine Nadeln (aus Eg.); F. 219—220°. — *2-Nitro-5-chlordiphenylsulfid-2'-carbonsäure*,  $C_{13}H_9O_4NClS = (Cl)(NO_2)C_6H_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ ; aus 10 g 1-Chlor-3,4-dinitrobenzol, 7 g Thiosalicylsäure u. 7 g entwässerter Soda mit Bzl. u. Kupferpulver auf dem Wasserbade; man trennt durch Eg. die nebenbei entstehende schwerer l. Dithiosalicylsäure ab und fällt mit W. aus; gelbe Krystalle (aus Eg.); F. 188—189°; gibt mit  $PCl_5$  u.  $AlCl_3$  in Benzollsg. *1-Chlor-4-nitrothioxanthon*,  $C_{13}H_9O_4NClS$ ; gelbe Nadeln (aus Eg.); F. 204—205°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 584—96. 26/2. [4/2.] Chem. Lab. physik. Verein u. Akademie Frankfurt a. M.)

BLOCH.

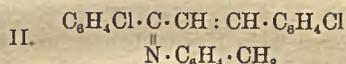
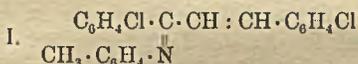
**Alex. McKenzie** und **Herbert Brooke Perren Humphries**, *Versuche über die Waldensche Umkehrung*. Teil III. *Optisch-aktive  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenylpropionsäuren und die entsprechenden  $\beta$ -Brom- $\beta$ -phenylpropionsäuren*. Die aktiven Milchsäuren verhalten sich bei der WALDENSchen Umkehrung ganz anders als die Mandelsäuren (Journ. Chem. Soc. London 95. 777; C. 1909. II. 23). Um nun festzustellen, ob eine Umkehrung auch eintritt, wenn das Carboxyl nicht am asymm. C steht, u. ob die Phenylgruppe einen besonderen Einfluß auf die Umkehrung hat, wurden die optisch aktiven  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenylpropionsäuren in die  $\beta$ -Brom- $\beta$ -phenylpropionsäuren umgewandelt; da hierbei stets die gebromte S. das entgegengesetzte Drehungsvorzeichen hat wie die ursprüngliche Oxysäure, u. in jedem Falle wieder in diese übergeht, so scheint hier keine Umkehrung einzutreten. Die entsprechenden Methylverb., nämlich die  $\beta$ -Oxybuttersäure und ihre Derivate, sind

kürzlich von E. FISCHER u. SCHEIBLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1219; C. 1909. I. 1541) untersucht worden. — Experimentelles. Die durch Kochen von  $\beta$ -Brom- $\beta$ -phenylpropionsäure (FITTIG, BINDER, LIEBIGS Ann. 195. 131) mit W. dargestellte  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenylpropionsäure läßt sich durch Krystallisation ihres Morphinsalzes aus W., wobei sich das Salz der l-Säure abscheidet, leicht spalten. Die aus dem Salz freigemachte l- $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenylpropionsäure,  $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , bildet farblose Nadeln aus Bzl., F. 115–116°, wl. in W., Bzl.,  $[\alpha]_D^{20} = -18,9^0$  ( $c = 5,153$  in A.). — d- $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenylpropionsäure,  $C_9H_{10}O_3$ , Krystalle aus Bzl., F. 115–116°,  $[\alpha]_D^{18} = +19,2^0$  ( $c = 5,194$  in A.). Bei Einw. von HBr oder PBr<sub>5</sub> auf die Oxy Säuren entstehen gebromte SS. mit entgegengesetzter Drehung; bei der Rk. tritt starke Racemisierung ein; der höchste beobachtete Wert für  $[\alpha]_D$  war 96,2°; die Hydrolyse der Bromphenylpropionsäuren mit W., Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder Ag<sub>2</sub>O führt zur Stammverb. zurück. — d- $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenylpropionsäureäthylester, nach FISCHER-SPEIER dargestellt,  $[\alpha]_D = +14,1^0$  ( $c = 4,717$  in A.), wird durch HBr oder PBr<sub>5</sub> unter beträchtlicher Racemisierung in linksdrehenden Bromester verwandelt. (Journ. Chem. Soc. London 97. 121–26. Februar. London. BIRCKBECK College.) FRANZ.

Arthur William Crossley und Gertrude Holland Wren, 3,5-Dichlor-o-phthalsäure. In seiner Unters. über Dichlorphthalsäuren hat VILLIGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3529; C. 1909. II. 1430) übersehen, daß für diese S. bereits ein direkter Konstitutionsbeweis erbracht worden ist (vgl. CROSSLEY, RENOUF, Journ. Chem. Soc. London 95. 202; C. 1909. I. 1320). Zur Ergänzung dieses Beweises wurde eine Probe des aus 3,5-Dinitro-o-xylyl dargestellten 3,5-Dichlor-o-xylyls oxydiert, wobei 3,5-Dichlor-o-phthalsäure, F. 164° (Gasentw.), nach vorherigem Erweichen, erhalten wurde. (Journ. Chem. Soc. London 97. 98–99. Februar. London, W. C. 17, Bloomsbury Square. Pharmaceutical Society. Research Lab.) FRANZ.

F. Straus und A. Ackermann, Über isomere Arylimine ungesättigter Ketone. (Vorläufige Mitteilung.) Das Ketchlorid des p,p'-Dichlorbenzalacetophenons sollte nach dem Schema:

$C_6H_4Cl \cdot CCl_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4Cl + HX = C_6H_4Cl \cdot CClX \cdot CH : CH \cdot C_6H_4Cl + HCl$   
 mit Aminbasen Körper geben, in welchen ein Halogenatom durch Reste des Ammoniaks ersetzt ist. Ammoniak selbst reagiert nicht mit dem Chlorid in Bzl.-Lsg., dagegen ist dies bei Arylaminen der Fall. p-Nitranilin gibt das p-Nitro-p,p'-dichlorphenylcinnamylchloromethylanilin,  $C_6H_4Cl \cdot CCl \cdot (NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH : CH \cdot C_6H_4Cl$ . Mit Rücksicht auf die von STRAUS vertretene Auffassung der Ketchloride ist bemerkenswert, daß das Cl-Atom nicht labil geworden ist. Bei der Umsetzung des Ketchlorids mit Anilin werden keine krystallisierenden Verbb. erhalten. p-Toluidin gab bisher kein dem Nitranilinderivat entsprechendes Prod., sondern zwei stereoisomere p-Tolylimine (I. und II.), von denen das eine in gelben Nadeln („gelbes“



Imin) und das andere in gelbstichigen, glänzenden Blättchen („weißes“ Inin) krystallisiert. Das relative Mengenverhältnis, in dem die beiden Imine gebildet werden, ist von der Dauer der Einw. abhängig. Beide Imine sind durchaus stabil, bilden zwei Salzreihen, die sich durch Löslichkeit und F. unterscheiden und mit NaHCO<sub>3</sub> die zugehörigen Ausgangsbasen zurückliefern. Der Unterschied in der Färbung der Imine bleibt bei der Salzbildung erhalten. — Die Verteilung der Raumformeln

auf die beiden Isomeren bleibt vorläufig unsicher. — Bei dem gelben Imin wurde eine zweite, tieferschmelzende, ebenfalls gelb gefärbte Modifikation beobachtet, die weniger stabil ist.

*p-Nitro-p,p'-dichlorphenylcinnamenchlormethylamin*,  $C_{21}H_{15}O_2N_2Cl_2$ . Aus *p,p'*-Dichlorbenzalacetophenon und *p*-Nitroanilin in Bzl. bei 70—80°. Gelbe Blätter aus A., F. 118—119°; meist zwl.; löst sich in konz.  $H_2SO_4$  gelbrot mit blaurotem Dichroismus ohne Abspaltung von HCl. Wird beim Erwärmen mit Eg. + konz.  $H_2SO_4$  unter B. von *p,p'*-Dichlorbenzalacetophenon verseift. Das Anilid gibt in sd., alkoh. Lsg. mit Na-Äthylatlg. eine in rotgelben Nadeln (aus Acetylentetrachlorid) krystallisierende Verb. vom F. 273—274°, die vielleicht das Imin  $C_6H_4Cl \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH:CH \cdot C_6H_4Cl$  darstellt. — Gelbes *p-Tolylimin des p,p'-Dichlorbenzalacetophenons*,  $C_{22}H_{17}NCl_2$ . Man läßt auf das Kotochlorid in Bzl. ca. 40 Stdn. *p*-Toluidin (3 Mol.) bei Zimmertemp. einwirken, filtriert, destilliert das Lösungsmittel im Vakuum bei gewöhnlicher Temp. ab, verreibt den Rückstand mit PAe. und filtriert die ausgeschiedenen Krystalle nach spätestens einer Stde. ab. Bei längerem Stehen vor dem Aufarbeiten entstehen Gemenge der beiden Isomeren, deren Trennung mittels PAe. sehr mühsam ist. Bei mehrwöchiger Versuchsdauer wird fast ausschließlich das hochschm. weiße Imin erhalten. Das niedrigschm. Imin krystallisiert aus PAe. in gelben Nadeln, F. 130—131°, in der Wärme meist ll. außer in PAe., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe. Wird durch Eg. + konz. HCl in *p*-Toluidin u. *p,p'*-Dichlorbenzalacetophenon gespalten. — *Pikrat*,  $C_{22}H_{17}NCl_2 \cdot H_6H_5O_7N_3$ . Aus dem Imin und Pikrinsäure in Bzl. Rotgelbe, benzolhaltige Nadeln, F. 167—168°; wird durch sd. A. in *p,p'*-Dichlorbenzalacetophenon und *pikrinsaures p-Toluidin* (F. 180—181° unter Zers.) gespalten. —  $C_{22}H_{17}NCl_2 \cdot HCl$ . Zeisiggelbe, benzolhaltige Nadeln, F. 170 bis 171°. — Wird das Pikrat in alkoholfreiem Ä. suspendiert u. mit eiskalter, verd. Bicarbonatlg. geschüttelt, so erhält man beim Verdunsten der äth. Lsg. feine, gelbe Nadeln der labilen Form, die äußerlich vollkommen dem gelben *p-Tolylimin* gleichen. Sie schmelzen scharf bei 115° unter Benutzung eines auf die Temp. vorgewärmten Bades. Die Schmelze erstarrt zu Krystallen der stabilen Form, die bei 130° schm. Die wiedererstarrte Schmelze zeigt jetzt nur den höheren F.; das gleiche ist bei umkrystallisierten Präparaten der Fall.

*Weißes p-Tolylimin des p,p'-Dichlorbenzalacetophenons*,  $C_{22}H_{17}NCl_2$ . B. siehe bei dem gelben Isomeren. Fast frei von diesem, scheidet es sich neben salzsaurem Toluidin allmählich aus den Ölen ab, die in den PAe. beim Anreiben des Rohprod. der Einw. von Toluidin auf das Kotochlorid übergehen und durch ihre blaurote, der des Kotochlorids gleichenden  $H_2SO_4$ -Rk. charakterisiert sind. Dünne, farblose Blättchen aus A. oder Ä., die, kompakt zusammengepreßt, einen deutlichen gelben Schimmer besitzen. F. 144—145°; in allen Lösungsmitteln schwerer l. als das gelbe Isomere; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe. Wird durch Eg. + konz. HCl auf dem Wasserbade in *p,p'*-Dichlorbenzalacetophenon und *p*-Toluidin gespalten. — *Pikrat*,  $C_{22}H_{17}NCl_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ . Aus dem Imin in h., absol. A. mittels Pikrinsäure. Krystallbenzolhaltige, gelbe Prismen aus Bzl., schm. benzolfrei bei 116—117° (Zers.); sehr viel leichter l. in Bzl. als das Isomere. —  $C_{22}H_{17}NCl_2 \cdot HCl$ . Aus dem Imin in Bzl. durch HCl-Gas. Weiße Nadeln, F. 100—101°, enthält im Gegensatz zu dem Isomeren kein Krystallbenzol und ist in h. Bzl. ll. An der Luft beständig. Erleidet beim Erhitzen über seinen F. eine komplizierte Zers. — Bei der Zers. der Salze mittels Bicarbonatlg. wird das weiße Imin regeneriert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 596—608. 26/2. [14/2.] Straßburg i. E. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

E. Deussen und A. Hahn, *Beiträge zur Kenntnis der Monoterpene: Über Limonen und Carvon*. Vff. haben zur Fortführung früherer Unterss. (vgl. LIEBIGS Ann. 369. 60; C. 1909. II. 1998) *d-Limonennitroschlorid* nach dem WALLACHSchen

Verf. in die beiden Isomeren zerlegt. Bei Abspaltung von HCl geben  $\alpha$ - und  $\beta$ -Limonennitrosochlorid das gleiche d- $\beta$ -Carvoxim. In gleicher Weise wurde *l*-Limonennitrosochlorid verarbeitet. Auch hierbei entstand neben dem d-Carvoxim, F. 72°, ein Öl, aus welchem nach SCHOTTEN-BAUMANN durch Benzoylieren ein *l*- $\beta$ -Benzoylcarvoxim, F. 76—77°, erhalten wurde;  $[\alpha]_D = -73,58^\circ$  (für eine 2,299%ig. Lsg. in Bzl.). Durch Verseifen dieses Esters mit alkoh. KOH wurde das *l*- $\beta$ -Carvoxim, F. 56—57°, regeneriert, das in alkoh. Lsg. deutlich links drehte. Von den beiden Carvoximbenzoylestern, F. 76—77°, wurden gleiche Teile der d- und l-Verb. gemischt und durch Krystallisation aus verd. A. das racemische Prod., *i*- $\beta$ -Benzoylcarvoxim erhalten; viereckige Täfelchen, F. 55—56°. Aus den Unterss. ergibt sich, daß die beiden  $\beta$ -Carvoxime in gleicher Weise optische Antipoden sind, wie die beiden  $\alpha$ -Carvoxime.

Bei der Wiederholung der WALLACHSchen Verss. (vgl. LIEBIGS Ann. 270. 186; C. 92. II. 413) haben Vf. aus *Rechts-Limonen- $\alpha$ -nitrolanilid* beim Erhitzen auf 140° im Vakuum neben Anilin *l*- $\alpha$ -Carvoxim erhalten. Beim Erhitzen von *Rechts-Limonen- $\beta$ -nitrolanilid* in analoger Weise entstand ebenfalls *l*- $\alpha$ -Carvoxim. Um die Oximino-gruppe der Limonennitrolanilide,  $C_{10}H_{16} \left\langle \begin{array}{l} N-OH \\ NH \cdot C_6H_5 \end{array} \right.$ , nachzuweisen, wurden  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Rechts-Limonennitrosochlorid* benzoyliert u. acetyliert. Hierbei konnte aber neben Benzanilid (bezw. Acetanilid) nur *l*- $\alpha$ -Carvoxim isoliert werden. *Verhalten einiger Carvonderivate beim Erhitzen.* Reines *l*- $\alpha$ -Carvoxim wurde in alkoh. oder Ligroinlsg. mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Es konnten in größerer Menge viereckige Täfelchen isoliert werden, F. 92—93°, die sich als *i*-Carvoxim erwiesen. Aus dem *i*-Carvoxim (ganz schwache Linksdrehung) wurde nach SCHOTTEN-BAUMANN der *i*-Benzoyl ester dargestellt; F. 105° und optisch inaktiv. Hieraus ergibt sich, daß *l*-Carvoxim bei höherer Temp. inaktiviert wird. Ferner erklärt sich hieraus, daß in der Literatur sich für *l*- $\alpha$ -Carvoxim F. 74°, statt F. 72° findet. — In gleicher Weise läßt sich *l*-Hydrochlorcarvoxim, F. 135—136°, durch Erhitzen in methylalkoh. Lsg. inaktivieren zu *i*-Hydrochlorcarvoxim, F. 126°.

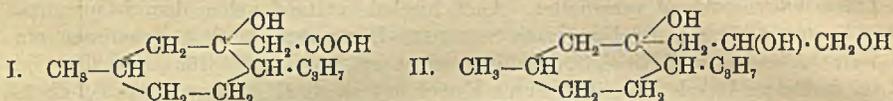
*l*- $\alpha$ -Carvoximphthalylester, F. 121° (unter Zers.), dargestellt durch Einw. von Phthalylechlorid auf Carvoxim nach SCHOTTEN-BAUMANN, u. *l*- $\alpha$ -Carvoximbenzoyl ester sind gegen Inaktivierung in alkoh. u. Benzollsg. beständig. — *l*-d-Tetrabrom- $\alpha$ -carvoximbenzoyl ester. Zu 2 g *l*- $\alpha$ -Benzoylcarvoxim (F. 96°) in 10 ccm Eg. wurde bei 0° 4 At.-Gew. Br in Eg. gegeben. Das Reaktionsprod. wurde in Eiswasser gegossen. Der weiße Nd. wurde aus Bzl.-Lg. umkrystallisiert; F. 135—136°;  $[\alpha] = +25,97^\circ$  (für eine 9,9375%ig. Lsg. in Bzl.). — *r*-l-Tetrabrom- $\alpha$ -carvoximbenzoyl ester, ebenso dargestellt aus d- $\alpha$ -Benzoylcarvoxim (F. 96°) F. 135—136°;  $[\alpha]_D = -25,51^\circ$  (für eine 5,6233%ig. Lsg. in Bzl.).

Die beiden Tetrabromprodd. sind optische Antipoden. Gleiche Teile von beiden in Bzl. gelöst, verhielten sich optisch inaktiv. *Inaktive Verb.*, F. 138°. — Vf. fügt noch einige Bemerkungen an zu E. RICHTERS Arbeit: Zur Kenntnis des *Möhrenöles*, des ätherischen Öles von *Daucus Carota* L. (Vgl. Arch. der Pharm. 247. 391; C. 1909. II. 2081.) Vf. kommt auf Grund des dort angeführten Versuchsmaterials zu dem Schluß, daß *l*-Pinen, nicht *d*-Pinen, ein Bestandteil des von RICHTER untersuchten Möhrenöles ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 519—24. 26/2. [9/2.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie.)

ALEFELD.

**P. Ryshenko**, *Einwirkung von Magnesium und Allylbromid auf Menthon.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1746; C. 1909. I. 856.) 4 g Mg, 20 g Allylbromid und 25,3 g Menthon wurden nach GRIGNARD zur Rk. gebracht. Das Rohprod., Ausbeute 97,25%, wurde fraktioniert: *Methyl-1 allyl-3-isopropyl-4-cyclohexanol-3*,  $C_{13}H_{24}O$ , Kp.<sub>22</sub> 130—131°; bewegliche Fl., pfefferminzartig riechend. —

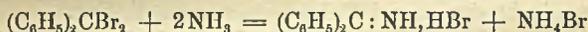
Bei der Oxydation des Alkohols (10 g) mit  $\text{KMnO}_4$  (21,5 g) in 4% ig. Lsg. konnten die Säure (I.)  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_8$ , in Form ihres Silbersalzes,  $\text{AgC}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_8$ , u. das Glycerin (II.)



$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$  als sirupöse M. nachgewiesen werden. — Durch Erwärmen der Säure I. mit saurem Kaliumsulfat 7—8 Stdn. lang auf  $140^\circ$  entstand unter Wasserabspaltung die ungesättigte Säure  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$ . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1695—98. 29/12. [Nov.] 1909. Kiew. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

F. J. Moore, *Notiz zur Darstellung von Benzophenonimidderivaten*. Die Mitteilung von REDDELIEN (S. 359) veranlaßt den Vf., kurz über einige Verss. zu berichten, die im Anschluß an seine Unterss. über die farbigen Salze der Basen vom Typus  $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NR}' \cdot \text{R}''$  (Amer. Chem. Journ. **30**. 394. 1001; C. 1908. I. 1539; II. 687) gemacht worden sind. — Bei der Kondensation von Benzophenon mit p-Aminodimethylanilin wird statt des von REDDELIEN als Kondensationsmittel benutzten  $\text{ZnCl}_2$  zweckmäßig Ätzbaryt angewandt. Erhitzt man das genannte Keton mit der Base und überschüssigem Baryt im Wasserstoffstrom auf ca.  $180^\circ$ , so erhält man das *Diphenylmethylendimethyl-p-phenyldiamin*, das bei  $86^\circ$  (REDDELIEN 85—93°) schm. — Weitere Verss. mit Ätzbaryt ergaben, daß abgesehen von obigem Falle die Kondensation von Benzophenon mit Derivaten des Anilins besser ohne als mit Bariumoxyd vor sich geht. So wird das *Benzophenonphenylimid* leicht bei 1-stdg. Erhitzen von Benzophenon mit Anilin auf  $210^\circ$  erhalten.

Das *Hydrobromid des Benzophenonimids* wird bequem erhalten, wenn man Ammoniakgas in eine Chlf.-Lsg. von Diphenyldibrommethan einleitet, bis die Menge des Bromammoniums der nach der Gleichung:



berechneten entspricht. Das Salz krystallisiert aus Eg. in weißen Nadeln. Behandelt man die obige Chlf.-Lsg. so lange mit  $\text{NH}_3$ , als sich Bromammonium abscheidet, so erhält man das freie *Benzophenonimid* (vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 3516; C. **92**. I. 194). Zweckmäßiger wird dieses aber aus dem zuvor gereinigten Salze nach der Methode von HANTZSCH oder von THOMAE (Arch. der Pharm. **243**. 395; C. **1905**. II. 555) dargestellt. Das obige Salz entsteht auch bei der Zerlegung des aus Phenylmagnesiumbromid und Benzbromamid erhaltenen Prod. mittels  $\text{HCl}$ , wird jedoch unter den Versuchsbedingungen zum größten Teil unter B. von Benzophenon und Bromammonium zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 563—65. 26/2. [15/2.] Boston. Massachusetts Inst. of Technology.) SCHMIDT.

E. Shurakowski, *Einwirkung von  $\alpha$ -Bromnaphthalin und Magnesium auf einige Carbonylverbindungen*. Auf Veranlassung von S. REFORMATZKI wurde die Einw. von Magnesium- $\alpha$ -bromnaphthalin nach GRIGNARD auf einige Ketone und Aldehyde untersucht, wobei in allen Fällen die erwarteten Carbinole entstanden. — 3,1 g Mg (angeätzt), 25 g  $\alpha$ -Bromnaphthalin in 50 cem Ä. und 7,5 g Aceton gaben *Dimethyl- $\alpha$ -naphthylcarbinol*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$ , F.  $80^\circ$ . Nadeln aus Lg., ll. in A., Ä., Bzl., Lg., wl. in k. Lg., PAe.; Ausbeute 21,6 g. — Durch Erhitzen dieses Carbinols entsteht unter Wasserabspaltung ein ungesättigter KW-stoff. 10 g *Dimethyl- $\alpha$ -naphthylcarbinol* und 40 g wasserfreie Oxalsäure wurden 4 Stdn. lang auf  $140^\circ$  erwärmt u. das entstandene Reaktionsprod. aufgearbeitet: *Methyl- $\alpha$ -naphthyläthylen*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}$ , Kp.<sub>744</sub> 251—251,5°, D.<sub>25</sub> 1,0078, n<sub>25</sub> = 1,6068. Ausbeute 4,1 g; dickflüssig; stark

lichtbrechend; Naphthageruch. Gibt ein leicht zers. Bromid. — Die Verss., auf analoge Weise reines Methyl-*p*-tolyl- $\alpha$ -naphthylcarbinol zu erhalten, gelangen nicht. Aus dem Rohprod. konnte jedoch durch Erhitzen mit Oxalsäure, wie oben, das *p*-Tolyl- $\alpha$ -naphthyläthylen,  $C_{10}H_{10}$ , erhalten werden;  $Kp_{20}$  224—226°,  $D_{20}^{21,5}$  1,0693; dickflüssig, angenehm riechend; Ausbeute 4,9 g aus 20 g Rohprod. Das Bromid ist leicht zersetzlich. — Anisyl- $\alpha$ -naphthylcarbinol,  $C_{18}H_{18}O_2$ , aus 4 g Mg, 35 g  $\alpha$ -Bromnaphthalin u. 23 g Anisaldehyd. F. 87°, rhombische Prismen aus Lg., ll. in Lg., Ä., A., Bzl., Chlf.; Ausbeute 74%. — Crotyl- $\alpha$ -naphthylcarbinol,  $C_{14}H_{14}O$ , aus 6 g Mg, 50 g  $\alpha$ -Bromnaphthalin und 15 g Crotonaldehyd;  $Kp_{22}$  204 bis 206°; dickflüssig, schwach riechend. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 1687 bis 1694. 29/12. [15/11.] 1909. Kiew. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

Em. Bourquelot und A. Fichtenholz, *Arbutin und Methylarbutin. Charakteristische Eigenschaften, Unterscheidungsmerkmale und Nachweis in den Pflanzen.* (Vgl. BOURQUELOT u. HÉRISSEY, C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 764; C. 1908. I. 1936, A. FICHTENHOLZ, Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 255; C. 1908. II. 1385.) Das Arbutin scheint bis jetzt noch nicht in völlig reinem Zustande dargestellt worden zu sein. Unter dem Einfluß von Emulsin oder verd. SS. zerfällt das Arbutin bekanntlich in je 1 Mol. Glucose u. Hydrochinon, welch letzteres ebenfalls FEHLINGsche Lsg. reduziert. Eine Titration von Hydrochinon ist unausführbar, weil das Alkali der FEHLINGSchen Lsg. das Hydrochinon dunkel färbt. Fällt man aber das Hydrochinon durch überschüssige FEHLINGSche Lsg. aus, sammelt das  $Cu_2O$  und bestimmt dieses nach MOHR durch  $KMnO_4$ , so gelangt man zu folgenden Werten (Tabelle I):

I.			II.		
Hydrochinon	Kupfer,	ber. als Glucose	Hydrochinon	Arbutin	Spaltungsprodd., ber. als Glucose
10 mg	34,8	17,3	10 mg	24,7	33,6
20 „	72,6	37,3	20 „	49,4	70
30 „	111,8	59,4	30 „	74,1	108,5
40 „	149,6	82,2	40 „	98,9	147,6.

Das Reduktionsvermögen des Hydrochinons nimmt also mit dessen Konzentration zu. Tabelle II. gibt die Menge an Arbutin u. Spaltungsprodd. (Glucose + Hydrochinon, ber. als Glucose) an, welche der angegebenen Hydrochinon- bzw. der korrespondierenden Arbutinmenge entspricht. — Die wss. Hydrochinonlsgg. färben sich an der Luft, besonders in Ggw. von Emulsin allmählich bräunlichgelb, eine Färbung, welche mit einer Verminderung des Reduktionsvermögens Hand in Hand geht. Es empfiehlt sich daher, die einzelnen Spaltungsverss. nicht über 8 Tage auszudehnen.

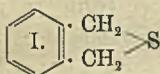
Reines Methylarbutin ist zll. in k. W., l. bei 18° in 45,6 Tln. 95%ig. A. u. 434 Tln. wasserfreiem Essigester. Spaltet sich unter dem Einfluß von Emulsin in je 1 Mol. Glucose und Methylhydrochinon; letzteres reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht u. ist optisch-inaktiv. Das Methylarbutin gibt weder die JUNGMANNSche Rk., noch wird es durch  $FeCl_3$  gefärbt; beides tritt jedoch mit dem Spaltungsprod. des Methylarbutins, dem Methylhydrochinon, ein. Die Methylarbutinlsg. wird durch Emulsin nicht dunkel gefärbt, andererseits durch dieses Enzym rascher hydrolysiert, als das Arbutin.

Methylarbutin liefert pro Grad Ablenkung der Drehung nach rechts 0,326 g Glucose. Reines Arbutin dürfte das  $[\alpha]_D = -65^\circ$  besitzen u. pro Grad Ablenkung nach rechts 0,331 g Glucose und 0,202 g Hydrochinon liefern; diese 0,202 g Hydro-

chinon würden unter den obigen Versuchsbedingungen 0,349—0,415 g Glucose entsprechen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 1. 62—66. 16/1. 104—9. 1/2.) DÜSTERBEHN.

**Leon Marchlewski**, *Studien zur Chemie des Chlorophylls*. Eine zusammenfassende Darst. der Unterss. des Vf. die bereits nach anderen Quellen referiert wurden. (Kosmos 34. 863—923. 20/12. 1909.) V. ZAWIDZKI.

**J. v. Braun** und **A. Trümpler**, *Über das Tetrahydrothiophen und das Cyclopentamethylensulfid*. Während die Leichtigkeit, mit welcher rein C-haltige oder C- und N-haltige Ringkörper sich bilden, von der Anzahl der Glieder im geschlossenen Komplex abhängt, scheint bei Ringkomplexen, die außer C noch S enthalten, bei Ggw. von mehreren Atomen S die B. einer geschlossenen Kette überhaupt keine Funktion der Gliederzahl zu sein, und bei solchen mit nur einem S-Atom zeigt es sich, daß der leichten B. des Thiophens eine recht wenig glatte B. des ringhomologen *Penthiophens* gegenübersteht, andererseits, daß sich das fünf-



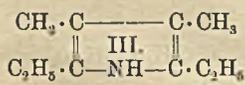
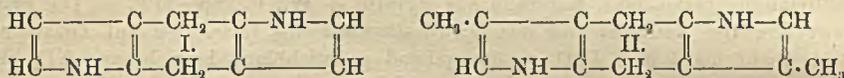
gliedrige cyclische Sulfid I. nur mit sehr schlechter Ausbeute aus o-Xylylenbromid und K<sub>2</sub>S bildet. Die Vff. studieren die Frage der B. cyclischer Monosulfide, und zwar mit einem Versuchsmaterial, daß weder Ringkörper mit mehrfachen Bindungen, noch solche mit Verästelungen der Ringkette entstehen, sondern einfache, nach der allgemeinen Formel (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>>S gebaute cyclische Prodd. So bildet sich aus den 1,4-Dihalogenderivaten des Butans und den 1,5-Dihalogenderivaten des Pentans mit K<sub>2</sub>S im ersteren Fall glatt der Fünfring (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>>S, während die B. des Sechsrings (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>>S nur in geringem Betrag erfolgt und gegen die B. isomerer hochmolekularer Verbb. zurücktritt. Die Verss. stützen das Resultat KREKELERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 3266), daß α-Methyladipinsäure sich mit P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> nur in geringem Betrag zu Methylpenthiophen, Bernsteinsäure leicht zu Thiophenkörpern umsetzt. Die B. der S-C-Ringe mit nur einem S-Atom ist also offenbar anderen Gesetzen unterworfen, als sie für die N-C-Ringe bekannt sind. Bemerkenswert ist, daß die bei der B. von Pentamethylensulfid beobachteten Erscheinungen vollkommen in Parallele zu setzen sind mit den bei der intramolekularen Alkylierung des 6-Bromhexylamins, Br·(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>·NH<sub>2</sub>, beobachteten (vgl. v. BRAUN, STEINDORFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3083; C. 1905. II. 1261), während der fast quantitative Ringschluß des Tetramethylensulfids dem glatten intramolekularen Ringschluß des 5-Bromamylamins, Br·(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>·NH<sub>2</sub>, ganz analog ist.

*Pentamethylensulfid*, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>S = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>>S (vgl. auch WALLACH-Festschrift, 381; C. 1909. II. 1994); farblose, leicht bewegliche, unerträglich riechende Flüssigkeit; Kp. 141°; mit Wasserdampf flüchtig; beständig gegen verdünnte Säuren und Alkalien; gibt ein *Jodmethylat*, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>>S·(CH<sub>3</sub>J); glasglänzende Krystalle (aus A.); verflüchtigt sich, ohne zu schm., bei 192°; wl. in k. A. Das *Chlormethylat* zieht schnell Feuchtigkeit an; das zugehörige *Platinsalz* ist ll. in W. und schm. bei 225°. — Das Hauptprod. der *Einw.* von überschüssigen wss., nicht zu konz. Lsgg. von K<sub>2</sub>S auf alkoh. *Pentamethylenjodid* ist eine harte, nicht pulverisierbare M., die bei etwa 45° erweicht, bei 65° ganz geschmolzen, in Ä. unl., mit Wasserdampf nicht flüchtig ist, und vielleicht eine oder ein Gemenge mehrerer mit C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>>S polymerer Verbb. vorstellt; ein Prod. von ähnlicher Beschaffenheit und fast dem gleichen Erweichungs- und Schmelzpunkt entsteht aus einer Lsg. von 2 Atomen Na und 1 Mol. Pentamethylenmercaptan in A. mit 1 Mol. Dijodpentan. — *Tetrahydrothiophen*, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>>S; entsteht unter genau denselben Bedingungen wie das Ringhomologe, nur ist das Reaktionsprod. in Ä. vollständig l.; fast farblose Fl., Kp. 119°; verflüchtigt sich etwas mit Ä. — *Jodmethylat*, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S(CH<sub>3</sub>J); Krystalle; verflüchtigt sich, ohne zu schm., bei 185—190°; wl. in k. A. — *Tetra-*

und *Pentamethylensulfid* sind sehr reaktionsfähig; sie gehen mit  $\text{KMnO}_4$ , wahrscheinlich in die zugehörigen Sulfone über; ihre Jodmethylate liefern nach dem Ersatz des Halogens gegen Hydroxyl bei der Dest. flüchtige Sulfide, die anscheinend mit den Ausgangssulfiden nicht identisch sind, ihre Entstehung vielmehr offenbar einer der HOFMANNschen Aufspaltung entsprechenden Rk. verdanken; mit Bromcyan reagieren sie energisch, wahrscheinlich bildet sich unter Sprengung des Ringes ein offenes gebromtes Rhodanid. Die Vff. haben die Weiterführung dieser Rkk. wegen des unerträglichen Geruches der beiden Sulfide aufgegeben. Das vielleicht aus Pentamethylensulfid mit Bromcyan nach Kondensation des Aufspaltungsprod. mit  $\text{KSCN}$  erhaltbare *Pentamethylenrhodanid*,  $\text{NCS} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{SCN}$ , entsteht leicht aus Dibrompentan und  $\text{KSCN}$ , ist eine schwach gelblich gefärbte Fl. vom  $\text{Kp.}_{11}$  221—222°, reizt die Schleimhäute nicht und wird durch  $\text{HNO}_3$  zu einer Disulfosäure oxydiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 545—51. 26/2. [15/2.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.)

BLOCH.

**O. Piloty, Synthese von Pyrrolderivaten: Pyrrole aus Succinylobernsteinsäureester, Pyrrole aus Azinen.** (Vorläufige Mitteilung.) Theoretische Betrachtungen über den Bau des Häminmoleküls, auf die hier verwiesen werden muß, veranlaßten den Vf., die Synthese von Verb. zu versuchen, die sich von dem als *Hydropyrrindol* bezeichneten Atomkomplex I. ableiten. Um Verb. von diesem Typus zu erhalten, wurde unter Abänderung der KNORRSchen Pyrrolsynthesen (LIEBIGS Ann. 236. 292; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2998; C. 1902. II. 1120) Succinylobernsteinsäureester mit Aminoketonen in alkal. Lsg. zur Rk. gebracht. Die aus dem Ester und Aminoaceton (2 Mol.) erhaltene Verb.  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2$  stellt höchst wahrscheinlich das *Dimethylhydropyrrindol* (II.) dar, das sich leicht polymerisiert und bei der Oxydation rote, grüne und violette Farbstoffe liefert. — Als Ausgangsverb. zur Darst. der für den Blutfarbstoff in Betracht kommenden Pyrrolderivate (s. PILOTY, QUITMANN, S. 361) scheinen die von CURTIUS und seinen Mitarbeitern beschriebenen Azine der aliphatischen Ketone (Journ. f. prakt. Ch. [2] 44. 161; C. 91. II. 625) besonders geeignet zu sein. Diese geben mit  $\text{ZnCl}_2$  bei hohen Temp. Pyrrolverb. Der Vers. wurde an dem Bisdiäthylazimethylen,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C} : \text{N} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , ausgeführt, bei dem eine Umlagerung in ein Pyrrazolin (vgl. CURTIUS, Journ. f. prakt. Ch. [2] 58. 310; C. 98. II. 1123; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 770; C. 94. I. 891; AUWERS, VOSS, S. 183) nicht zu erwarten war, u. gab das  $\beta, \beta'$ -*Dimethyl- $\alpha, \alpha'$ -diäthylpyrrol* (III.).

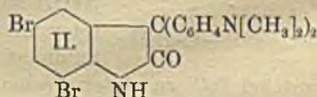
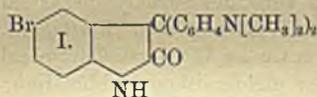


*Dimethylhydropyrrindol* (II.). Beim Kochen der in NaOH suspendierten Na-Verb. des Succinylobernsteinsäureester mit Aminoaceton in H-Atmosphäre. Blättchen, durch Sublimation in Ggw. von Cu im Wasserstoffstrom erhalten,

beginnt bei 260° zu sintern, schm. bei 271° unter gleichzeitiger Sublimation; II. in A., zl. in h. W. und Chlf., wl. in Eg., Bzl., Ä., Naphthalin. Verbarzt in feuchtem Zustand leicht an der Luft. Die salzsaure Lsg. färbt einen Fichtenspan violettrot. Die Lsg. in NaOH gibt beim Kochen mit Chlf. eine carminrote, amorphe Fällung, die sich in Chlf. löst und beim Erwärmen mit Eg. grün färbt. Aus der Eg.-Lsg. scheidet sich allmählich ein dunkelviolettes, körniges Pulver aus. Mit  $\text{FeCl}_3$  oder  $\text{PbO}_2$  färbt sich das Hydropyrrindol kirsch- bis violettrot. Die Konstitution der Verb.  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2$  als Dimethylhydropyrrindol wurde bisher nur aus der Bildungsweise geschlossen u. auf Grund der Beobachtung, daß durch Alkalien aus Amino-

ketonen an u. für sich schon pyrrolähnliche Verbb. entstehen, mit Vorbehalt gegeben. — Aminoketone, wie 3-Aminobutanon-(2), geben beim Kochen mit wss. Alkalien Pyrazine. Bei Anwendung von festem Kali u. Abwesenheit von Oxydationsmitteln scheint dieser Pyrazinbildung die B. von Pyrrolderivaten voraus oder parallel zu gehen. Beim Mischen von salzsaurem 3-Aminobutanon-(2) mit festem KOH entsteht ein Öl, das neben dem als Hauptprod. entstandenen Tetramethylpyrazin in geringer Menge ein hellgelbes Liquidum liefert. Letzteres zeigt die Pyrrolrk., zers. sich beim Erhitzen unter B. von Tetramethylpyrazin, gibt mit Pikrinsäure in Ä. anfangs eine gelbe, milchige Trübung, die dann unter dunkler Rotfärbung ein öliges Prod. abscheidet. Beim Erwärmen mit  $\text{CH}_3\text{J}$  färbt sich das Öl rotviolett und wird teilweise fest; mit Acetanhydrid entsteht in der Kälte eine violettrote Lsg., die sich beim Erwärmen braun färbt. —  $\beta, \beta'$ -Dimethyl- $\alpha, \alpha'$ -diäthylpyrrol (III). Aus Bisdiäthylazimethylen u.  $\text{ZnCl}_2$  im Wasserstoffstrom bei 220—230° neben anderen Prodd. Schwach gelb gefärbtes Öl, Kp.<sub>55</sub> 133—135°, wl. in W., sl. in A. u. Ä. Färbt sich an der Luft erst braun, dann grün. Besitzt einen eigentümlichen, nicht unangenehmen Geruch. Zeigt die Pyrrolrk. Ist in Mineralsäuren zwl. und färbt sich mit diesen allmählich braun. Liefert mit K in sd. Toluol eine K-Verb. — *N*-Acetylverb.,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON}$ . Beim Kochen des Pyrrols mit Acetanhydrid und Na-Acetat. Hellgelbe Fl. Kp.<sub>98</sub> 180—184°; unl. in W., ll. in A. und Ä. Ziemlich luftbeständig; wird von NaOH nur langsam angegriffen; zeigt die Pyrrolrk., besitzt einen eigentümlichen Geruch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 489—98. 26/2. [25/1.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) SCHMIDT.

N. Danaila, *Über die Oxydation der Dimethylanilinisatine*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. S. 33.) Nachzutragen ist folgendes: *Monobromdimethylanilinisatin*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{ON}_3\text{Br}$  (I), aus 4 g Monobromisatin, 6 g  $\text{ZnCl}_2$  u. 35 g Dimethylanilin im sd. Kochsalzbade, weiße, mkr. Krystalle aus Pyridin + W., F. 273—274°. — *Dibromdimethylanilinisatin*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{ON}_3\text{Br}_2$  (II), aus 5 g Dibromisatin, 7 g  $\text{ZnCl}_2$  und 35 g Dimethylanilin, weiße, mkr. Krystalle, F. 305—306°, swl. in A. und Oxalsäure, leichter in Eg., ll. in Pyridin u. verd. Mineralsäuren. — *Monochlordimethylanilinisatin*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{ON}_3\text{Cl}$ , aus 3 g Monochlorisatin, 5 g  $\text{ZnCl}_2$  und 35 g Dimethylanilin, mkr. Krystalle, F. 247—248°, gleichen in bezug auf Löslichkeit dem Monobromderivat. — *Dichlordimethylanilinisatin*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{ON}_3\text{Cl}_2$ , aus 5 g Dichlorisatin, 7 g  $\text{ZnCl}_2$  und 40 g Dimethylanilin, F. 290—291°. — *Mononitrodimehtylanilinisatin*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_4$ , aus 4 g Mononitroisatin, 6 g  $\text{ZnCl}_2$  und 30 g Dimethylanilin, gelbe, mkr. Krystalle aus Pyridin + W., F. 248—249°. — Die essigsaure Lsg. des *Acetylderivates des Dimethylanilinisatins* färbt sich auf Zusatz von etwas mehr als 1 Mol.  $\text{PbO}_2$  vorübergehend grünlichblau, dann braun;  $\text{NH}_3$  fällt aus dieser Lsg. eine weißliche Substanz, welche von dem Acetylderivat des o-Aminomalachitgrün,  $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{ON}_3$ , verschieden zu sein scheint.

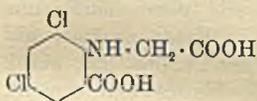


Die Oxydation der Dimethylanilinisatine wurde in der Weise ausgeführt, daß man das völlig reine Produkt in Eg. löste, die Lsg. in der Kälte allmählich mit 1—2 Mol.  $\text{PbO}_2$  versetzte, das Pb nach 2 Stdn. durch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ausfällte, das Filtrat mit etwas W. verd. und durch  $\text{NH}_3$  neutralisierte. Zur Reinigung wurden die ausgefällten Basen in wss., mehr oder weniger konz. Oxalsäurelsg. gel., aus dieser Lsg. durch  $\text{NH}_3$  wieder gefällt und im H-Strom bei 110° getrocknet. Diese Basen sind amorphe, grünlichblaue Substanzen — nur das Nitroderivat ist grün —, die

sich in Eg. mit grünlichblauer, bezw. grüner, in verd. Mineralsäuren mit gelber, bezw. orangeletter Farbe lösen. Erst beim Kochen mit  $\text{NH}_3$  werden die Basen farblos. — *Dimethylanilinisingrün*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ON}_3$ . — *Mononitrodimethylanilinisingrün*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4$ . — *Monochlordimethylanilinisingrün*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{ON}_3\text{Cl}$ . — *Monobromdimethylanilinisingrün*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{ON}_3\text{Br}$ . — *Dibromdimethylanilinisingrün*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{ON}_3\text{Br}_2$ . — *Dichlordimethylanilinisingrün*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{ON}_3\text{Cl}_2$ .

Eine weitere Stütze der Auffassung dieser Basen als p-Oxy-o-aminomalachitgrüne bildet die Unters. der *Leukobase des Dimethylanilinisingrüns*. Diese Verb. wird durch Reduktion des Dimethylanilinisingrüns mittels Zinkstaub in Eg.-Lsg. erhalten, sie ist amorph, löst sich in A., Chlf., Bzl. und Eg. und besitzt die Zus.  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{ON}_3$ , während die Leukobase des o-Aminomalachitgrüns der Formel  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_3$  entspricht. Das Gleiche ist der Fall mit der *Leukobase des Phenolisatinrotes*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ , weiße, amorphe M., wl. in Chlf., Bzl. u. Ä., ll. in A., Eg. u. Alkalien, und der Leukobase des o-Aminobenzaurins,  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ . (Moniteur scient. [4] 24. I. 22—29. Januar.) DÜSTERBEHN.

**Oberreit**, Über die Synthese des 5,7,5',7'-Tetrachlorindigos. (Vgl. DANAILA, S. 656.) Vf. weist darauf hin, daß das 5,7,5',7'-Tetrachlorindigo bereits im französischen Patent 315180 vom 19. Okt. 1901 beschrieben ist. Die Darst. geht von der *Dichlorphenylglycinecarbonsäure* (nebenstehend) aus, welche durch direkte Chlorierung der Phenylglycin-o-carbonsäure erhalten wird. Diese Dichlorphenylglycinecarbonsäure ist identisch mit derjenigen S., welche man nach dem Verf. des französischen Patentes 401506 aus der 3,5-Dichloranthranilsäure darstellen kann. Der aus dieser Säure erhaltliche Tetrachlorindigo ist also identisch mit dem Produkt von DANAILA. Die hervorragenden Eigenschaften dieses Tetrachlorindigos, nämlich sein lebhafter Farbenton, seine Beständigkeit gegen Oxydationsmittel u. seine Lichtechtheit, sind ebenfalls seit 1901 bekannt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 282—83. [31/1.\*].) DÜSTERBEHN.



**J. O. Wakelin Barratt**, Über die Konstante der ersten und zweiten Dissoziation des Chinins. Chinin ist eine Base, die 2 Hydroxylionen abzuspalten vermag. Zur Best. der Dissoziationskonstante diente die Methode von SALM (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 471; C. 1906. I. 871), colorimetrisch mit Hilfe eines Indicators die  $\text{H}^+$ , bezw.  $\text{OH}^-$ -Ionen aufzufinden. Für die Berechnung der ersten Dissoziation benutzte der Vf. Lsgg. von Chinin in W. u. Phenolphthalein, als Vergleichslsgg. Mischungen von sekundärem und tertiärem Natriumphosphat. Zur Berechnung der 2. Dissoziationskonstante diente eine hydrolytisch gespaltene Lsg. von Chinindichlorhydrat und Methylorange als Indicator. Die Verss. und Berechnungen führten zu den Resultaten  $K_1 = 2,6 \cdot 10^{-6}$  u.  $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-10}$ . (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 130—32. 15/2. MUSPRATT Lab. f. physik. Chem. d. Univ. Liverpool.) SACKUR.

**Th. Weyl**, Zur Kenntnis der Eiweißstoffe. I. Über das Verhalten von Eiweißlösungen zu Aceton. Eiweißstoffe werden aus ihren Lsgg. durch Aceton gefällt, z. B. die neutral reagierenden Lsgg. von krystallinischem u. käuflichem Eiereiweiß, von krystallinischem Serumalbumin, von krystallinischem Excelsin, Casein-Protalbumose (BLUM), Seidenpepton u. Leimlsgg. Nicht gefällt werden eine 0,5% ig. Lsg. von Casein in möglichst wenig sehr verd.  $\text{NH}_3$ , ferner alle ammoniakalische Lsgg. der anderen oben genannten Eiweißstoffe. Gefällt werden ferner alle in der Natur vorkommenden Eiweißlsgg., wie Frauen- und Kuhmilch, Colostrum u. Blut, namentlich auch die wss. Auszüge tierischer Organe. Die durch einige Tropfen  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4) hervorgebrachten Ndd. sind beim Eialbumin in Aceton unl., beim Casein

löslich. Auch Glykokoll u. dl-Valin (beide zu je 0,25 g in 5 cem W. gel.), sowie Glucose u. Lactose (beide in etwa 1% ig. wss. Lsg.) werden aus diesen Lsgg. durch Aceton gefällt. — Zur raschen u. leichten Darst. des Caseins verd. man 100 cem Milch mit 100 cem W., trägt unter Umrühren in 300 cem Aceton ein, gießt nach 45 Min. die über dem Nd. stehende Fl. ab, saugt ab, verteilt in 300 cem W., bringt durch möglichst wenig stark verd.  $\text{NH}_3$  in Lsg., gießt die milchartige Fl. durch Leinwand, füllt sogleich mit sehr verd. Essigsäure vorsichtig aus, dekantiert, saugt ab, wiederholt Lsg. u. Fällung u. behandelt das Casein mit A. u. Ä.; Ausbeute 1,7 g.

Durch die Acetonfällung läßt sich die Menge des Gesamteiweißes in der Milch, sowie im Blut bestimmen. Man trägt eine Mischung von 20 cem Kuhmilch mit 20 cem W. in 80 cem Aceton ein, rührt mehrfach um, gießt nach 1 Stde. durch ein gewogenes Filter (im Filtrat läßt sich der Milchzucker nach Beseitigung des Acetons quantitativ bestimmen), bringt mittels des klaren Filtrats die letzten Reste des Nd. auf das Filter, wäscht zweimal mit einem Gemisch gleicher Volumina Aceton und W., übergießt den Nd. mit absol. A., bringt das Filtrat so lange auf das Filter zurück, bis das Filtrat völlig klar ist, übergießt das Filter mit wasserfreiem Ä., bringt es auf 2 Stdn. in den Soxhlet, trocknet es dann bei 115° (etwa 6 Stdn. lang) und bringt vom Gewicht die Asche in Abzug oder bestimmt nach KJELDAHL. Die Differenz der Aceton- und der Caseinfällung ergibt das Lactalbumin. — Zur Best. im Blut mischt man 10 cem frisches durch Schlagen defibriertes Rinderblut mit 10 cem W., trägt in 80 cem Aceton ein, rührt häufig um, filtriert nach einer Stde., wäscht den hellroten Nd. auf dem Filter zweimal mit einem Gemisch gleicher Teile Aceton und W., füllt das Filter zweimal mit absol. A., gießt das alkoh. Filtrat so lange auf das Filter zurück, bis es klar abläuft, wäscht zweimal mit wasserfreiem Ä., behandelt im Soxhlet mit Ä., trocknet bei 100° und wägt oder bestimmt nach KJELDAHL. Die durch Acetonfällung erhaltenen Filtrate sind nur dann frei von Blutfarbstoff, wenn das Blut frisch war und nicht etwa infolge eingetretener Fäulnis schon alkalisch reagiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 508—11. 26/2. [4/2.] Organ. Lab. Techn. Hochschule Charlottenburg.)

BLOCH.

### Physiologische Chemie.

W. P. Dunbar, *Über das serobiologische Verhalten der Geschlechtszellen.* Mit Hilfe der männlichen Geschlechtszellen höherer Pflanzen (Pollen) läßt sich kein präcipitirendes, wohl aber ein komplementbindendes Immuserum herstellen. Mit Hilfe der Komplementbindungsmethode gelingt es, Pollen verschiedener Pflanzen voneinander zu unterscheiden. Das *Polleneiweiß* reagiert serobiologisch anders, als alle übrigen Bestandteile der zugehörigen Pflanzen. Die reifen Spermatozoen und die unbefruchteten, laichreifen Eier zahlreicher, geprüfter Fische reagieren serobiologisch unter sich verschieden, und beide wieder vollkommen anders als das Fleisch des zugehörigen Tieres. Die Geschlechtszellen, sowie das Fleischeiweiß zahlreicher, derselben Ordnung angehöriger Fische reagieren serobiologisch verwandt, dagegen reagiert das Eiweiß von 2 Fischarten, die anderen Ordnungen angehörten, artfremd. Die Geschlechtszellen und das Blutserum scheinen eine etwas weitergehende serobiologische Differenzierung verwandter Fische zu gestatten als das Fleisch. Fische, die einander so unähnlich sind, wie der Aal und die Forelle, reagieren serobiologisch verwandt, die Geschlechtszellen der Forelle aber reagieren gegenüber dem Fleisch der Forelle wie artfremdes Eiweiß, sie stehen also gewissen Eiweißarten desselben Organismus serobiologisch ferner, als gewissen Eiweißarten von Tieren, die ihnen sehr unähnlich sind. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 4. 740—60. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.)

PROSKAUER.

**Maurice Holderer**, *Einfluß der Reaktion des Milieus auf die Filtration einiger Enzyme des Malzes*. (Vgl. S. 552 u. BERTRAND u. HOLDERER, S. 612 u. 1005.) Wie die Enzyme des *Aspergillus niger* werden auch diejenigen des Malzes, d. s. Amylase, Dextrinase und Peroxydiastase, durch die Rk. des Milieus in ihrer Filtrierbarkeit durch Chamberlandfilter beeinflusst. Ein durch 1-stdg. Maceration von 60 g fein gemahlenem Malz mit 600 g W. gewonnener Auszug wird in 3 Tle. geteilt. Ein Teil wird mit verd. HCl in Ggw. von Methylorange angesäuert, ein anderer durch NaOH in Ggw. von Phenolphthalein neutralisiert, der dritte nur mit W. zum gleichen Volumen verd. Nach der Filtration durch Chamberlandfilter stellt man in den Filtraten und den nicht filtrierten Auszügen die natürliche Rk. wieder her und bringt die Fll. durch W. und NaCl auf das gleiche Volumen u. den gleichen NaCl-Gehalt. Hierauf prüft man die Fll. auf ihre Wrkg. gegenüber Stärkekleister, l. Stärke und Guajacol in Ggw. von  $H_2O_2$ . Die Resultate waren folgende. Saure Rk. schwächt die Amylase stark, ohne sie jedoch zu zerstören. In saurer und neutraler Fl. hält das Filter die Amylase merklich zurück, während eine alkal. Rk. die Filtrierbarkeit des Enzyms nicht beeinflusst. Auf die Dextrinase wirkt die alkal. Rk. nicht ein, dagegen vermindert die Filtration in neutraler Fl. die Enzymmenge auf etwa die Hälfte, eine solche in saurer Fl. auf etwa  $\frac{1}{40}$ . Bei der Peroxydiastase hält die Filtration in alkal. Fl. das Enzym nicht merklich zurück, wohl aber eine solche in neutraler und vor allem in saurer Fl. Spuren von NaCl scheinen in allen Fällen diese Oxydation sehr zu begünstigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 285—88. [31/1.\*])

DÜSTERBEHN.

**Th. Peckolt**, *Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens*. (Forts. von C. 1909. II. 1059.) Apocynaceae. In Brasilien in 32 Gattungen mit 395 Arten und Abarten vertreten. Fast alle Pflanzen dieser Familie enthalten Milchsaft, der nur bei sehr wenigen Arten unschädlich ist, bei den meisten Arten aber entweder ätzende, scharfe, brechenenerregende oder drastisch wirkende Stoffe führt. Die Samen werden besonders als energisch wirkende Mittel gegen Herzkrankheiten benutzt. Nahezu alle Glieder dieser Familie sind alkaloid- oder glucosidhaltig. Die Früchte der meisten Arten sind gesundheitsschädlich. — *Allemanda Schottii* Pohl: Die Blätter enthielten 78,667% W., 3,33% Asche, die im Mittel 25,225 g schweren Früchte 25,55% W., 3,3% Asche, 0,337% Kautschuk, 0,506% fettes Öl, 0,505% Harz, 0,675%  $\alpha$ -, 1,183%  $\beta$ -Harzsäure, aber kein krystallinisches Prod. — *Hancornia speciosa* Müll. Arg.: Der weiße, schwach sauer reagierende, süß, dann etwas kratzend schmeckende Milchsaft, D.<sup>22</sup> 0,994, enthielt 69,750% W., 21,5% Kautschuk, 1,65% krystallinisches Harz, 5,55% gelbbraunliches Harz, 1,35% Extrakt, Eiweiß etc., 0,2% Asche. Die Rinde enthielt 57,627% W., 2,933% Kautschuk, 0,0048% krystallinisches Hancornin, 0,0195% einer organischen, krystallinischen S., 8,78% Harz, 3,884% Harzsäure, 1,0% Hancorntannoid, 14,33% Extrakt etc., 3,39% Asche. Die lufttrockenen Blätter enthielten 40,2% W., 3,666% Kautschuk, 4,9% Harz, 6,357% Harzsäure, 0,143% einer amorphen Substanz, 0,25% Hancorntannoid, 0,08% Gallussäure, 36,765% Extrakt etc., 4,0% Asche.

*Hancornia speciosa* var. *pubescens* Müll. Arg.: Die im Mittel 1,050 g schweren Samenkerne enthielten 33,843% W., 37,056% fettes Öl, D.<sup>25</sup> 0,9099, 1,172% krystallinisches Thevetin (ein Glucosid, welches nach BLAS die Zus.  $C_{54}H_{84}O_{24}$  besitzt und identisch ist mit dem Cerberin von OUDEMAN), 1,130% Eiweiß, 3,1% Stärke, 22,55% Extrakt etc., 1,142% Asche. Das getrocknete Pericarp lieferte 18,264% fettes Öl, 7,06% alkoh. Extrakt. — *Thevetia Ahouai* A.DC.: Die Samen enthielten 40,68% W., 27,296% fettes Öl, 1,56% Thevetin, 0,99% Asche. — *Plumeria floribunda* var. *v. calycina* Müll. Arg.: Aus der frischen Rinde erhielt Vf. durch Kochen mit W. 0,404%, durch Extraktion mit Dampf 1,19%,

durch Extraktion mit A. 0,325% Plumerid,  $C_{30}H_{40}O_{18} \cdot H_2O$ , welches von ihm 1862 (Arch. der Pharm. 1862. 40) Agoniadin genannt worden war. — *Plumeria rubra* L.: Die frischen Blätter enthielten 0,826% Plumerid, 1,26% Harzsäure, die frische Rinde 0,53% Plumerid, 0,41% Harzsäure, die frischen, nach Jasmin und Reseda riechenden Blüten 83,4% W., 2,666% Asche, 0,412% fettes Öl, 0,206% Harz, geruchlose Harzsäure, 0,302% Plumeriatannoid, 0,0183% einer amorphen Substanz von saurer Rk., die mit Ferrisulfat eine dunkelgrüne Färbung gab. — *Aspidosperma peroba* Fr. Allem.: Die Rinde enthielt ein krystallinisches, von G. PECKOLT Perobin genanntes Alkaloid, welches wahrscheinlich mit dem Aspidospermin von SCHINKENDANZ identisch ist.

*Aspidosperma polyneuron* Müll. Arg.: Das Holz enthielt 14,443% W., 3,11% Asche, 0,398% krystallinisches Aspidospermin, 0,536% eines roten Farbstoffes, 0,406% Harz, 4,32% Harzsäure. — *Aspidosperma pyricollum* Müll. Arg.: Die frischen Blätter enthielten 32,5% W., 6,25% Asche, 0,85% Kautschuk, 0,3% Wachs, 1,25% amorphen Bitterstoff, 1,9% Harz, 0,65  $\alpha$ -, 8,1%  $\beta$ -Harzsäure, 2,55% Aspidospermtannoid. Die frischen Zweige enthielten 30,0% W., 6,665% Asche, 0,35% Kautschuk, 0,2% krystallinisches Aspidospermin, 0,8% Harz, 0,65% Harzsäure. — *Aspidosperma sessiliflorum* Fr. Allem.: Die frischen Blätter enthielten 61,112% W., 6,665% Asche, 0,1148% krystallinisches Aspidospermin, 0,856% Kautschuk, 1,428% fettes Öl, D.<sup>25</sup> 0,878, 0,8% Harz, 2,0% Harzsäure. Die Rinde enthielt 50,5% W., 3,0% Asche, 0,295% krystallinisches Aspidospermin, 0,0875% einer guttaperchaartigen Substanz, aber kein Kautschuk, 0,803% fettes Öl, D.<sup>25</sup> 0,875, 0,325% Harz, 1,323% Harzsäure.

*Tabernaemontana Salzmanni* A.D.C. Die im Mittel 20,100 g schweren Zwillingfrüchte bestehen aus 3,700 g Samen, 4,300 g fleischigem Arillus u. 12,100 g Fruchtschalen. Die Samen enthielten 40,5% W., 8,0% Asche, 1,287% krystallinisches Tabernaemontanin, 18,317% fettes Öl, D.<sup>25</sup> 0,900, 1,174% Eiweiß, 0,49% Stärke. Der zinnberrote Arillus enthielt 89,535% W., 1,92% Asche, 0,455% Kautschuk, 1,585% amorphen Bitterstoff, 2,72% Harz, 1,454  $\alpha$ -, 3,182%  $\beta$ -Harzsäure, 1,51% Glucose. Die Fruchtschale enthielt 76,0% W., 4,4% Asche, 1,543% Kautschuk, 0,432% amorphen Bitterstoff, 2,47%  $\alpha$ -Harz, unl. in k. A., 0,638%  $\beta$ -Harz, l. in k. A., 0,77%  $\alpha$ -, 0,293%  $\beta$ -Harzsäure. Während in der reifen Frucht Tabernaemontanin völlig fehlte, enthielt die noch grüne, aber vollständig entwickelte Frucht 0,135% dieses krystallinischen Alkaloids. Die Blätter enthielten 80,0% W., 2,782% Asche, 0,0466% krystallinisches Tabernaemontanin, 0,138% Kautschuk, 0,225% Wachs, 0,25%  $\alpha$ -Harz, l. in PAe., 1,683%  $\beta$ -Harz, unl. in PAe. und Bzl., 1,55% Harzsäure. Die Rinde enthielt 71,11% W., 2,8% Asche, 1,5% krystallinisches Tabernaemontanin, 0,147% amorphen Bitterstoff, 0,36% Kautschuk, 0,4% Wachs, 1,276% Harz, 3,572% Harzsäure, 0,075% Tannoid. Das weiße Holz enthielt 14,068% W., 505% Asche, 0,237% Kautschuk.

*Forsteronia brasiliensis* A.D.C.: Die Blätter enthielten 40,1% W., 4,0% Asche, 0,0583% krystallinisches Forsteronin, 0,216% krystallinische Forsteroniasäure, 0,927% blutrotes Forsteroniatannoid, 0,527% roten Farbstoff, 0,225% Harz, 0,335%  $\alpha$ -, 3,405%  $\beta$ -Harzsäure. — *Dipladenia illustris* var. *pubescens* Müll. Arg.: Die Knollen enthielten 72% W., 10,92% Asche, 0,098% amorphes Dipladenin, 0,213% Harz. — *Dipladenia atrovioleacea* Müll. Arg.: Die Pflanze enthielt 58,666% W., 2,668% Asche, 1,25% Kautschuk, 0,5 Wachs, 1,75% Harz, 2,85% dunkelroten Farbstoff, 1,8% Dipladeniatannoid. Die Wurzelknollen enthielten 75,806% W., 1,613% Asche, 0,0177% krystallinisches Dipladenin, 0,433% Kautschuk, 0,186% Wachs, 0,275% Harz, 0,276%  $\alpha$ -, 0,888%  $\beta$ -Harzsäure, 0,422% Eiweiß, 0,94% Stärke. — *Dipladenia fragrans* A.D.C.: Die Blätter enthielten 63,405% W., 4,878% Asche, 0,35% amorphen Bitterstoff, 0,94% Kautschuk, 0,588%

Wachs, 0,59% Fett, 1,235% Harz, 0,873% Harzsäure, 0,706% Tannoid. Die Wurzelknollen enthielten 72,728% W., 4,545% Asche, 0,162% guttaperchaähnliche Substanz, 0,012% amorphen Bitterstoff, 0,483% Harz, 0,838%  $\alpha$ -, 1,13%  $\beta$ -Harzsäure, 1,37% Eiweiß, 1,304% Stärke.

*Macrosiphonia Velame* Müll. Arg.: Die lufttrockenen Blätter enthielten 10,3% W., 12,0% Asche, 0,0057% einer krystallinischen Substanz, 1,2% einer guttaperchaähnlichen Substanz, 0,143% Cumarin, 0,114% Gallussäure, 3,317% Harz, dem Podophyllin ähnlich, 1,393%  $\alpha$ -, 2,343%  $\beta$ -Harzsäure. — *Echites poltata* Vellos: Die Pflanze liefert eine weiße, feste, dem Manillahanf ähnliche Faser, von der sie im trocknen Zustande 83,31% enthält. — *Prestonia tomentosa* R.B.: Die Blätter enthielten 55,3% W., 0,744% Kautschuk, 1,222% Harz, 0,65% Harzsäure. — *Rhabdadenia Pohlii* var. *volubilis* Müll. Arg.: Die Blätter enthielten 61,778% W., 6,0% Asche, 0,0133% einer krystallinischen Substanz, 0,0035% krystallinisches Rhabdadenin, 0,335% einer guttaperchaähnlichen Substanz, 0,682% Harz, 3,214% Harzsäure, 1,1% blutrotes Tannoid. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 19. 529—56. 20. 36—58. [7/10. 1909.] Rio.) DÜSTERBEHN.

**Frederick Belding Power** und **Charles Watson Moore**, *Die Bestandteile des Colocynth*. Der nach Entfernung der Samen hergestellte alkoh. Extrakt der Droge Colocynth, der getrockneten Frucht von *Citrullus Colocynthis*, liefert bei der Behandlung mit Wasserdampf eine sehr kleine Menge eines flüchtigen Öles; die nichtflüchtigen Bestandteile lösen sich zum Teil in W. oder bilden ein braunes Harz. Beim Schütteln der wss. Lsg. mit Ä., der nur harzige Stoffe aufnimmt, scheidet sich ein zuvor wohl kolloidal gel., neuer zweiwertiger Alkohol, *Citrullol*,  $C_{22}H_{38}O_4 = C_{22}H_{30}O_2(OH)_2$ , ab, Tafeln aus Pyridin, F. 285—290°, fast unl. in den gewöhnlichen Solvenzien. — *Diacetylcitrullol*,  $C_{26}H_{42}O_6$ , Nadeln aus Essigsäureanhydrid, F. 167°. — In der wss. Lsg. findet sich noch eine schwach basische Substanz, von der keine krystallisierten Abkömmlinge zu erhalten waren. — Das Harz löst sich bis auf eine kleine Menge  $\alpha$ -*Elaterin* (S. 545), hexagonale Prismen aus A., F. 232° (Zers.),  $[\alpha]_D = -68,9^\circ$  (0,3121 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.). — Nach dem Eindampfen der alkoh. Lsg. entzieht PAe. dem Harz *Hentriacontan*,  $C_{31}H_{64}$ , farblose Blättchen aus Essigester, F. 68°; ein *Phytosterin*,  $C_{27}H_{46}O$ , farblose Blättchen mit  $11H_2O$  aus einem Gemisch von verd. A. und Essigester, F. 160—162°, optisch inaktiv, *Acetylderivat*, Tafeln aus Essigsäureanhydrid, F. 175—177°, und schließlich Fette, deren Hydrolyse Ölsäure, Linolsäure, Palmitin- und Stearinsäure ergab. — Bei der Unters. der Samen wurde ein  $\beta$ -Glucoside spaltendes *Enzym* gefunden. Die Samen enthalten größere Mengen eines fetten Öles, aus dessen unverseifbaren Bestandteilen ein *Phytosterin*,  $C_{30}H_{54}O$ , farblose Tafeln aus einem Gemisch von verd. A. u. Essigester, F. 158—160°,  $[\alpha]_D = +8,1^\circ$  (0,2473 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.), isoliert, dessen *Acetylderivat* Tafeln aus Essigsäureanhydrid, F. 167—170°, bildet. Colocynthin u. andere als Glucoside beschriebenen Bestandteile der Coloquinthen (vgl. NAYLOR, CHAPPEL, *Pharmaceutical Journ.* [4] 25. 117; C. 1907. II. 924) wurden nicht beobachtet. (Journ. Chem. Soc. London 97. 99—110. Februar. London. The WELLCOME Chemical Research Lab.) FRANZ.

**Julius Kiss**, *Experimentelle Beiträge zur Erklärung der Wassermannschen Reaktion*. Die Hämolyse durch A. wird durch geringe Zusätze von Blutserum gehemmt, durch große Zusätze dagegen gefördert. Der A. zerstört das Komplement ungefähr in gleichen Dosen wie die Blutkörperchen; die komplementzerstörende Wrkg. des A. wird durch Zusatz von Menschenserum immer verstärkt. In vielen Beziehungen ist die Wrkg. der Organextrakte derjenigen des A. analog; die hämolytische Wrkg. der Extrakte wird durch Serumzusatz ebenfalls verhindert und die

komplementzerstörende Wrkg. verstärkt. Die antikomplementäre Wrkg. der Extraktverdünnungen (ohne Serumzusatz) wird durch den kolloidalen Zustand verschieden beeinflußt. Das Maximum der Wrkg. wird bei einer bestimmten Größe und bei einer günstigen chemischen und physikalischen Beschaffenheit der kolloidalen Partikelchen erreicht. — Der A. ist ein wirksamer Bestandteil der alkoh. Extrakte; bei ihrer Verdünnung entsteht die Trübung mit der maximalen Geschwindigkeit, wenn A. und W. in der Mischung in ungefähr gleichen Mengen vorhanden sind. Die Art der Verdünnung hat nur darum einen Einfluß auf die Stärke der Trübung, weil ein solches Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit vorhanden ist. — Die Unterschiede der Wrkg. der verschiedenartig bereiteten alkoh. Extraktverdünnungen sind bloß quantitativer und nicht qualitativer Natur.

Die Zerstörung des Komplements durch das Extrakt ist ein der Vergiftung ähnlicher Prozeß; die Giftigkeit des Extraktes wird durch das Syphilisserum erhöht. Syphilissera enthalten mehr antikomplementäre Substanzen als Normalsera; möglicherweise ist ein Teil der antikomplementären Substanzen lipoidlöslich und wird durch die kolloidalen Partikelchen der Extraktverdünnungen aufgenommen. Die Kolloidfällung spielt bei der WASSERMANNschen Rk. keine Rolle. Eiweiß-fällende Gifte hämolysieren die Blutkörperchen und zerstören das Komplement schon in solchen Mengen, in welchen sie noch gar keine Fällung bewirken. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 4. 703—29. 21/2. [6/1.] Budapest. Hauptstädt. bakteriol. Inst.)

PROSKAUER.

**Martin Jacoby und Albert Schütze, Über die Inaktivierung der Komplemente durch Schütteln.** Das hämolytische Komplement des Meerschweinchenserums wird durch 1 $\frac{1}{2}$ -stdg. Schütteln bei Brutschranktemp. inaktiviert; bei niedriger Temp. muß die Schüttelzeit verlängert werden, um Inaktivierung zu erreichen. Beim Schütteln im Brutschrank trübt sich das Serum u. scheidet einen Nd. ab, während das ungeschüttelte Serum bei derselben Temp. klar bleibt. Aktives Serum verliert in gefrorenen Zustände nicht seine Schüttelinaktivierbarkeit, durch Schütteln inaktiviertes Serum wird im eingefrorenen Zustände nicht wieder aktiv. Das Schüttelserum wird sowohl durch Zusatz von „Endstück“, wie von „Mittelstück“ aktiviert. Der Bodensatz des Schüttelserums wird durch beide Komplementfraktionen aktiviert, die zu erzielende Wrkg. ist aber nur gering. Der durch Zentrifugieren des Schüttelserums zu erhaltende klare Abguß wird nur durch „Endstück“ aktiviert; die zu erzielende Wrkg. ist ziemlich erheblich. In Jenenser Kolben erfolgt die Schüttelinaktivierung nur unvollkommen u. unsicher, in paraffinierten Kolben wird das Serum fast so gut wie in gewöhnlichen Kolben inaktiv. Möglicherweise ist Schüttelinaktivierung mehr oder weniger eine Alkaliwrkg. — Das Schüttelserum hemmt nicht die Komplementwrkg. des aktiven n. Serums. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Teil. 4. 730—39. 21/2. [10/1.] Berlin. Städt. Krankenh. Moabit.)

PROSKAUER.

**Hugo Schulz, Über den Kieselsäuregehalt der Whartonschen Sulze.** In Wiederholung früherer Verss. (Arch. der Pharm. 89. 112; C. 1902. II. 295) fand Vf. als Aschengehalt der WHARTONSchen Sulze im Mittel 4,0127% gegen 4,0699% früher, während FRAUENBERGER 11,665% fand (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 10; C. 1908. II. 1521). Der %-Gehalt der Asche an Kieselsäure war 0,5955, ebenfalls in Übereinstimmung mit den früheren Unterss. (0,5989%), während FRAUENBERGER nur 0,0284% angibt. Die Zahlen des Vfs. sind aber eher noch zu klein. Es muß nämlich, was bis jetzt nicht geschah, bei Kieselsäurebestst. der menschlichen Gewebe das gesamte Waschwasser noch einmal auf einen etwa noch vorhandenen

Kieselsäuregehalt geprüft werden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **131**. 447—56. 12/2. Greifswald. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) RONA.

**Emile F. Terroine**, *Zur Kenntnis der Fettspaltung durch Pankreassaft* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1215; C. **1909**. II. 997). Vf. studiert die Spaltung der neutralen Fette durch Pankreaslipase durch Beobachtung des Reaktionsverlaufes, der Wrkgg. der Temp., der Rk. des Milieus, des Zusatzes von Elektrolyten, Aktivatoren (Gallensalze) u. anderen Verdauungssäften (Enterokinase). Die lipolytische Wrkg. des mittels Fistel aseptisch entnommenen Pankreassaftes wird in allen Fällen durch Säuretitrierungen gemessen. Das Studium des Reaktionsmechanismus veranlaßte die Beobachtung der Wrkg. der Reaktionsprodd. auf die Lipolyse, u. zwar 1. die Wrkg. der Reaktionszwischenprodd. (Mono- u. Diglycerid) u. 2. die Wrkg. der Reaktionsendprodukte (Fettsäuren, Seifen, Glycerin). Dabei wurde einerseits die Reaktionsgeschwindigkeit, andererseits der Endzustand der Rk. beobachtet. Die Beobachtungen erfolgten an *Acetinen* (ohne Zusatz von aktivierenden Gallensalzen) u. an *Butyrinen* (Zusatz von 0,1% Gallensalzen) derart, daß bei den Verss. über die Reaktionsschnelligkeit äquimolekulare Mengen (0,840 g Mono-, 1,06 g Di-, 1,450 g Triacetin), bei den Verss. über den Endzustand Mengen von gleichem Säuregehalt (2,595 g Mono-, 1,596 g Di-, 1,452 g Triacetin) bei 40° der Wrkg. von 5 cem Pankreassaft überlassen wurden.

Es zeigte sich, daß die Zwischenprodd. der enzymatischen Spaltung der Triglyceride die Spaltungsschnelligkeit dieser Triglyceride nicht verändert. Ihre B. hat aber dennoch einen Einfluß auf den Verlauf der Rk. u. ihre Grenze, weil sie der Hydrolyse durch den Pankreassaft einen immer stärkeren Widerstand entgegenzusetzen. Die Endprodd. der Rk. wirken nicht in ähnlicher Weise. Während die Seife u. die Fettsäuren die Spaltung der Fette verlangsamen, beschleunigt das Glycerin diese Zerlegung. Die beschleunigende Wrkg. des Glycerins ist zum größten Teile seiner Viscosität zuzuschreiben, welche die Gleichartigkeit der digerierten Mischungen erleichtert und die Angriffsoberfläche der zu spaltenden Körper vergrößert. Dies folgt einerseits daraus, daß das Glycerin keine Beschleunigung hervorruft, wenn die Größe der sich berührenden Flächen des Fettes und des einwirkenden Fermentes nicht verändert werden kann (Fettspaltung der gel. Fette = Monobutyryn, Triacetin, der natürlichen Emulsinen = Sahne, Eigelb, der festen Fette = Speck, Hammelfett). Andererseits stützt sich diese Interpretation der Glycerinwrkg. durch die Tatsache, daß irgendwelche viscose Substanzen (Gummi arabicum, Tragantgummi, Eialbumin, Saccharose) die Lipolyse von Öl durch Pankreassaft in ähnlicher Weise beschleunigen wie das Glycerin.

Die Temperatur hat einen sehr deutlichen Einfluß auf die Wirkungsschnelligkeit der Lipase. Die Hydrolyse (von 2 cem Öl, 2 cem Pankreassaft, 6 cem Gallensalze 5%) ist fast 0 bei 56°, optimal bei 40° u. noch recht deutlich bei 0°. Diese Wirkungsverschiedenheiten sind ein wenig deutlicher im Falle der Spaltung von Triolein, als im Falle der Spaltung der Ester oder Triglyceride von niedrig molekularen SS. Wenn Pankreassaft 5 Min. auf 60° erwärmt wird, verliert er sein lipolytisches Vermögen gänzlich. Die Empfindlichkeit der lipolytischen Kraft gegen Erwärmung wird noch größer, wenn dem Saft Gallensalze zugefügt werden. In diesem Falle genügt fast immer eine 30 Minuten lange Erwärmung auf 45°, um die Lipase total zu vernichten.

Die Pankreaslipase ist Schwankungen des Reaktionsmilieus gegenüber empfindlich. Der neutrale Pankreassaft besitzt noch eine bedeutende lipolytische Aktivität. Das saure Milieu ist der lipolytischen Wrkg. wenig günstig, die Wrkg. nimmt ab u. verschwindet, und zwar schneller bei Zusatz von HCl als von Essigsäure. Das schwach alkalische Milieu ist für die Fettspaltung günstig, starke



Konzentrationen jedoch verhindern die lipolytische Wrkg. sofort. Die optimale Alkalikonzentration ist nahe  $\frac{1}{150}$ -n. Sie ist in allen Fällen viel schwächer als die natürliche Alkalinität des Pankreassaftes. Es scheint demnach möglich, daß das Fettspaltungsvermögen des Pankreassaftes am wirksamsten zum Ausdruck kommt, wenn der Pankreassaft teilweise durch den Chymus neutralisiert wird. Der Einfluß des Alkalizusatzes beruht nicht auf einer Emulsion des Fettes.

Der *Einfluß von Elektrolyten auf die Pankreaslipase* wurde nur an solchen Verbb. studiert, welche die Rk. des Milieus nicht ändern, d. h. deren Lsgg. neutral sind. Die Salze der Schwermetalle, die Alkaliphosphate u. Carbonate wurden deshalb nicht untersucht. Alle Salze wirken in ähnlicher Weise. Gewisse niedrige Konzentrationen beschleunigen, andere (höhere) verlangsamen. NaCl, NaBr, NaJ u. NaF vergrößern die Spaltungsschnelligkeit des Öles durch den Pankreassaft beträchtlich. Der Höhepunkt der Wrkg. entspricht einer für jedes der Salze verschiedenen Konzentration, die vom Chlorid über das Bromid u. Jodid zum Fluorid hin abnimmt. Die optimale NaCl-Konzentration,  $\frac{1}{15}$ -n., liegt ganz nahe derjenigen, die sich im Darm durch Neutralisation des Magensaftes einstellt. — Der Einfluß der Elektrolyse kann nicht Wrkgg. auf die Emulsion oder die Löslichkeit der zu hydrolysierenden Körper oder der Spaltprodd. zugeschrieben werden.

Die beschleunigende Wrkg. der Galle beruht allein auf dem *Einfluß der Gallensalze*. Zusatz von *Lecithin* zu einer Mischung von Pankreassaft und Monobutyryn oder von Saft und Öl ruft keine deutliche Aktivierung hervor, wenn die Lecithinkonzentration des Gemisches sich in physiologischen Grenzen hält. Erst bei einer viel (30-mal) größeren Lecithinkonzentration kann man eine schwache Spaltungsbeschleunigung beobachten. — Zugabe von Gallensalzen verstärkt das Fettspaltungsvermögen des Pankreassaftes auf beliebige Substrate. Diese Verstärkung zeigt sich zugleich in einer bedeutenden Beschleunigung der Spaltungsschnelligkeit u. in einer deutlichen Verschiebung des Gleichgewichtszustandes der Rk. Für die Spaltung der Ester u. Triglyceride von niedrig-molekularen SS. gibt es ein Optimum der Konzentration der Gallensalze nahe bei 0,33%. Bei der Hydrolyse des Trioleins beobachtet man kein solches Optimum; zuerst erfolgt mit steigender Konzentration der Gallensalze steigende Zunahme der Spaltung, die immer kleiner wird und zuletzt ganz wegbleibt. Versuche mit Methyl-, Propyl-, Isobutyl-, Amylbutyrat und Triacetin, Methylacetat, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl-, Amylacetat ergaben, daß das Verhalten der durch den Pankreassaft hydrolysierten Körper gegenüber steigenden Gallensalzkonzentrationen allein von der Natur der S. abhängt. Die Verschiedenheiten des Einflusses von Gallensalzen auf die Derivate der niedrig- u. hochmolekularen Fettsäuren (Bestehen einer optimalen Gallensalzkonzentration) sind nur scheinbar. Sie beruhen auf dem Auftreten von Ndd. aus Proteinstoffen, die unter dem Einflusse der Gallensalze in Ggw. der im Laufe der Spaltung entstehenden niederen Fettsäuren gefällt werden. — Die Gallensalze scheinen eine direkte Wrkg. auf das Ferment auszuüben. Ihre Wrkg. beruht nicht auf einer Beeinflussung der Löslichkeit oder der Homogenität. Die Annahme einer direkten Wrkg. auf das Ferment wird gestützt durch das Verhalten der lipolytischen Fähigkeit des Pankreassaftes unter dem Einflusse von Gallensalzen bei 40°. Kürzere Berührung verstärkt die lipolytische Wrkg., längere unterdrückt sie schnell. — Der durch *Enterokinase* aktivierte Pankreassaft spaltet das Öl ein wenig rascher als der Saft an sich. Der aktivierte Saft verliert sein lipolytisches Vermögen rasch. Diese Abnahme der lipolytischen Fähigkeit ist fast Null, wenn der aktivierte Pankreassaft auf koaguliertes Eiweiß einwirkt. (Biochem. Ztschr. 23. 404—28. 19/1.; 429—62. 3/2. 1910. [7/12. 1909.] Paris. Lab. für physik.-chem. Physiol. der Ecole pratique des Hautes Etudes, Collège de France.)

GUGGENHEIM.

**Ross Aiken Gortner**, *Ein Beitrag zum Studium der Oxydasen*. Die Wiederholung der Verss. BIEDERMANNs (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 75. 43; C. 98. II. 1214) über die *Tyrosinase* der Intestinalflüssigkeit des Mehlwurms (*Tenebrio molitor*) führte zu der Beobachtung, daß die Geschwindigkeit der Tyrosinfärbung um so kleiner wurde, je mehr die Fl. von allen festen Bestandteilen befreit wurde. Der hieraus gezogene Schluß, daß neben etwas l. Tyrosinase eine neue unlösliche *Tyrosinase* im Mehlwurm vorkomme, wurde durch das Experiment bestätigt. Verreibt man nämlich die Larve mit Chlf. und W., bis man beim Kochen einen nicht mehr milchigen Ablauf erhält, und läßt den vor Luft zu schützenden Extrakt durch ein Filter auf überschüssiges festes Ammoniumsulfat tropfen, so erhält man einen hellgrauen Nd., der nach wiederholtem Umfällen mittels  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in 0,05%ig., wss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  l. ist, während auf dem Filter eine sehr aktive Substanz zurückbleibt. Da die erhaltene Lsg. Tyrosin und einige andere Phenole oxydiert, nach dem Erhitzen auf  $90^\circ$  aber nur noch mit Hydrochinon reagiert, so muß sie neben der Tyrosinase eine weniger empfindliche *Laccase* enthalten; diese Tyrosinase wird durch A. vernichtet, während die Wrkg. der Laccase erhalten bleibt. Die unl. Tyrosinase enthält Fe, aber keine nachweisbare Menge Mn; ihre Wrkg. geht beim Trocknen verloren, erhält sich aber bei der Aufbewahrung des Präparates unter W. und Chlf. monatelang ungeschwächt. Die Wrkg. der unl. Tyrosinase erstreckt sich auf Tyrosin und andere Phenole, wie p-Aminophenol, Guajacol, 2,4-Diaminophenol; Pyrogallol, Phloroglucin, Resorcin, Hydrochinon, Pyramidon, Orcin u. a. m. werden nicht oxydiert; KCN,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ , Uranylechlorid,  $\text{FeSO}_4$  verhindern die Oxydation von Tyrosin,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ , Kaliumoxalat, Strychnin, Atropin sind ohne Einfluß, Natriumarsenat, Stärke, Stärke + KJ beschleunigen den Eintritt der roten Färbung, die zugleich verstärkt und beständiger gemacht wird; ferner verhindert ein vorheriges Erhitzen auf  $75^\circ$  und, was besonders wichtig ist, ein Zusatz von Glycerin jede Färbung von Tyrosinlsgg. Eine Laccasewrkg. geht von der unl. Tyrosinase nicht aus; kocht man die bei ihrer Isolierung erhaltenen Waschwässer kurz auf u. dampft sie nach dem Filtrieren bei  $30-40^\circ$  ein, so hinterbleibt eine ölig-feste M., die Hydrochinon sehr stark, Tyrosin gar nicht oxydiert. Die Körperflüssigkeit des Mehlwurms enthält in geringer Menge *Tyrosin* oder ein diesem sehr nahestehendes *Chromogen*.

In zwei Myriopoden, *Scalopocryptops sexpinosa* und *Julius canadensis*, und in der Larve von *Cucujus clavipes* wurden ebenfalls reichliche Mengen von Tyrosinase gefunden. — Die nach Einführung von Phenol bei Luftzutritt im Harn entstehende Färbung (Carbolsäureharn) ist keine besondere Eigentümlichkeit des Harns; denn es läßt sich zeigen, daß praktisch alle Wirbeltiergewebe Lsgg. von Hydrochinon zu intensiv gefärbten Lsgg. oxydieren; dieses Oxydationsvermögen scheint durch kurzes Kochen verstärkt zu werden, nimmt dann aber bei längerem Kochen wieder langsam ab. — In Übereinstimmung mit den Angaben GAUTIERs (Trav. Sci. Univ. Rennes 4. 287), daß Pflanzen, die beim Trocknen schwarz werden, ein Tyrosin oxydierendes Ferment enthalten, konnte in *Monotropa uniflora*, die diese Eigenschaft besitzt, eine Tyrosinase nachgewiesen werden; daneben findet sich in dieser Pflanze wieder eine Laccase, deren Wrkg. nach Zerstörung der Tyrosinase bei  $80^\circ$  beobachtet werden kann. — Die Wiederholung der Verss. von DURHAM (Proc. Royal Soc. London 74. 310; C. 1905. I. 391) gelang nicht. (Journ. Chem. Soc. London 97. 110—20. Februar. New-York. Cold Spring Harbour. The CARNEGIE Inst. of Washington.)

FRANZ.

**R. Tuteur**, *Über Kochsalzstoffwechsel und Kochsalzwirkung beim gesunden Menschen*. Die Ergebnisse der Arbeit sind in folgenden Punkten zusammengefaßt. Ein absolutes tägliches Chlorgleichgewicht des gesunden menschlichen Organismus

läßt sich weder bei mittleren, noch hohen oder niedrigen Kochsalzgaben erzielen. Vielmehr folgen sich geringe Retentionen und entsprechend stärkere Entladungen von Chlor in stetem Wechsel. Nach Ablauf längerer Zeitabschnitte wird bei mittlerer und niedriger Kochsalzeinnahme alles zugeführte Chlor in den Sekreten wiedergefunden, fortgesetzt reichlicher Kochsalzgenuß führt dagegen zu einer länger dauernden geringen Chloraufspeicherung im Organismus, während eine einmalige stärkere Chlorzulage innerhalb 48 Stunden wieder völlig ausgeschieden wird. Der Chlorgehalt der Faeces ist sehr gering; im allgemeinen wächst u. fällt seine Größe mit der Masse des entleerten Kotes. Nur bei starken Kochsalzdosen, die eine Chlorretention im Körper bedingen, macht sich eine minimale Erhöhung der Chlorkonzentration der Faeces geltend. Bei stets gleichgroßer Wasserzufuhr veranlaßt die Vermehrung der Salzeinnahme eine entsprechende Steigerung der Diurese. Chlor- u. Wassersecretion durch die Nieren bewegen sich im großen u. ganzen in parallelen Linien. Das infolge hohen Salzgenusses u. angeregter Harnflut wachsende Bedürfnis nach W. sucht der Organismus durch eine sparsamere Flüssigkeitsabgabe durch den Darm, sowie durch Haut u. Lungen zu befriedigen. Bei geringen Kochsalzdosen sind dagegen die Faeces relativ wasserreich. — Je stärker die Wasserresorption durch die Darmschleimhaut ist, um so intensiver gestaltet sich die Aufsaugung fester Substanzen aus dem Verdauungskanal. Die gleichmäßige Zufuhr mittlerer Kochsalzmengen hat eine gewisse Bedeutung für die Erhaltung des Stoffwechselgleichgewichts. (Ztschr. f. Biologie 53. 361—85. 10/2. Marburg. Mediz. Poliklinik.)

RONA.

**G. Jappelli**, *Beiträge zur Kenntnis der Lymphbildung. VI. Einfluß der intravenösen Injektionen von Extrakt der mesenterialen Lymphfollikel und der Injektionen von Chylus auf die Bildung und die wichtigsten physikalisch-chemischen Eigenschaften der Lymphe.* Aus den Ergebnissen der Arbeit sind folgende Punkte hervorzuheben. Nach intravenöser Injektion von wss. Extrakt aus mesenterialen Lymphdrüsen beobachtet man folgendes: a) das Blutsrum zeigt eine unerhebliche Erhöhung des osmotischen Druckes und der elektrischen Leitfähigkeit, sowie eine beträchtliche Zunahme der Viscosität; b) die Lymphe (Serum) zeigt einen anfangs fortschreitend zunehmenden, später abnehmenden osmotischen Druck ohne weitere physiko-chemische Veränderungen; c) die Brustlymphe behält noch ihre Gerinnungsfähigkeit, auch nachdem das Blut sie verloren hat. Nach intravenöser Injektion von großen Chylusmengen ist zu beachten a) das chylushaltige u. durch Hämoglobin gefärbte Blutsrum zeigt eine beträchtliche Zunahme des osmotischen Druckes u. der Viscosität, Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit; b) die Lymphe zeigt eine unmittelbare, kurzdauernde Zunahme der osmotischen Konzentration; ihr folgt eine Erniedrigung des osmotischen Druckes, der bisweilen unter das Anfangsniveau und sogar unter den des Blutes sinkt. — Die lymphagoge Wrkg. des Chylus ist unbestreitbar; sie ist gering, tritt spät ein u. es geht ihr eine negative Phase voraus, während welcher die Ausflußgeschwindigkeit der Lymphe abnimmt. Ein lymphagoger Einfluß des Extraktes aus mesenterialen Lymphdrüsen ist nicht nachweisbar. — Unter normalen Verhältnissen besitzt die Brustlymphe einen höheren osmotischen Druck als das Blut desselben Tieres; der Chylus ist fast immer hypertonisch im Vergleich zur Lymphe, stets hypertonisch im Vergleich zum Blute. Auf jeden Fall genügt die Hypertonie des Chylus (und der Lymphe), um die lymphagoge Wrkg. zu erklären, die er ausübt, wenn er auf intravenösen Wege eingeführt wird. (Ztschr. f. Biologie 53. 319—60. 10/2. Neapel. Physiolog. Inst. d. K. Univ.)

RONA.

**Carl Neuberg**, *Zur Frage der Pigmentbildung.* Vf. studierte die *Umwandlungsprodd.*, die bei der Einw. des im Extrakt aus den Tintenbeuteln von *Sepia* offi-

cinalis vorhandenen Enzyms auf *Adrenalin* entstehen. Das erhaltene Prod. (aus 12 g Adrenalin 1,25 g) ist ein braunschwarzes Pulver, unl. in W., organischen Lösungsmitteln und verd. Mineralsäuren; beim Kochen mit KOH geht ein kleiner Teil in Lsg. Mit 0,32% Asche, die Spuren Co, Mg, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Fe enthält. Wird in konz.  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  gel., ebenso durch  $H_2O_2$ . Beim trockenen Erhitzen entweichen methyaminartig riechende und alkal. reagierende Dämpfe, sowie eine fichtenspanrötende Substanz; bei der Alkalischmelze treten ebenfalls aminartige und pyrrolähnliche Substanzen auf. Zus. C 60,64, H 5,20, N 7,07%. Die enzymatische Umwandlung des Adrenalins scheint demnach auf einem Oxydationsvorgange zu beruhen; wahrscheinlich findet gleichzeitig ein Kondensationsprozeß statt. Beachtenswert ist die Neigung des Prod., Fe niederzureißen und in verhältnismäßig fester Form zu erhalten. — Unzweifelhaft kann das Adrenalin eine Muttersubstanz tierischer Melanine bilden. — Durch Verweilen unter A. ändern sich die physikalischen Eigenschaften des *Sepiamelanins*. Zus. der gereinigten Substanz: C 57,05, H 3,43, N 11,28%. — In 3%ig.  $H_2O_2$  erfolgt bald Lsg. Nach Behandeln mit konz.  $HNO_3$  gewonnenes Prod. wurde mit Methylalkohol behandelt. Die Ag-Verb. des aus dem Methylalkoholextrakt erhaltenen Nitro-körpers hatte die Zus.: C 17,48, H 1,0, N 4,65, Ag 44,17%. (Ztschr. f. Krebsforschung 8. 11 Seiten. 16/2. Berlin. Chem. Abt. des Pathol. Inst. u. Neapel. Stat. Sep. v. Vf.)

RONA.

**J. E. Abelous und E. Bardier**, *Allgemeine physiologische Wirkungen des Urohypotensins* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 142; C. 1909. II. 844). Vff. beschreiben die allgemeinen pathologischen Veränderungen nach Injektion von Urohypotensin. Die tödliche Dosis beträgt beim Kaninchen 12—15 cg, beim Hund 6—8 cg pro kg Körpergewicht. Urohypotensinlsg., welche während einiger Minuten auf 110—120° erwärmt werden, verlieren ihre Giftigkeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 1395—96. [27/12.\* 1909.]

GUGGENHEIM.

**Cl. Regaud und Th. Nogier**, *Vollständige und definitive Sterilisierung der Rattentestikeln ohne Verletzung der Haut durch einmalige Anwendung der X-Strahlen*. Durch einmalige Anwendung filtrierter Röntgenstrahlen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 144; C. 1909. II. 845) gelingt eine bleibende Sterilisierung der Rattentestikeln. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 1398—1401. [27/12.\* 1909.]

GUGGENHEIM.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**L. Lewin und O. Poppenberg**, *Die Kohlenoxydvergiftung durch Explosions-gase. Experimentelle Untersuchungen über Vergiftungen bei der Explosion von organischen Nitroprodukten*. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 5. 4—7. 1/1. 25—29. 15/1. — C. 1909. II. 924.)

HÖHN.

**J. Sarthou**, *Indirekte Bestimmung des Reichtums der Kuhmilch an Bakterien. Katalasimetrie*. (Vgl. S. 48, 852 u. 1040.) Das Verf. beruht auf folgenden Tatsachen. Die Kuhmilch enthält in normalem Zustande eine Katalase, welche  $H_2O_2$  unter Entw. von inaktivem, auf p-Phenylendiamin, Guajacol etc. nicht reagierendem O zers. Diese Katalase ist in frisch gemolkener Milch nur in sehr geringer Menge enthalten; 10 ccm  $H_2O_2$  von 10—12 Vol.-% entwickeln beim Schütteln mit 10 ccm Milch innerhalb 10 Minuten 0—1,2 ccm O. Von 100 Milchproben aus der Gegend von Bordeaux und Bougie gaben nur 2 oder 3 bis zu 1,8 ccm O. Außer dieser sogenannten physiologischen Katalase findet sich in der Milch, welche einige Zeit

an der Luft gestanden hat, eine zweite Katalase, die sogenannte mikrobische Katalase, ein konstantes Prod. der in die Milch eingedrungenen Keime der Luft. In dem Maße, wie sich diese Keime in der Milch vermehren, wächst auch deren Katalysierungsvermögen. Man kann also durch das sich entwickelnde O-Volumen indirekt den Grad der bakteriologischen Reinheit einer Milch bestimmen.

Zur Ausführung dieser Best. bringt man in die vollkommen saubere Flasche eines Ureometers 10 ccm der zuvor gut gemischten Milch und 10 ccm  $H_2O_2$  von 10—12 Vol.-%, mischt tüchtig, läßt unter zeitweisigem Umschütteln 10 Minuten stehen und liest ab. — Man kann die Empfindlichkeit der Methode noch dadurch erhöhen, daß man 40 ccm Milch auf 10 ccm  $H_2O_2$  nimmt und erst nach 20 Minuten abliest.

Diese Methode ermöglicht die Erkennung geringer mikrobiischer Veränderungen der Milch vom Augenblick des Melkens ab und hat vor der Best. der Acidität den Vorzug größerer Sicherheit, Genauigkeit und Schnelligkeit. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 1. 113—18. 1/2. Bougie.) DÜSTERBEHN.

**Bordas und Touplain, Zur Mitteilung von J. Sarthou: Über die Gegenwart einer Anaeroxydase und einer Katalase in der Kuhmilch.** Unter Bezugnahme auf die Mitteilung von J. SARTHOU im Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 350; C. 1909. II. 1885 weisen Vff. darauf hin, daß sie seinerzeit (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1058; C. 1909. I. 2005) ausdrücklich gesagt haben, daß sie im Augenblick nicht untersuchen wollten, ob in der Milch wirklich Katalasen oder Peroxydasen existieren oder nicht, daß sie sich vielmehr darauf beschränken, zu beweisen, daß es zur Erklärung der auf der Zers. des  $H_2O_2$  beruhenden Rkk. der Hypothese von der Ggw. derartiger Enzyme nicht bedürfe. Es kann daher auch nicht davon gesprochen werden, daß nach BORDAS und TOUPLAIN'S Ansicht die Katalasen und Peroxydasen der Milch aus Calciumcaseinat beständen. Da aber das Casein das  $H_2O_2$  zers. und die Färbung der Reagenzien bewirkt, so fragen Vff. ihrerseits SARTHOU, wie es möglich sei, zwei völlig verschiedene Substanzen, wie das Casein und die Anaeroxydasen, durch das gleiche Reagens zu unterscheiden. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 1. 118—19. 1/2.) DÜSTERBEHN.

**W. Bremer und F. Sponnagel, Über die Zusammensetzung der in Harburgs näheren Umgebung gewonnenen Vollmilch.** 1. Folge: Herbstmilch vom 16. bis 23/10. 1909. (Forts. zu Milch-Ztg. 38. 409; C. 1909. II. 1148.) Der Fettgehalt der 214 untersuchten Proben hat sich gegenüber der im Frühjahr 1909 untersuchten Milch (l. c.) nur unwesentlich verändert; er ist im Durchschnitt auf 3,185% gestiegen. Die D. beträgt im Durchschnitt 1,0310. Außerdem ist diesmal bestimmt worden die D.<sup>15</sup> und der Aschengehalt des Spontanserums. Erstere betrug im Durchschnitt 1,02714, letzterer 0,80588%. Für Morgenmilch war dafür gefunden worden: D.<sup>15</sup> 1,02705, Aschengehalt 0,78267%, für Abendmilch entsprechend 1,02723 und 0,82909%. Nur in einem Falle betrug die D.<sup>15</sup> des Spontanserums 1,0250; die sonstige Unters. dieser Milchprobe gab keinerlei Verdacht auf Wässerung. Der Milchschnitz wurde nicht gewogen, sondern seine Menge nach dem größeren oder geringeren Bodensatze beurteilt, den  $\frac{3}{4}$  Liter Milch bei 2 $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen absetzten. Die Mehrzahl der Proben gab zu einer Beanstandung wegen zu starker Verschmutzung keinen Anlaß. Ein merklicher Unterschied im Sauberkeitsgrade zwischen den Milchen verschiedener Herkunft und Art (Höhen- und Niederungs- [Marsch-] Milch) bestand nicht. (Milch-Ztg. 39. 73—78. 12/2. 85—88. 19/2. Harburg a. E. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

**Rouillard und Goujon, Über die Entschwefelung der Weine mit Hexamethylen-tetramin (Urotropin).** Hexamethylen-tetramin wird dem geschwefelten Wein zu-

gesetzt, um die schweflige S. ganz oder teilweise in eine Sulfitverb. überzuführen. Seine Wrkg. beruht darauf, daß es sich unter dem Einfluß von SS. dissoziiert in Formaldehyd, welcher sich dann mit  $\text{SO}_2$ -Gas und Sulfiten verbindet, wodurch ein erheblicher Teil der  $\text{SO}_2$  der Best. entgeht. Die Menge dieses Anteils steigt mit der Acidität des Weins, durch welche die Dissoziation des Entschwefelungsmittels begünstigt wird. Z. B. kann man nach zweitägigem Stehen einen Gehalt von 400 mg  $\text{SO}_2$  auf weniger als 100 mg herabdrücken. Daher ist jedesmal, wenn man eine solche Entschwefelung vermutet, auf Hexamethylentetramin oder seine Dissoziationsprodd. zu prüfen. Man behandelt den Wein mit Phosphorsäure (wie bei der Best. der  $\text{SO}_2$ ), destilliert, aber nicht im  $\text{CO}_2$ -Strom, und fängt das Destillat in einer Lsg. von Rosanilinbisulfit auf, wobei die Anwesenheit von Formaldehyd in den ersten Anteilen durch Violettfärbung bemerkbar wird. Man kann auch den *Formaldehyd* direkt nachweisen in mit Tierkohle entfärbtem Wein, wenn man das Filtrat mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ansäuert und zur Lsg. des Rosanilinbisulfits zufügt. Einige mit Tierkohle entfärbte Weine färben sich auf Zusatz von SS. wieder rot, und diese Färbung könnte die Violettfärbung bei Hexamethylentetramin maskieren; nach einigen Stunden jedoch erhält man dieselbe Rk. wie mit dem Destillat. Die Rk. ist sehr empfindlich, Spuren von Hexamethylentetramin färben die Fl. blauviolett nach 1 Stde. (Ann. des Falsifications 3. 14—16. Januar. Lab. Central Repr. des Fraudes.)

BLOCH.

**Alexander Kossowicz**, *Neue Beiträge zur Chemie, Mykologie und Technologie der Senffabrikation*. Die vom Vf. im engsten Anschluß an die praktischen Verhältnisse und in großem Maßstabe durchgeführten chemischen und mykologischen Unterss. haben folgendes ergeben: 1. Auch frischer, die Mühle verlassender Senf enthält Bakterien (hauptsächlich Sporen der Mesentericus- und Subtilisgruppe). — 2. Die Zers. des Senfs erfolgt vielfach durch Bakterien, die nicht ausgesprochene Gasbildner sind, doch kommen auch Gasbildner vor. — 3. An der B. der Gasblasen im „gärenden“ Senf sind zum großen Teil auch die in der Maische eingeschlossene Luft und die gasförmigen Stoffwechselprodd. der Nichtgasbildner beteiligt. Ein Senf ohne Gasbildung kann eine viel weitergehende Zers. aufweisen als ein „gärender“ Senf. — 4. Beim Maischprozeß nimmt die Zahl der Keime, insbesondere die der Schimmel- und Sproßpilze ab. — 5. Um den Senf haltbarer zu machen, wird ein größerer Zusatz von weißem Senf zur Maische, ein größerer Essigsäuregehalt, Anwendung von Knoblauchessig, wo dies zulässig ist, zeitweises Auffrischen des lagernden Senfs durch Vermahlen mit frischem unter Essigsäurezusatz, möglichst dickes Einmaischen und Kühlhalten des fertigen Senfs empfohlen. — 6. Der Zeitpunkt des Gewürzzusatzes beeinflußt den Keimgehalt der Senfmaische nicht merklich, sofern das Gewürz entsprechend vorbehandelt wurde. Auch ein vorangehendes Erhitzen des Gewürzes und Zusatz in heißem Zustande wirkt wenig. — 7.  $\text{H}_2\text{O}_2$ - und Milchsäurezusatz haben innerhalb geringerer Konzentrationen keinen besonderen Einfluß auf den Keimgehalt der Maische. — 8. Die Sterilisierung des Senfs lieferte bisher keine günstigen Ergebnisse. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 13. 95—120. Februar. Wien. Lab. der landw.-bakteriol. u. Pflanzenschutzstat.) MACH.

**Hugo Kühl**, *Über eine eigenartige Veränderung der Paranaß*. Gelegentlich einer Unters. der Paranaß bemerkte Vf., daß der Kern ein völlig krystallisches Aussehen gewonnen hatte. Die weitere Prüfung der körnigen M. ergab das Vorhandensein des giftigen *Aspergillus flavus*. (Pharm. Zentralhalle 51. 106. 10/2.)

HEIDUSCHKA.

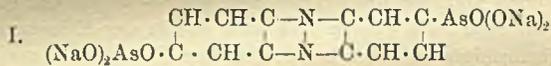
**A. Behre, G. Schmidt und K. Frerichs**, *Beiträge zur Fruchtsaftstatistik der Jahre 1908 und 1909*. Analysen von 20 selbstgespreßten Säften von Garten- (7)

und *Waldhimbeeren* (13) aus 1909 und von 6 selbstgepreßten Säften von *Garten-* (3) und *Waldhimbeeren* (3) aus 1908. Die Himbeersäfte des Jahres 1909 besitzen höheren Gehalt an Asche und Aschenalkalität (im Mittel 0,690 g in 100 ccm, bezw. 8,84 ccm [altes Verf.] gegenüber denen aus 1908 (im Mittel 0,534 g in 100 ccm, bezw. 6,71 ccm [altes Verf.]). Die Säfte aus *Walderdbeeren* zeigen deutlich höheren Gehalt an l. Aschenbestandteilen und deren Alkalität als die Säfte aus *Garten-erdbeeren*. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 19. 159—60. 1/2. Chemnitz. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

**K. Fischer**, *Beiträge zur Fruchtsaftstatistik des Jahres 1909*. Analysen je eines Saftes aus *Johannisbeeren* und *Brombeeren* und dreier *Himbeersäfte*. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 19. 160. 1/2. Bentheim. Chem. Lab. der Auslandsfleischbeschaustelle.) RÜHLE.

## Medizinische Chemie.

**Anton Breinl** und **M. Nierenstein**, *Biochemische und therapeutische Studien über Trypanosomiasis*. (Vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Abt. 1. 620; 2. 453; C. 1909. I. 1177; II. 49.) Es wurde die therapeutische Wrkg. verschiedener organischer Arsenverbb. bei Trypanosomiasis in der Weise studiert, daß man Ratten, Meerschweinchen und Affen mit Trypanosomen (*T. brucei*, *T. evansi*, *T. equiperdum*, *T. gambiense*) infizierte und die Tiere alsdann mit den genannten Substanzen behandelte. Salicyliatoxyl,  $\text{OAs}(\text{OH})(\text{ONa}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ , p-oxyphenylarsinsaures Na,  $\text{OAs}(\text{OH})(\text{ONa}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ , azobenzol-4-arsinsaures Na,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}(\text{ONa})_2$ , 4-oxyazobenzol-4-arsinsaures Na,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}(\text{ONa})_2$ , phenazin-4-arsinsaures Na (I), di-p-aminophenylarsinsaures Na,  $\text{H}_2\text{N} \cdot$



$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}(\text{ONa}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ , di-p-acetaminophenylarsinsaures Na,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}(\text{ONa}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , 3-methyl-4-oxyphenylarsinsaures Na,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{AsO}(\text{OH})(\text{ONa})$ , 4-dimethylamino-2-methylazobenzol-4-arsinsaures Na,  $(\text{NaO})_2 \text{AsO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , bis-(3-methyl-4-aminophenyl)-arsinsaures Na,  $(\text{NH}_2)(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{AsO}(\text{ONa}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)$ , bis-(3-methyl-4-acetaminophenyl)-arsinsaures Na,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{AsO}(\text{ONa}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , zeigten gar keine oder nur eine sehr geringe Wrkg. bei Tieren, die mit Trypanosomen infiziert waren. Formyloatoxyl,  $\text{CH}_2 : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}(\text{OH})(\text{ONa})$ , bewirkte ein vorübergehendes Verschwinden von *T. evansi* bei Ratten; Orsudan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{AsO}(\text{OH})(\text{ONa})$ , wirkte auf *T. equiperdum* und *T. gambiense*, nicht aber auf *T. brucei*.

Mit Pferden ausgeführte Verss., Parafuchsin als Prophylacticum gegen Trypanosomeninfektion zu benutzen, ergaben negative Resultate. — Was die Zeit des Wiedererscheinens der Parasiten nach der Behandlung mit trypanociden Verbb. betrifft, so betrug dieselbe bei Infektion mit *T. gambiense* bei Ratten und Affen gewöhnlich 50—60 Tage, bei Infektion mit *T. brucei* bei Ratten, Meerschweinchen und Hunden 16—25 Tage. — Aus dem Erfolg einer Überimpfung von Blut eines behandelten Tieres auf ein anderes Tier kann man keinen Schluß bezüglich der Heilung des ersten Tieres ziehen, da die Überimpfungen häufig kein Resultat geben, selbst wenn Blut von sichtlich erkrankten Tieren verwandt wird. — Die verschiedenen Tierarten reagieren in sehr verschiedener Weise gegen Trypanosomen sowohl wie gegen die trypanociden Substanzen; die geeignetsten Versuchstiere sind

Ratten. (Annals of tropical Medicine and Parasitology, Liverpool 3. 395—420. 3/11. 1909. Sep. v. Vff.)  
HENLE.

**A. Contamin**, *X-Strahlen und Krebsmäuse*. Vf. studierte die Wrkg. der *X-Strahlen* auf Mäuse mit *Krebsgeschwülsten* und auf isolierte Krebszellen. Im ersten Falle zeigte sich eine um so deutlichere Wrkg. der *X-Strahlen*, je jünger und üppiger das canceroide Gewebe ist. Die Resorption einer größeren Krebsgeschwulst verursacht den Tod des Tieres. Der Einfluß der Bestrahlung zeigt sich bei den isolierten Zellen eher in einer verminderten Wachstumsenergie als in einer Beeinflussung der Inokulationsfähigkeit. Die Strahlen sind um so wirksamer, je mehr sie absorbiert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 1397—98. [27/12.\* 1909].)  
GUGGENHEIM.

**Giuseppe Comessatti**, *Systematische Dosierungen des Nebennierenadrenalins in der Pathologie*. Unter Benutzung der Extraktionsmethode mit  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. (vergl. Berl. klin. Wchschr. 46. Nr. 8; C. 1909. I. 1609) wurde die in den Nebennieren von 70 Leichen enthaltene Adrenalinmenge colorimetrisch bestimmt. Die Adrenalinmenge erwies sich als sehr variabel und ist abhängig von Alter, Körperumfang, Natur der Grundkrankheit u. Verlauf derselben u. vom pathologisch-anatomischen Befund. Die *Abhängigkeit des Adrenalinhalt vom Alter* ergibt sich aus folgender Tabelle:

Lebensjahr	Maximum des Nebennierenadrenalins (g)	Minimum des Nebennierenadrenalins (g)
90—80 . . . . .	0,0022	0,000 25
80—70 . . . . .	0,0046	0,000 27
70—60 . . . . .	0,0061	0,000 32
60—50 . . . . .	0,0041	0,000 10
50—40 . . . . .	0,0037	0,000 07
40—30 . . . . .	0,0027	0,000 11
5—10 . . . . .	0,0015	0,000 05
1—3 . . . . .	0,0007	0,000 01

Über die Abhängigkeit des Adrenalinhalt vom pathologischen Zustand vgl. Original. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 62. 190—200. 9/2. Padua. Univ.-Inst. f. pathol. Anatomie.)  
GUGGENHEIM.

**K. Helfritz**, *Zur Herstellung der Verbandwatte*. Kurzer Überblick über die Herst. der Verbandwatte. Zum Schluß bemerkt Vf. folgendes über den Saugprozeß der Watte. Er beruht nicht darauf, daß sich die Capillarröhren der einzelnen Wattefasern vollsaugen, sondern es steigt nach den Gesetzen der Adhäsion die Fl. in dem Röhrensystem empor, das von den eng aneinander u. durcheinanderliegenden Baumwollfasern gebildet wird. (Pharm. Zentralhalle 51. 101—3. 10/2. Chemnitz. Lab. d. Verbandstoff-Fabrik v. MAX ARNOLD.)  
HEIDUSCHKA.

## Pharmazeutische Chemie.

**E. Baroni**, *Wie man subcutane Injektionen sterilisieren soll. Ursache der Zersetzung einiger Injektionen während ihrer Sterilisation, und Mittel, sie zu vermeiden*. Tyndallisation genügt nicht, um subcutane Injektionen sicher zu sterilisieren. Diese müssen vielmehr im Wasserdampf bei  $100^\circ$  1 Stde. oder im Autoklaven bei  $\frac{1}{2}$  Atmo-

sphärendruck  $\frac{1}{2}$  Stde. lang sterilisiert werden. Die Zers., welche dabei verschiedene Substanzen, wie Adrenalin. hydrochl., Escrin. salicyl., erleiden, ist auf die Wrkg. der mit eingeschlossenen Luft zurückzuführen, und sie läßt sich vermeiden, wenn die Luft durch ein indifferentes Gas, z. B.  $\text{CO}_2$ , ersetzt wird. Zu diesem Zwecke hat Vf. 2 App. konstruiert, den einen für den Fall, daß die Fl. gemessen, den anderen für den Fall, daß sie gewogen werden soll. Beide App. werden von der Firma A. C. ZAMBELLI in Turin in den Handel gebracht. (Giorn. Farm. Chin. 59. 5—12. Januar.) HEIDUSCHKA.

**Lesure**, *Einfluß der Zusammensetzung des Glases in der pharmazeutischen Praxis*. Zusammenfassender Bericht über die Frage des Einflusses des Glases in der pharmazeutischen Praxis, in dem auch über einige im Laboratorium von BOURQUELOT ausgeführte Unterss. des Vfs. berichtet wird. Für die Praxis ergeben sich hieraus die folgenden Grundlagen. Für die Sterilisation der Lsgg. hydrolysierbarer Verbb. vom Typus des Cocains sind neutrale Gläser zu verwenden, d. s. solche, welche bei der üblichen Sterilisation im Autoklaven kein durch Alizarinsulfosäure nachweisbares Alkali abgeben. In Frage kommt hier Jenaer, Serax' und Ehrenfelder Glas. Handelt es sich um Salzlsgg., welche mit Kalk unl. Verbb. bilden (Phosphate, Arseniate etc.), so sind kalkfreie Gläser (Tonerde-, Zink- u. Magnesiagläser eben genannter Herkunft oder auch Legras-Glas) zu benutzen. Für weniger veränderliche Substanzen, wie Natriumkakodylat, Methylarseniat, Strychnin-, Spartein-, Hg-Salze, Chloride, Sulfate etc., wird man wenig Alkali enthaltende Gläser vorziehen, welche z. B. nicht mehr als die 5 cem  $\frac{1}{100}$ -n. NaOH entsprechende Menge Alkali an 100 cem W. bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf  $120^\circ$  abgeben. Bei Lsgg. von Chloriden, Bromiden, Jodiden etc. sind bleihaltige Gläser auszuschließen. — Ein ideales Material für die Sterilisation würden demnach Gefäße aus Quarzglas sein. — Nur sehr wenige Arzneimittel sind im Autoklaven bei  $120^\circ$  nicht sterilisierbar, weil sie schon durch die Hitze allein zers. werden. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 1. 66—73. 16/1. 119—26. 1/2.) DÜSTERREHN.

**Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten**. *Mensan*, ein zuckerreiches, alkoholhaltiges, fl. Haselnußpräparat, wird als Hämostyptikum empfohlen. — *Lumictin*, ein neues Antigonorrhöikum, besteht angeblich aus Santalol, Salol u. Urotropin, doch konnte bei einer Unters. letzteres nicht nachgewiesen werden. — *Lecipon* ist ein in W. u. A. II. Lecithinpräparat in Pulverform, welches 10,5% Ovolecithin enthält. — *Hämaformyl* ist ein Kondensationsprod. aus dem Farbstoffe des Blauholzes u. Formaldehyd u. wird äußerlich zur Wundbehandlung, bei Hauterkrankungen etc., innerlich bei Magendarmkatarrh und Durchfällen der Haustiere angewandt. — *Neutralon* ist ein Aluminiumsilicat, welches bei Magenkrankheiten empfohlen wird und in hohem Grade HCl bindet. — *Droserin*, ein Mittel gegen Keuchbusten in Tablettenform, besteht aus dem peptonisierenden Enzym und den wirksamen Bestandteilen der Droseraceen, gemischt mit Milchzucker. — *Radiogenol* ist eine in Ampullen eingeschlossene Emulsion von unl. Radiumsubstanz. — *Arsanämin* ist ein fl. Arsen-Eisen-Pepsinsaccharat mit 0,0076% As. — *Eucapren* ist eine Suprareninlsg. 1 : 5000, die 1%  $\beta$ -Eucainlactat enthält. — *Orphal* ist ein  $\beta$ -Naphtholwismut, welches als innerliches Antiseptikum dienen soll. — *Peristaltin* ist nach PIETSCH ein in W. u. verd. A. I. Glucosid der Cascara Sagradarine von der Formel:  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_8$ , welches nicht zur Anthracengruppe gehört, bei der BORNTRÄGERSchen Rk. eine farblose bis strohgelbe Ammoniaklsg. gibt und von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit brauner Farbe gel. wird. Dient als mildes Abführmittel. — *Xerax*, ein neues Hefepreparat, besteht aus 150 Tln. chemisch reiner, getrockneter Hefe, 125 Tln. Bolus, 20 Tln. Zucker u. 3 Tln. Nährsalzen.

*Zinkopyrin* ist ein Doppelsalz aus 1 Mol.  $ZnCl_2$  und 2 Mol. Phenyl dimethylpyrazolon. — *Tosserin* ist ein Antitoxin des Schweinerotlaufs. — *Novojodin*, ein neues Wundantiseptikum, soll ein Gemisch aus gleichen Teilen Talcum u. Hexamethylentetramindijodid sein. — *Puamambra*, ein neues Aphrodisiakum, besteht aus Ambra, Mentholmethylester, Yohimbin, Muira Puama und Calciumglycerophosphat. — *Antilepol* wird ein gereinigtes Chaulmoograöl genannt. — *Bertolin* ist ein angeblich aus Bertolletiaextrakt dargestelltes Mittel gegen Gicht u. Rheumatismus. — *Boroform* ist ein Formaldehyd-Desinfiziens, welches aus einer Lsg. von Formaldehyd u. borylycerinsaurem Na bestehen u. ungiftig sein soll. — *Cereprosin* heißt ein Organpräparat, welches durch Extraktion des bei 50° getrockneten Kleinhirns von Schafen mittels Ä. gewonnen wird. — *Cethal* ist angeblich 10% Thymol enthaltendes Methylcinnamylat. — *Crotalin* ist das eingetrocknete Gift der Klapperschlangen. — *Dianol* wird der Milchsäureglycerinester genannt, u. zwar versteht man unter Dianol I. das Monolactat, unter Dianol II. das Dilactat mit 54,8, bezw. 76,3% Milchsäure. — *Eisentuberkulin* ist ein aus KOCHSchem Alt tuberkulium mittels Eisenoxchloridlg. gefälltes Präparat, welches, in sehr verd. Natronlauge gel. und mit 25% Glycerin versetzt, eine bräunliche, leicht opaleszierende Fl. darstellt. — *Fermocyl* heißen Zymase enthaltende Tabletten. — *Geotalose* ist Creosotal. mucocolloidal. — *Gynin* ist ein in W. l. Antiseptikum zu Scheidenausspülungen. — *Marmoral* ist eine Wachsseifencreme. — *Novocol* ist ein Name für guajacolphosphorsaures Na. — *Olgoform Br* u. *Olgoform J* werden ölige, gebundenes Br, bezw. J enthaltende Fl. genannt. — *Pitral* ist ein Teerpräparat, welches den neutralen Anteil des Nadelholztees darstellt, jedoch dessen stark reizende, riechende und intensiv färbende Substanzen nicht mehr enthält. — *Sputan* soll ein aromatisches Teerprod. sein. — *Tallianin* soll aus ozonisierten Terpenölen bestehen. — *Urocol* heißt ein in Tablettenform in den Handel gebrachtes Gichtmittel. — *Zymekzin* sind Tabletten aus steriler Acetondauerhefe. (Pharmaz. Ztg. 54. 919. 20/11.; 939. 27/11.; 969. 8/12.; 988. 15/12. 1909; 55. 37. 12/1.; 59. 19/1.; 78—79. 26/1.; 121. 9/2.; 128. 12/2.; 147. 19/2.; 160. 23/2. 1910.) DÜSTERBEHN.

**F. Goldmann**, *Die wichtigsten neuen Arzneimittel des Jahres 1909*. Vf. bespricht die Darst., Eigenschaften und Wrkg. der folgenden Arzneimittel. Arsenophenylglycin, Arsacetin-Chinin, Amenyl, Astrolin, Plejapyrin-Para, Eulatin, Hydropyrin, Griserin-Neu, Gynoval, Neopyrin, Epocol, Sputan, Neutralin, Albulactin, Arsan, Ferralbol, Desalgin, Oxygar, Frangol, Mensan, Pantopon, Pleistopon, Automors, Sanatol, Syrgol, Asurol, Pergenol, Givasan, Stoman, Dianol, Äthylmorphinjodid, Cetosan, Pitral, Lentocalin, Lenkofermantin, Substitol, l-Suprarenin und Thomaqua. Von diesen Mitteln sind die nachstehenden im C. noch nicht erwähnt worden. *Arsacetin-Chinin* ist das acetyl-p-aminophenylarsensaure Chinin, welches pro g 0,54 g Chinin u. 0,431 g Arsacetin enthält. Das Prod. ist unl. in W. und wird, in Olivenöl aufgeschwemmt, zu intramuskulären Injektionen angewandt. — *Frangol* ist ein Fluidextrakt aus *Rhamnus frangula*, welches die Peristaltik schmerzlos anregt. — *Givasan* ist eine Zahnpaste mit Hexamethylentetramin als Grundlage. — *Stoman* ist ein Konkurrent des Formamints u. angeblich eine chemische Verb. des Formaldehyds mit Maltose, das Pentamethanalinaltosat. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 20. 4—25. [13/1.\*] Berlin.) DÜSTERBEHN.

**Erw. Richter**, *Auxilium medici*. Nach den Ergebnissen der vom Vf. ausgeführten Unters. stellt *Auxilium medici* eine phosphorsäurehaltige, 3%ig.  $H_2O_2$ -Lsg. dar, die eine gute Beständigkeit zeigt, aber einen hohen Säuregrad hat und keine Eigenschaften erkennen läßt, die ihr einen Vorzug vor gutem 3%ig.  $H_2O_2$ , wie es in jeder Apotheke erhältlich ist, verschafft. Während der Preis für 100 g 3%ig.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nach der Arzneitaxe 20 Pf., für 500 g 80 Pf. beträgt, kosten 250 g Auxilium medici 1,25 M., früher sogar 1,50 M. (Apoth.-Ztg. 25. 97—98. 9/2. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

P. Yvon, *Über den Anilinchweinstein*. Der durch Einw. von Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf das saure Anilintartrat entstehende Anilinchweinstein, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>(SbO)C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N, scheidet sich je nach der Temp, bei welcher die Krystallisation erfolgt, mit 1 Mol. Krystallwasser, oder wasserfrei ab. Bei 15° entsteht die wasserhaltige Form in farblosen oder schwach gelblich gefärbten, durchscheinenden, 4—5 cm langen, häufig sternförmig gruppierten Prismen, die an der Luft allmählich ihr Krystallwasser verlieren und undurchsichtig werden.  $[\alpha]_D^{17} = +115^{\circ}61'$  (in 2—5% ig. wss. Lsg.), D.<sup>20</sup> 1,569; 1 g löst sich in 6,07 g W. von 15°, 5,06 g W. von 20°, 4,15 g W. von 35°, 0,541 g W. von 100°; 100 g 60% ig. A. lösen bei 20° 0,626 g, 100 g 90% ig. A. 0,106 g. Das wasserfreie Salz bildet ziemlich unregelmäßige, hexagonale Krystalle mit einer der Basis 1:1,0042 folgenden Spaltfläche, einachsig positiv, ziemlich stark doppelbrechend, durchscheinend und schwach gelblich gefärbt,  $[\alpha]_D^{10} = +121^{\circ}28'$  (in 2—5% ig. wss. Lsg.), D.<sup>19</sup> 2,112; 1 g löst sich in 6,36 g W. von 15°, 5,82 g W. von 20°, 4,35 g W. von 35°, 0,567 g W. von 100°; 100 g 60% ig. A. lösen bei 20° 0,598 g, 100 g 90% ig. A. 0,101 g. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 283—85. [31/1.\*]) DÜSTERB.

K. Feist, *Aether pro narcosi*. In 6 Fällen hatte ein Handelsäther die Eigentümlichkeit gezeigt, überhaupt nicht oder nur schwach narkotisierend zu wirken. Das Präparat war zu je 100 g in braune mit Korkstopfen verschlossene Flaschen verpackt und als Narkoseäther bezeichnet. Die Prüfung des D. A. B. hielt der Ä. aus, dagegen hinterließ er beim Verdunsten einer etwas größeren Menge einen krystallinischen Rückstand von *Vanillin*, der, wie eine experimentelle Nachprüfung bestätigte, aus den Korken stammen dürfte, mit denen der Ä. während seiner Rektifikation und später in Berührung gekommen war. — Sehr rasch läßt sich eine bereits eingetretene Zers. des Ä. mit NESSLERS Reagens nachweisen. Schüttelt man etwa 5 cem Ä. mit 1 cem des Reagenses, so tritt, entsprechend dem Grade der Zers., eine hellere oder dunklere Abscheidung ein, während ganz reiner Ä. eine Veränderung nicht hervorruft. (Apoth.-Ztg. 25. 104—5. 12/2. Gießen. Pharm.-chem. Abt. d. chem. Univ.-Lab.) DÜSTERBEHN.

F. M. Litterscheid, *Zersetztes Bittermandelwasser und die Beseitigung der in gewissen Alkaloidlösungen Trübungen bewirkenden Ursache*. Das fragliche Bittermandelwasser, welches äußere Veränderungen und einen auffallenden Rückgang im HCN-Gehalt nicht erkennen ließ, bewirkte, daß damit hergestellte, anfänglich klare Lsgg. von salzsaurem Morphin, Dionin oder Kodein nach wenigen Minuten getrübt wurden und weiterhin flockige Ndd. abschieden. Die gleiche Erscheinung trat, wie Vf. fand, auch mit Anilinchlorhydrat ein. Die weitere Prüfung dieser flockigen Ndd. ergab positive Rkk. auf Ammoniak und Aldehyde; möglicherweise liegt in den Ndd. ein unreines Kondensationsprod. von Benzaldehyd mit NH<sub>3</sub> vor. HCN geht bekanntlich in wss. Lsg. unter bestimmten Bedingungen in ameisensaures Ammonium über. — Eine kleine Messerspitze voll Blutkohle pro Liter zers. Bittermandelwasser entzog letzterem bereits nach einstündiger Einw. in der Kälte den, bzw. die die Trübung hervorrufenden Stoffe. (Apoth.-Ztg. 25. 106. 12/2. Hamm. Städt. Unters.-Amt.) DÜSTERBEHN.

## Agrikulturchemie.

**Alfred Koch und H. Pettit**, *Über den verschiedenen Verlauf der Denitrifikation im Boden und in Flüssigkeiten*. Nachdem Vorverss. ergeben hatten, daß in den Versuchsböden nach Zusatz von mäßigen Mengen Nitrat und Dextrose und bei nicht zu hohem Wassergehalt Nitrat fast nur in andere, im Boden verbleibende Verbb. übergeführt wird, freier N aber fast gar nicht entweicht, wurde die Frage zu beantworten versucht, ob verschiedene Bakterienformen in mäßig feuchtem Boden und andererseits in Fl. den Salpeter zers., oder ob dieselben Bakterienformen in dem einen Medium aus dem Nitrat einen großen Teil des N in freier Form abspalten, in dem anderen fast gar nicht. *Bac. fluorescens liquefac.* Flügge, *Bac. pyocyaneus* Gessard u. *Bac. Hartlebi* H. Jensen vermochten aus dextrose- u.  $\text{KNO}_3$ -haltiger Lsg. große Mengen von freiem N — über 80% — abzuspalten. Eine dritte Bakterienart  $E_3$ , aus Erde isoliert, die ohne wesentliche B. von Gas  $\text{KNO}_3$  zers., wurde noch außerdem zu den Vergleichsverss. herangezogen. Die Resultate der letzteren gingen dahin, daß dieselben Bakterienformen, die in Kulturfl. beträchtliche Mengen freien N aus  $\text{KNO}_3$  entbinden, im Boden, solange derselbe nicht allzu viel W. oder Energiematerial enthält, dies nicht tun, sondern  $\text{KNO}_3$  zwar nach Maßgabe des vorhandenen Vorrats an Energiematerial umsetzen, aber daraus Verbb. bilden, die bei der B. des gesamten N wiedergefunden werden.

Die von einander verschiedene Nitratumsetzung im Boden u. in Nährfl. suchen Vf. dadurch zu erklären, daß in Fl. u. sehr feuchtem Boden der Zutritt des O der Luft so erschwert ist, daß die Bakterien O aus dem Nitrat beziehen u. dabei N in Freiheit setzen, während in mäßig feuchtem, gut durchlüftetem Boden dieser Anlaß zur Entbindung freien N wegfällt. Es geht aber aus den Verss. zugleich die Unrichtigkeit der Annahme hervor, daß Bodenbakterien sich in Nährlsgg. ebenso verhalten, wie im Boden; deshalb sei es richtiger, die Tätigkeit der Bodenbakterien im Boden selbst und nicht, wie es u. a. REMY vorgeschlagen hat, in mit Boden geimpften Nährlsgg. zu verfolgen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 26. 335—45. 24/2. Göttingen. Landw.-bakteriolog. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

**Hjalmar von Feilitzen**, *Neue Impfversuche zu blauen Lupinen auf neu kultiviertem Hochmoorboden mit Nitrobakterine, Nitragin und Impferde*. Nitragin zeigte sich auf Hochmoor etwas unsicher, die Nitrobakterine war unwirksam; am besten bewährte sich die Impferde. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 26. 345—52. 24/2. Jönköping [Schweden]. Versuchsstat. d. schwed. Moorkulturver.) PROSKAUER.

**Johann J. Vaňha**, *Wirkung des Kalkstickstoffs, Chilesalpeters und schwefelsauren Ammoniums*. (Unter Mitwirkung von Otto Kyas, Josef Bukovanský, Johann Novák und Johann Appl.) Die Verss. des Vfs. erstrecken sich auf eine Prüfung der Wrkg. des Kalkstickstoffs 1. im Vergleich zu Chilesalpeter und Ammoniumsulfat zur Rübe auf schwerem Boden (Parzellenverss.), 2. auf verschiedene Böden desselben Ursprungs und unter gleichen Vegetationsbedingungen zu Zuckerrüben, wobei auch der Einfluß der Rübenkulturmethode mit der KOLÁRSKÝschen Walze auf Ertrag und Qualität studiert wurde (Zementparzellenverss.), 3. im Vergleich mit Chilesalpeter und Ammoniumsulfat zu Weizen und Gerste als Nachfrucht (Topfverss.) und 4. unter dem Einfluß der verschiedenen mechanischen Zus. des Bodens (Topfverss. mit Sommerweizen). Bei allen Verss. wurde auch der Einfluß der einzelnen Düngungen auf die Beschaffenheit der Ernteprodd. eingehend berücksichtigt. Eine Wiedergabe der Versuchsergebnisse ist im kurzen Auszug nicht

möglich. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 12. 785—838, Dezember 1909. Brünn. Landw. Landes-Vers.-Stat.) MACH.

**Ignaz K. Greisenegger**, *Über das Verhalten von Superphosphat im Boden.* Aus Absorptionsverss. (Unters. der Sickerwässer von oberflächlich mit Superphosphat bestreuten Bodenschichten verschiedener Höhe) und Vegetationsverss. mit Hafer, bei denen die Töpfe mit den einzelnen Schichten eines Bodens beschiekt wurden, der vorher in Kästen zu verschiedenen Zeiten in der oberen Schicht mit Superphosphat gedüngt wurde, zieht Vf. nachstehende Folgerungen: 1. Die Verss. bestätigen, daß die in W. 1. *Phosphorsäure* in einer in W. unl., für die Pflanze jedoch aufnehmbaren Form schon in den obersten Schichten von CaO-haltigen, wie von CaO-armen Böden festgelegt wird, und daß die festgelegte  $P_2O_5$  allmählich in noch schwerer l. Formen übergeht. — 2. Ein Auswaschen der Dünger- $P_2O_5$  durch atmosphärische Ndd. ist nicht zu befürchten. — 3. Das Wandern der Superphosphat- $P_2O_5$  in Boden findet tatsächlich statt. Hierdurch allein läßt sich die gute und rasche Wrkg. nicht erklären. Für eine möglichst gute Wrkg. muß das Superphosphat in möglichst fein verteilter Form gegeben werden. Einengen oder Einackern erhöht die Wrkg. — 4. Tiefer als 30 cm in den Boden dringen nur kleine Anteile der oberflächlich aufgenommenen  $P_2O_5$ -Mengen ein. — 5. Der Zeitpunkt der Superphosphatdüngung innerhalb 6 Wochen hat keinen Einfluß auf den Ertrag, wohl aber auf die  $P_2O_5$ -Aufnahme durch die Pflanze; das bei der Saat gegebene Superphosphat bewirkt Luxuskonsum. — 6. Der Gehalt der Sickerwässer ist niedriger, als nach der Löslichkeit des Tricalciumphosphats anzunehmen wäre, und beträgt unabhängig vom  $P_2O_5$ -Gehalt des Bodens etwa 3 mg auf 1 l in Kalk-, etwa 2 mg in Granitboden. — 7. Der Gehalt verschiedener Quell- und Grundwässer beträgt ebenfalls ungefähr der Löslichkeit des Apatits entsprechend 2 bis 3 mg auf 1 l. Es ist nicht unmöglich, daß diese Menge für Wasser, wenigstens aus derselben geologischen Formation, überhaupt eine Konstante darstellt. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 13. 1—47. Januar. Wien. Landw. Laboratorien u. Vers.-Wirtsch. d. Hochschule f. Bodenkultur.) MACH.

**H. Agulhon**, *Verwendung von Bor als katalytischer Dünger.* Die vom Vf. bei *Aspergillus niger*, Weizen, Mais, Rübsamen, weißen Rüben, Erbsen, Hafer etc. angestellten Verss. ergaben, daß das Bor, zugesetzt in Form von Borsäure, für die höheren Pflanzen ein nützlich Element ist. Ein Zusatz kleiner Mengen von Borsäure erhöht merklich das Trockengewicht der Pflanzen. In größeren Mengen wirkt das Bor schädlich. Der Kulturwert des Bors scheint demjenigen des Mn nahe zu kommen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 288—91. [31/1.\*]) DÜSTERN.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**R. Balló**, *Studie über die Löslichkeit der Mischkrystalle.* Zum Studium der Löslichkeits- u. Krystallisationsverhältnisse des triklinen  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$  u. des rhombischen  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  wurden aus den chemisch reinen Salzen verschiedene Lsgg. hergestellt und bei 18—21° fraktionierter Krystallisation unterworfen. Es ergab sich, daß die konz. Lösungen von verschiedener Zusammensetzung sein können, welche von derjenigen der festen Phase abhängt, folglich bildet das Salzpaar Mischkrystalle. Die Kurve für die Zusammensetzung der Mischkrystalle und der konz. Lösungen hat gänzlich die Form, welche ROOZEBOM für sich in jedem Verhältnisse mischende Mischkrystalle ableitete. Gehen wir von einer Lsg. beliebiger Zus. aus, so nähert sich diese bei der Verdunstung u. fraktionierten Krystallisation

nicht der reinen  $MnSO_4$ -Lsg., sondern die Zus. der Lsg. und der Mischkrystalle nähert sich  $80,5 MnSO_4$  und  $19,5 MgSO_4$ . Vf. beobachtete auch, daß die Mischkrystalle mit der Zunahme von  $MnSO_4$  wasserärmer werden; berechnet man auf 100 Mol. W., wie viel Mol.  $MnSO_4$  und  $MgSO_4$  fallen, und trägt die erhaltenen Zahlenwerte auf dasselbe Koordinatensystem auf, so ist die Kurve mit der die Zus. der Lsg. veranschaulichenden parallel. — Angeregt wurde Vf. zu der Unters. durch die Analyse eines mehrmals umkrystallisierten unreinen *Fauserites*, wobei die abgetrennten Krystalle immer eine andere Zus. hatten. Es wurde geschlossen, daß die Zus. des Fauserites nicht konstant sein kann, sondern von derjenigen der Lsg. abhängt, aus der er sich abscheidet. Aus einer Lsg. (D.<sup>20</sup> 1,4751) erhaltene Mischkrystalle (2) haben nahezu die gleiche Zus. wie nach MOLNAR der Fauserit von Úrvölgy (1).

	Mn	Mg	SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
1.	16,66	3,11	44,38	38,84
2.	16,577	3,65	43,32	36,44.

(Magyar Chem. Polyóirat 13. 17—21. 33—37. 49—51. 65—68. 81—85. 97—100; Ztschr. f. Krystallogr. 47. 298—99. 22/2. Ref. ZIMANYI.) ETZOLD.

W. F. Hillebrand und W. T. Schaller, *Die Quecksilberminerale von Terlingua, Texas*. Die wesentlichsten Resultate der vorliegenden Arbeit sind bereits früher (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 259; C. 1907. II. 1350) veröffentlicht worden. Nachgetragen sei folgendes: *Kleinit* ist hexagonal,  $a : c = 1 : 1,6642$ , gute basale Spaltbarkeit, unvollkommene nach  $\{10\bar{1}0\}$ , spröde, diamantglänzend, ursprüngliche Farbe glänzend gelb, im Tageslicht sich bis zur Orangefarbe verdunkelnd, im Finstern aber wieder aufhellend. D. bei ganz reinem Material wahrscheinlich über 8 (gefunden 7,98). Härte ca. 3,5. Nicht radioaktiv. Ein Schnitt nach der Basis ist doppelbrechend, wird bei  $130^\circ$  aber einfach brechend, einachsrig, positiv. Die Doppelbrechung stellt sich dann erst nach Jahren wieder ein, so daß auf Dimorphismus geschlossen werden muß. Trotz eingehender chemischer Unters. konnte keine Formel aufgestellt werden, das Mineral mag Quecksilberammoniumchlorid,  $NH_2Cl$ , sein und Oxychlorid, Sulfat oder Oxysulfat von Hg beigemischt enthalten. — *Mondroydit* bildet entweder einzelne deutliche Krystalle oder Aggregate kleiner Kryställchen und krystalline Massen, vollkommene brachypinakoidale Spaltbarkeit. D. wegen steter Hg-Beimengung nicht bestimmbar, glas- bis diamantglänzend, rot wie Realgar, gelbbrauner Strich, flüchtig ohne zu schmelzen, teils lange Nadeln, teils gleichdimensionale Kryställchen. — *Terlingwait* bildet teils deutliche Krystalle, teils krystalline Krusten, teils auch gelbes Pulver, ist sehr flächenreich, die Krystalle sind entweder nach allen Dimensionen gleichmäßig entwickelt, oder prismatisch oder tafelförmig. — *Eglestonit* bildet teils krystalline Krusten, teils reguläre Einzelkrystalle. — *Kalomel* hat das Achsenverhältnis  $1 : 1,7232$ . (United States Geological Survey Bulletin 405. 174 SS. 6 Tafeln. 1909. Sep. v. Vff.) ETZOLD.

Stefan Kreuzt, *Über Alstonit*. In den isomorphen Reihen der Verbb. der Metalle: Ca, Sr, Ba, sowie Ca, Mg, Mn . . . Zn besteht zwischen der Tracht und Krystallform der Calciumsalze und der übrigen, der isomorphen Reihe zugehörenden Verbb. ein viel größerer Unterschied als zwischen den Formen der Salze von Sr, Ba oder Mg, Mn . . . Zn untereinander. Diesem Verhalten von Ca entspricht auch die Fähigkeit der Calciumsalze, mit den Verbb. der genannten Elemente Doppelsalze zu bilden. Die Winkel des Aragonits zeigen im Vergleich mit denen des Strontianits und Witherits einen deutlicheren Unterschied als die ähnlich krystallisierenden Strontium- und Bariumsalze untereinander. Ferner ist auch ein Doppel-

salz, nämlich der pseudorhomboidische Barytoalecit ( $\text{BaCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ) bekannt. Ob jedoch der *Alstonit*, ein rhombisches Mineral von beinahe gleicher Zus. wie der obengenannte, auch als eine der rhombischen Carbonate der Metalle: Ca, Sr, Ba und Pb isomorphe Doppelverb. anzusehen ist, oder ob hier ein Mittelglied, eine isomorphe Mischung der Calcium- und Bariumcarbonate, vorliegt, ist trotz der Arbeiten von DES CLOIZEAUX und DELESSE, MALLARD und GROTH noch nicht entschieden. Um diese Lücke auszufüllen, hatte Vf. kristallographisch-optische Messungen an Alstonitkrystallen ausgeführt, die nach den neuesten chemischen Methoden analysiert waren. Diese Unterss. haben folgendes ergeben: Die aus Alston Moore in Cumberland stammenden Krystalle, D.<sup>20</sup> 3,707, hatten die Zus.: 31,40%  $\text{CaCO}_3$ , 62,46%  $\text{BaCO}_3$ , 6,05%  $\text{SrCO}_3$  oder: 93,32%  $\text{CaBa}_2\text{O}_6$ , 6,05%  $\text{SrCO}_3$ , 0,53%  $\text{BaCO}_3$ ; man könnte sie also als eine Mischung der Doppelverb.  $\text{CaBa}_2\text{O}_6$  mit  $\text{SrCO}_3$  auffassen. Die untersuchten Alstonitkrystalle stellten lauter Zwillinge von der Form einer spitzen, pseudohexagonalen Bipyramide dar. Die Best. ihrer wichtigsten Eigenschaften ergab: Achsenverhältnis  $a : b : c = 0,582 (7) : 1 : 0,719 (5)$ . Die Zwillinge besaßen eine sechszählige Symmetrieachse, was sich mit der bisherigen Deutung dieser Zwillinge nicht in Einklang bringen läßt. Eine Übereinstimmung mit den Beobachtungen wird erreicht entweder durch Annahme von gleichzeitiger Wrkg. der Flächen der Formen  $\{110\}$  und  $\{130\}$  als Zwillingsebenen oder durch regelrechte Ablenkung dreier Individuen von der Zwillingstellung nach  $\{110\}$ , analog wie beim Alexandrit. — Die Hauptbrechungsindices (für  $\lambda = 5,89 \cdot 10^{-5}$  cm) betragen:  $\alpha = 1,5261$ ;  $\beta = 1,671 (0)$ ;  $\gamma = 1,671 (7)$ ;  $2 \varepsilon_\alpha = 11^\circ 29' - 12^\circ 44'$ . Die Lage der optischen Achsenebene war normal.

Ein Vergleich obiger physikalischer Konstanten des Alstonits mit denjenigen, die sich für eine entsprechend zusammengesetzte isomorphe Mischung aus den Komponenten Aragonit, Witherit und Strontianit herausrechnen lassen, beweist, daß die Eigenschaften des Alstonits denen einer isomorphen Mischung sehr ähnlich sind; unzweifelhafte Unterschiede sind aber unverkennbar. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 771—800. 20/12. [8/11.\*] 1909. Krakau. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

W. T. Schaller und F. L. Ransome, *Bismit*. Diamantglänzender, silberweißer Bismit kommt in mehreren Goldminen Nevadas vor, u. zwar begleitet von Limonit in der Oxydationszone. Das Mittel aus mehreren Analysen lautet: 78,94 Unl. in HCl (meist Gangquarz), 17,04  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 3,96  $\text{H}_2\text{O}$  (Glühverlust), 0,36  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Von Gangmasse freies Material ließ sich nicht gewinnen. Die kleinen, tafelförmigen, nach der Basis spaltenden Krystalle sind augenscheinlich hexagonal (rhomboidisch,  $a : c = 1 : 0,5775$ ), weisen außer der Basis fünf positive und ein negatives Rhomboider auf und sind wahrscheinlich aus Wismutglanz hervorgegangen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 29. 173—76. Febr. U. St. Geol. Survey.) ETZOLD.

Charles Palache, *Beiträge zur Mineralogie von Franklin Furnace. Arsenopyrit* in zolllangen, prachtvollen Krystallen aus Kalksteinbrüchen wies vier für die Lokalität neue u. charakteristische Pyramiden auf. Analyse 1. von SULLIVAN. — *Fluorit*, blaßrot, körnig, hat nach STEIGER Zus. 2. — *Manganosit* bildet mit Franklinit und Zinkit ein körniges Aggregat, ist nach dem Würfel spaltbar, im Ganzen dunkelgrün, in dünnen Splintern smaragdgrün und hat D. 5,364. STEIGER fand Zus. 3. — Am *Zinkit* bestimmte Vf. das Achsenverhältnis  $a : c = 1 : 1,587$ . — *Gahnit (Dyslyit)* von Sterling Hill mit D. 4,56 hat nach SCHALLER die Zus. 4. — *Franklinit* von der Hamburgh Mine, mit D. 5,09, hat nach SCHALLER die Zus. 5, zu welcher bemerkt wird, daß die Oxydationsform des Fe und Mn nicht bekannt ist. — *Hetärolith* ist nach dem optischen Verhalten seiner Fasern tetragonal, prismatisch spaltbar, hat D. 4,85, Formel (nach HANCOCKS Analyse 6.)  $\text{ZnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ . —

*Pyroxene* mit Mn und Zn sind sowohl für die Granite wie für die intrudierten Gesteine von Franklin Furnace und Stirling Hill charakteristisch und nicht scharf voneinander zu trennen. Der am meisten verbreitete *Jeffersonit* hat nach STEIGER die Zus. 7., der *Schefferit* nach SCHALLER die Zus. 8. (bei diesem sind für F 0,13 in Abzug zu bringen). — *Nasonit* ist hexagonal (nach CANFIELD) und hat  $a : c = 1 : 1,3167$ . — *Glaukochroit* wies das Achsenverhältnis 0,4409 : 1 : 0,5808 auf. — *Bementit* schließt sich in System und Zus. dem Tephroit an, ist also rhombisch, besitzt pinakoidale Spaltbarkeiten, hat Zus. 9, gibt das W. erst bei Rotglut ab u. hat demnach die Formel  $H_6Mn_5(SiO_4)_4$  (STEIGER, Analytiker). — *Willemit* ergab das Achsenverhältnis  $a : c = 1 : 0,6612$ . — *Friedelit*, als erstes amerikanisches Vorkommnis auf der Buckwheat Mine gefunden, bildet nicht meßbare Tafeln mit Zus. 10. nach SCHALLER (darin ab O = Cl 0,77). Als Formel wird  $H_6(MnCl)Mn_7(SiO_4)_6$  angegeben. — *Vesuvian (Cyprin)*, blaugrün, faserig, wurde im Granit gefunden. D. 3,451. Zus. nach STEIGER 11. (darin ab O = F 0,17), woraus sich die Formel  $H_5(Al, Fe)_3Ca_{12}Si_{10}O_{45}$  ergibt. — *Cuspidin* trat mit Nasonit vergesellschaftet auf, D. 2,965—2,989, Zus. nach WARREN 12. (darin ab O = F 3,81). Das Verhältnis  $Ca : Si : (O + F_2) = 2 : 1 : 4$  führt auf die Formel  $Ca_2Si(O, F_2)_4$ , welche DANA für den Cuspidin vorgeschlagen hat, Material für weitere Unterss. fand sich nicht. —

	Fe	Co	As	S	Ca	Mg	Mn	Al	F (Cl, CO <sub>2</sub> )	
1.	32,48	1,16	48,72	18,80	—	—	—	—	—	—
2.	0,27	—	—	—	51,21	0,24	0,09	0,18	45,85	—
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MnO <sub>2</sub>	ZnO	CuO	PbO	CuO
3.	—	—	0,26	—	94,59	1,30	3,41	—	—	—
4.	1,47	47,27	9,90	—	0,93	—	37,10	—	—	1,01
5.	—	—	66,58	—	9,96	—	20,77	—	—	0,43
6.	1,71	—	0,77	—	—	60,44 <sup>1)</sup>	33,43	—	—	—
7.	49,03	0,86	4,22	3,95	7,91	—	7,14	—	—	19,88
8.	49,80	0,26	1,46	1,61	9,69	—	Sp.	—	—	21,07
9.	38,36	0,96	0,71	4,94	39,22	—	2,93	—	—	0,62
10.	34,69	—	—	1,45	48,00	—	1,05	—	—	0,63
11.	36,41	17,35	1,86	—	1,75	—	1,74	1,85	Sp.	33,21
12.	32,36	—	—	—	0,71	—	—	—	—	61,37
	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	Cl	F	H <sub>2</sub> O—	H <sub>2</sub> O+	Summe	
3.	0,11	—	—	—	—	—	0,38	0,40	100,45	
4.	1,09	—	—	0,38	—	—	—	1,21	100,36	
5.	0,34	—	—	—	—	—	—	0,71	99,51	
6.	—	—	—	—	—	—	2,47	1,42	100,24	
7.	5,81	—	—	—	—	—	0,60	0,70	100,14	
8.	12,35	—	0,9	0,43	—	0,31	1,55	1,31	99,93	
9.	3,35	—	—	—	—	—	0,60	8,01	99,70	
10.	0,98	—	—	—	3,43	—	1,94	9,08	101,25	
11.	1,38	0,50	0,44	—	—	0,36	0,24	3,51	100,23	
12.	—	0,27	0,48	—	—	9,05	—	—	100,43.	

<sup>1)</sup> Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Vom *Humit* wurden dunkel orangefarbene und blaßgelbe rhombische Krystalle gefunden, welche die Best. des Minerals ermöglichten. — *Leukophönicit* ergab sich

als monoklin,  $1,1045 : 1 : 2,3155$ ,  $\beta = 76^\circ 44'$ . (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 29. 177—87. Februar. HARVARD University.) ETZOLD.

**G. F. Herbert Smith**, *Über synthetischen Korund und Spinell*. Als Ausgangsmaterial zur Darst. künstlicher Korunde dienen nicht mehr natürliche Fragmente, sondern Ammoniumalaun. Die erhaltenen birnförmigen Tropfen sind durch einen homogenen, krystallinen Aufbau bemerkenswert, sie sind nicht Aggregate unregelmäßig gelagerter Individuen. Die krystallographische Hauptachse ist der Längsachse des Tropfens parallel. Das dicke Ende ist gewöhnlich mit einem Netzwerk von Linien bedeckt, welche sich anscheinend unter Winkeln von  $60^\circ$  schneiden. Die Reflexe, die man im Goniometer von diesen Linien erhält, ergeben genau die Winkel des Korundgrundrhomboeders. Ein sapphirblau gefärbter Tropfen war nicht Korund, sondern Spinell. (Mineral. Mag. 15. 153—55; N. Jahrb. f. Mineral. 1910. I. 20. 22/2. Ref. BUSZ.) ETZOLD.

**St. J. Thugutt**, *Ein mikrochemischer Beweis der zusammengesetzten Natur des Hydronephelits nebst Bemerkungen über die Abstammung der Spreusteine*. Die Unters. von CLARKESchem Originalmaterial ergab, daß der Hydronephelit kein einheitliches Mineral ist, sondern aus 82,66% Natrolith, 14,91% Hydrargillit und 2% Diaspor besteht, somit zu den sogen. Spreusteinen gehört. Die Ggw. von Hydrargillit und Diaspor wird durch die Kobaltrk. dargetan, wobei sich diese Minerale blau färben, während der Natrolith unverändert bleibt. Die Hydrargillitmenge wird erhalten, wenn vom Spreustein der in SS. unl. Diaspor und der nach dem Kieselsäuregehalt des Spreusteins berechnete Natrolith abgezogen wird. Ein roter Spreustein von Brevig bestand aus 89,90 Natrolith, 3,61 Hydrargillit und 6,53 Diaspor, ein grauweißer von Arven in Norwegen aus 87,77 Natrolith, 7,23 Hydrargillit u. 4,25 Diaspor. Der Ansicht BRÖGGERS, die südnorwegischen roten Spreusteine seien umgewandelte Sodalithe, kann nicht beigepflichtet werden, vielmehr war das ursprüngliche Material Eläolith, das ergibt sich 1. aus der Ggw. von Fe, 2. dem Verhältnis von Tonerde zu Kieselsäure 5 : 11 u. 3. dem Verhältnis der Tonerde der beiden Aluminiumhydrate zur Tonerde des Natroliths 4 : 11, welche Zahlen aus Vfs. Konstitutionsformel des Nephelins,  $8\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$  ohne weiteres folgen. Dagegen ist der Litchfelder Spreustein als Sodalithabkömmling aufzufassen, denn er ist eisenfrei, hat  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 2$  und das Verhältnis der Tonerde der beiden Aluminiumhydrate zur Tonerde des Natroliths ebenfalls 1 : 2 in Übereinstimmung mit des Vfs. Konstitutionsformel des Sodaliths  $8\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{Na}_2\text{Cl}_2$ . Für die aus Cancrinit entstandenen Spreusteine ist die Ggw. von Ca bis zu einem gewissen Grade charakteristisch. Eine Umwandlung von Feldspäten in Spreusteine wurde niemals streng bewiesen. Nach ausgeführter Orientierungsanalyse wandeln sich die den Spreustein begleitenden Feldspäte in Pinit, resp. Glimmer um. (N. Jahrb. f. Mineral. 1910. I. 25—36. 22/2.) ETZOLD.

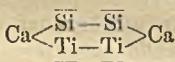
**W. Freudenberg**, *Der Anophorit, eine neue Hornblende vom Katzenbuckel*. Die Hornblende der Shonkinite des Katzenbuckels erweist sich als neue Spezies und tritt als solche namentlich in schlierigen Abarten des Gesteins auf. Farbe sametschwarz, Pulver im auffallenden Licht rein schwarz, im durchfallenden rotbraun u. grünlich, Pleochroismus  $\alpha$  blaßbräunlichgelb,  $\gamma$  schokoladenbraun-braunviolett,  $\beta$  gelblichgrün-olivgrün, Auslöschungsschiefe  $20-27^\circ$ , optische Achsenebene senkrecht auf (010). Durch die B. von Anwachskegeln und zonaren Bau ist diese Hornblende verbunden mit ähnlichen grünlichgelben, deren Achsenebene in (010) liegt. Von den Kataphoriten BRÖGGERS ist der Anophorit trotz ähnlicher Absorption einmal durch die chemischen Verhältnisse geschieden, ferner durch die Lage von  $\beta$ ,

bezw.  $\gamma$ . Von dem Osannit (HLAWATSCII) unterscheidet ihn gleichfalls die Analyse. Die Anaphorite gehören einer Reihe basaltische Hornblende-Arfvedsonit an.

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO
49,79	5,37	1,98	7,54	9,18	0,36	11,59
CaO	SrO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Summe	D.
3,16	Sp.	1,85	7,92	1,52	100,26	3,166.

(Mitt. d. Bad. Geol. Landesanstalt 6. 40 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1910. I. 34—35. 22/2. Ref. PHILIPP.)  
 ERZOLD.

Josef Bruckmoser, *Harmotom und Titanit*. Die durch HCl aus *Harmotom* von Andreasberg u. Strontian abgeschiedene Kieselsäure wurde nach den TSCHERMAK'schen Methoden untersucht; bei der Zers. behalten die größeren Körner ihre Form bei. Der Wassergehalt der eingetrockneten Kieselsäure beträgt beim Knickpunkt 19,93, 20,19 und 20,30%; dem entspricht die S. Si<sub>5</sub>O<sub>14</sub>H<sub>8</sub>. Dem *Harmotom* könnte daher die Formel Si<sub>5</sub>O<sub>14</sub>Al<sub>2</sub>Ba·5H<sub>2</sub>O zukommen oder unter Berücksichtigung der Natur des Zeolithwassers die Formel Si<sub>5</sub>O<sub>14</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>BaH<sub>8</sub> + H<sub>2</sub>O. Vers., die Grenze zwischen Absorptionswasser u. Zeolithwasser aufzufinden, führten zu keinem Ziel. — *Titanit* aus Pfunders. Ein erster Vers., bei dem Titanit bei gewöhnlicher Temp. zers. wurde, lieferte ein Säuregemisch mit viel Titan, der zweite Vers. bei höherer Temp. ergab eine fast reine Kieselsäure. Die Wasserbest. führen darauf, daß bei der Zers. die SS. Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>H<sub>2</sub> und Ti<sub>2</sub>O<sub>6</sub>H<sub>2</sub> entstehen. Letztere ist in HCl-haltigem W. ll., woraus sich die wechselnde Zus. des Säuregemisches erklärt. Für die Konstitution des Titanits wird nebenstehende Formel angenommen. (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 116. 1653—67; N. Jahrb. f. Mineral. 1910. I. 35—36. 22/2. Ref. BRAUNS.)  
 ERZOLD.



J. Uhlig, *Über Prismatin und Kryptotil von Waldheim in Sachsen*. Der von SAUER (Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. 38. 704) aufgefunden u. analysierte, später von USSING (Ztschr. f. Krystallogr. 15. 605) genauer untersuchte u. zu dem Kornerupin von Fiskernäs in Grönland in Beziehung gebrachte, neuerdings von KALKOWSKY (Abh. der naturwissenschaftl. Ges. Isis in Dresden 1907. 47) wieder entdeckte *Prismatin* tritt in einem sehr tonerdereichen, deshalb reichlich Korund, ferner Sillimanit, Disthen und Andalusit führenden, vorwiegend aber aus einem zum Albit zu rechnenden Plagioklas bestehenden Granulit, stets begleitet von einem dunkelbraunen Turmalin, auf. Er gehört der bipyramidalen Klasse des rhombischen Systems an (0,8622 : 1 : 0,4345), hat D. 3,345, Härte fast 7, ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach [110] und ist durchsichtig und gelbbraun bis durchscheinend u. tiefbraun, im Schliiff aber immer farblos. Vor dem Lötrohr läßt er sich an den Enden zu einem grauen, etwas blasigen Glase zusammenschmelzen, in kompaktem Zustande ist er sehr säurebeständig, als Pulver aber von Flußsäure u. namentlich HF + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ziemlich vollständig zersetzbar und wird von Kaliumpyrosulfat, Alkalicarbonat, sowie einem Gemenge von Calciumcarbonat und Chlorammonium ziemlich leicht aufgeschlossen. Während SAUER'S Analyse kaum auf eine bestimmte Formel zurückführbar ist, ergibt die untenstehende, wenn H<sub>2</sub>O und die Alkalien als Einheit genommen werden, H<sub>4</sub>Mg<sub>6</sub>Al<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>40</sub> oder nach dem im Original nachzulesenden Verhalten des W., NaHH<sub>2</sub>Mg<sub>6</sub>Al<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>40</sub>. Unter der Annahme, daß das Eisen im *Kornerupin* als FeO vorliegt, erhielt Vf. für denselben aus LORENZEN'S Analyse die Formel MgH<sub>2</sub>Mg<sub>6</sub>Al<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>40</sub>, so daß sich für ihn u. den *Prismatin* die der Isomorphie entsprechende Übereinstimmung zeigt. — Der *Prismatin* ist vielfach in eine dichte, grau- bis lichtgrüne, aber auch rotbraune, von SAUER *Kryptotil* ge-

nannte Substanz umgewandelt, die SAUER analysiert hat, deren Stellung im System aber noch unklar ist. Ist MgO fremden Beimengungen zuzuschreiben, so wird man auf die von GROTH angegebene Zus.  $\text{HAlSiO}_4$  geführt. Letzterer Autor schließt den Kryptotil an die Gruppe des Dioptas an, da aber TSCHERMAK unter den möglichen muskovitartigen Verbb.  $\text{H}_6\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{34}$ , also das 6-fache des Kryptotils, auführt, sieht Vf. in letzterem das alkalifreie Glied der Muscovitgruppe, und zwar dessen kryptokrystalline bis dichte Varietät, entsprechend dem Onkosin des gemeinen Muscovits ( $\text{KH}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ). Für die Glimmernatur des Kryptotils spricht auch die Härte 2—3, D. 3,05, und die schwere Schmelzbarkeit vor dem Lötrohr zu weißem Email. Am besten ist der Kryptotil nach alledem  $\text{K}_3\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$  zu schreiben:

$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	Feuchtigkeit	Summe
30,61	0,30	42,11	2,21	4,51	15,23	1,85	0,85	1,94	0,14	99,75

(Ztschr. f. Krystallogr. 47. 215—30. 22/2. Bonn.)

ETZOLD.

**P. Ssuschtschinski, Über den Hisingerit.** Nach der Unters. zahlreicher Vorkommnisse ist der Hisingerit ein gleichmäßig kryptokrystallinisches Aggregat von chaledonähnlicher Struktur. Die Hauptmasse ist ein aggregatpolarisierendes, ziemlich homogenes, braunes Mineral, das Neigung zur Sphärolithbildung hat und bei mittlerer Licht- und Doppelbrechung optisch zweiachsig mit kleinem Achsenwinkel u. negativ ist. Dieser Substanz mischt sich manchmal eine stärker lichtbrechende, lebhaft pleochroitische, an eisenreiche Leptochlorite erinnernde bei, so daß sich aus dem wechselnden Mengenverhältnis vielleicht der wechselvolle chemische Befund der Hisingerite erklärt. Zur Entstehung ist wohl überall Gelegenheit gegeben, wo eisenreiche Sulfide verwittern, und ausgelaugte Kieselsäure füllend auf die Eisenlsgg. wirkt. Vielleicht findet dann eine Art Umlagerung des Pseudostöchioliths (DÖLTER u. CORNU, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 4. 189; C. 1909. II. 1156) in das Krystalloid, welches der Hisingerit eigentlich darstellt, statt, in dieser Beziehung ist die bei letzterem nicht selten zu beobachtende Zellen- oder Wabenstruktur vielleicht von Bedeutung. (Ztschr. f. Krystallogr. 47. 231—37. 22/2. Nowotscherkassk.)

ETZOLD.

**V. Dürrfeld, Die Drusenmineralien des Waldsteingranits im Fichtelgebirge.** (Nachtrag zu Ztschr. f. Krystallogr. 46. 563; C. 1909. II. 1770.) Nach krystallographischen Mitteilungen besonders über Herderit und Euklas wird ein neues Titanat aus den Drusen des Epprechtsteines beschrieben. Dasselbe bildet kleine, schwarze, stark glänzende, monokline Kryställchen ( $0,60560 : 1 : 0,61046$ ,  $\beta = 74^\circ 46' 48''$ ) mit Härte ca. 6 u. D.  $> 3,196$ . Wegen der Spärlichkeit des Materiales konnte nur Titansäure und etwas MgO qualitativ nachgewiesen werden. (Ztschr. f. Krystallogr. 47. 242—43. 22/2. Straßburg.)

ETZOLD.

**G. Tschernik, Über die chemische Zusammensetzung eines amerikanischen Graphits und des in demselben gefundenen Korunds und Xenotims.** Der Graphit bestand aus 75,9 C, 0,60 flüchtigen Substanzen, 23,01 Asche, u. hatte D. 2,27, welche auf Verunreinigungen hinwies. Mit leicht schmelzbarem Tl, Ag-Salz wurden die Verunreinigungen abgetrennt, dabei ergaben sich die mit D. 3,86 als Korund (Analyse 1),

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SO}_3$	Alkalien	Glühverl.	Summe
1.	3,68	92,98	1,75	—	—	—	—	—	—	1,07	99,48
2.	0,57	0,02	0,09	64,97	0,05	0,01	34,42	0,75	nicht best.	—	99,88

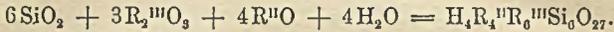
die mit D. 4,577 als eine wahrscheinlich dem Hussakit entsprechende Xenotim-

varietät (Analyse 2). (Verh. d. russ. Kais. miner. Ges. 45. 425—53; Ztschr. f. Krystallogr. 47. 291—92. 22/2. Ref. SSUSCHTSCHINSKI) ETZOLD.

G. Tschernik, *Resultate der Untersuchung der chemischen Zusammensetzung zweier Varietäten von Orthit*. Der Orthit tritt wie der Gadolinit eingewachsen im Granit der Umgegend von Falun auf u. bildet entweder Körner oder säulenförmige Kryställchen. Die Körner hatten D. 3,302 und Zus. 1, welche der Formel:



entspricht. Die Säulchen hatten D. 3,518 und Zus. 2, entsprechend der Formel:



	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>
1.	22,50	10,41	11,46	8,50	5,66	4,6	2,3	1,10	9,99	0,27
2.	29,23	—	12,80	2,60	6,60	6,7	6,6	3,24	10,01	—

	FeO	MnO	CaO	MgO	BeO	SnO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Summe
1.	10,63	2,17	7,30	0,90	Sp.	0,12	0,15	Sp.	1,49	99,55
2.	1,23	1,20	15,94	0,10	—	—	0,12	0,08	2,94	99,39

(Verh. d. Kais. russ. miner. Ges. 45. 285—300; Ztschr. f. Krystallogr. 47. 292—93. 22/2. Ref. SSUSCHTSCHINSKI.) ETZOLD.

G. Tschernik, *Resultate der chemischen Untersuchung des mit Gadolinit zusammen gefundenen Ytrotantalits und Orthits*. Neben dem bereits beschriebenen Gadolinit (Verh. d. Kais. russ. miner. Ges. 43. 493; C. 1908. I. 1205) treten im Feldspat Einschlüsse mit D. 3,814 u. krystallinische mit D. 5,65 auf, die jetzt beschrieben werden. Erstere sind körnig, pechschwarz, auf frischem Bruch fett- bis schwach metallglänzend, haben muscheligen Bruch, Härte knapp 6, Zus. 1., woraus zu vermuten ist, daß es sich um einen mit Thorit, Zirkon, Tantalit etc. verunreinigten *Orthit* handelt. — Die schwereren Einschlüsse sind sehr schlecht krystallisiert, beinahe schwarz, halbmatt glänzend, haben schwärzlichgrünen Strich, Härte etwas über 5 und Zus. 2, wonach das Mineral eine Varietät des *Ytrotantalit* sein dürfte.

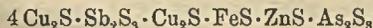
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>
1.	31,71	17,80	2,79	1,15	0,40	0,65	8,59	5,66	5,7	2,9	—
2.	—	Sp.	—	25,95	42,99	14,79	0,88	0,4	0,9	1,4	Sp.

	ThO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	Alkalien	H <sub>2</sub> O	Summe
1.	0,22	—	0,22	0,06	0,13	19,54	0,04	nicht best.	1,57	99,13
2.	—	Sp.	—	3,10	1,50	3,62	Sp.	„ „	3,54	99,07

(Verh. d. Kais. russ. miner. Ges. 45. 265; Ztschr. f. Krystallogr. 47. 293. 22/2. Ref. SSUSCHTSCHINSKI.) ETZOLD.

L. Dürr, *Die Mineralien der Markircher Erzgänge*. Von den untersuchten Mineralien sei hervorgehoben: *Fahlerz* (*Tetraedrit*) in zwei Generationen, die mit Quarz sowohl derb als auch in Krystallen auftreten. Die 1. Generation bildet bis 2 cm große Krystalle mit D. 4,61 und Zus. 1, welche der Formel:



entspricht. Die 2. Generation bildet stark glänzende, lichtstahlgraue bis silberweiße Krystalle. — *Weißnickelkies* bildet in Begleitung von Arsen und Mispickel

kugelige Knollen mit zinnweißen, bläulich anlaufenden Fasern und Zus. 2, welche der Formel  $\text{Fe}_{11}\text{Ni}_6\text{CoAs}_3$  oder  $\text{R}_{18}\text{O}_3$  entspricht. — Paragenesis der Gangminerale: A. Kupfererzgänge: Ältester Absatz Quarz I mit Tetraedrit I, Kupferkies I und Speiskobalt. Nach spärlicher Baryt- und Fluoritbildung folgt Quarz II, auf diesen Zinkblende, dann mächtiger Calcit. Hierauf folgt Quarz III, gediegen As, zahlreiche Arsenide u. Sulfarsenide. Mit der As-Abscheidung wandelt sich der Calcit in Dolomit um, den Schluß bilden unwichtige eisenreiche Mineralien u. Calcit II. — B. Bleierzgänge. Direkt am Salband als ältestes Mineral Bleiglanz in derben Massen, auf ihn folgen Baryt, Siderit und eine dünne Quarzschicht, den Schluß bilden auch hier Braunspat, Perlspar und Calcit.

	Cu	Fe	Zn	As	Ni	Co	Sb	S	Ag	Summe
1.	42,13	3,48	4,40	9,74	—	—	12,44	27,00	Sp.	99,19
2.	—	19,48	—	66,84	11,09	1,72	—	0,56	—	99,69

(Mitt. d. geol. Landesanstalt v. Els.-Lothringen 6. 183—252; Ztschr. f. Krystallogr. 47. 303—7. 22/2. Ref. DÜRRFELD.) ETZOLD.

G. A. Rhein, *Beiträge zur Kenntnis des Hornblendegneises und des Serpentin von Markirch im Elsaß*. Die *Hornblendegneise* haben durchweg dieselbe Zus.; daraus isoliert wurde 1. dunkle *Hornblende* im Hornblendegneis von Rimpy, 2. dunkle *Hornblende* mit faseriger, hellgrüner *Hornblende* im Hornblendegneis von Rimpy, 3. *Hornblende* im Hornblendegneis von Kleinhöhe. — Der *Raentaler Serpentin* ist nicht, wie früher angenommen, aus *Hornblendegneis* entstanden, er enthält als wesentliche Gemengteile Olivin u. Amphibol, sowie deren Umwandlungsprodukte Serpentin u. Chlorit. Spärlich finden sich Bronzit, Salit und winzig klein Magnet-eisen, Pikotit und Granat. Das ursprüngliche Gestein ist ein Amphibolperidotit oder Cortlandtit gewesen. Analysiert wurden aus diesem Serpentin 4. grüne *Hornblende*, 5. *Salit*, 6. u. 7. optisch einachsiger *Chlorit* (*Pennin*), 8. *Klinochlor*, 9. *Chlorit* (optisch positiv und einachsiger, 80% Sp. + 20% At.).

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	FeO	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	Summe
1.	44,48	15,25	4,25	15,00	13,00	4,90	0,80	1,75	0,29	99,82
2.	46,09	12,24	4,80	12,86	14,03	7,22	0,71	1,19	0,33	99,51
3.	43,46	14,16	4,88	12,07	14,41	9,55	0,64	0,95	0,10	100,22
4.	51,60	5,04	2,84	4,67	10,28	23,75	—	—	1,84	100,00
5.	49,84	0,77	1,52	4,96	22,12	18,33	—	0,29	2,17	100,00
6.	35,70	12,86	1,53	3,78	4,39	29,90	—	—	11,90	100,16
7.	34,66	11,57	4,88	3,43	4,84	29,77	—	—	11,23	100,38
8.	31,08	21,25	0,23	3,01	—	32,15	—	—	12,44	100,13
9.	38,26	4,68	2,46	2,97	6,37	38,18	—	—	13,08	100,00.

(Mitt. d. geol. Landesanstalt von Els.-Lothr. 6. 132—81; Ztschr. f. Krystallogr. 47. 308—9. 22/2. Ref. DÜRRFELD.) ETZOLD.

M. Kispatić, *Brucitamphibolit aus Krudija in Kroatien*. Der graugrüne, vollkommen schieferige Amphibolit besteht nur aus *Hornblende*, *Brucit* und *Rutil*, von denen die erste vorwiegt. Der *Brucit* wurde nach seinen physikalischen Eigenschaften mit Sicherheit erkannt, für die chemische Best. war nicht genügend reines Material zu erlangen. Eine Bauschanalyse des ganzen Gesteines ist beigegeben. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1910. 153—55. 1/3. Agram.) ETZOLD.

A. de Gramont, *Über die Verteilung der „letzten Linien“ im Spektrum der verschiedenen Teile der Sonne*. Der Vf. zieht frühere Beobachtungen an Disso-

ziationsspektren von Metallverbb. und Legierungen heran zur Erklärung der Tatsache, daß sich im Spektrum aller Teile der Sonne, von den Flecken bis zu den obersten Teilen der Chromosphäre, die sog. letzten Linien vorfinden. Die von ihm angenommene Hypothese erklärt auch die Beobachtung, daß im Spektrum der Flecke etc. neben den Linien des Bogenspektrums auch die des Funkenspektrums auftreten. Näheres im Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 37—40. [3/1.\*])  
BUGGE.

**L. Cayeux**, *Die Entstehung der oolithischen Eisenerze Frankreichs*. Die Oolithen bestehen aus Eisencarbonat, Eisensilicat und Hämatit, man kann oft an einem einzigen Oolithen sehen, wie das Carbonat das Innere einnimmt u. wie aus ihm das Silicat und aus diesem wieder der Hämatit hervorgegangen ist. Da nun in den Oolithen nicht selten auch Calciumcarbonat vorhanden ist, u. da ursprünglich sicher kalkschalige, in den silurischen u. devonischen Lagerstätten vorhandene Organismen (Bryozoen, Brachiopoden, Mollusken, Crinoiden, Girvanellen) genau die gleiche Umwandlung von Fe-Carbonat in -Silicat und weiter in Hämatit aufweisen, so liegt der Schluß nahe, daß die Lagerstätten aus oolithischem Calciumcarbonat hervorgegangen sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 1388—90. [27/12\* 1909.])  
ETZOLD.

**O. Stutzer**, *Über Graphitlagerstätten*. Vf. unterscheidet: I. Sedimentäre Graphitlagerstätten (entstanden durch Metamorphose kohlenstoffhaltiger Sedimente) u. zwar a) krystalline (Bayern), b) dichte Lagerstätten (Steiermark). II. Eruptive Graphitlagerstätten (aus schmelzflüssigen, gasförmigen oder wss. Verbb. krystallisiert, die alle einem eruptiven Herd entstammen) und zwar a) magnatische Graphitausscheidungen (Alibert), b) Graphitgänge (Ceylon), c) Graphitimprägnationen (z. B. Böhmen und Bayern im Sinne WEINSCHENKS). In den böhmischen und bayerischen Lagerstätten möchte Vf. nicht mit WEINSCHENK an gasförmige Exhalationen von nicht allzu hoher Temp. denken, sondern lieber auf die frühere Anschauung zurückgreifen, nach der sie umgewandelte, kohlenstoffreiche, organische Sedimente sind. (Ztschr. f. prakt. Geologie 18. 10—17. Januar. Freiberg.)  
ETZOLD.

**W. J. Kryschanowsky**, *Die Serpentinastlagerstätte in den Datschen Beresowskaja, Kamenskaja und Monetnaja im Ural*. Die Abhandlung enthält folgende Analyse von cremefarbenem Granat: 35,54 SiO<sub>2</sub>, 23,90 CaO, 0,11 MgO, 11,99 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 22,47 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Summe 99,01. (Trav. d. Musée Géol. Piere le Grand près l'Acad. Imp. d. Sc. St. Pétersbourg 1. 57—79; Ztschr. f. Krystallogr. 47. 287—88. 22/2. Referent SSUSCHITSCHINSKI.)  
ETZOLD.

**F. Loewinson-Lessing**, *Über die Magnetitlagerstätte vom Goroblagodat im Ural*. (Vgl. Ztschr. f. Krystallogr. 46. 295; C. 1909. I. 1667.) Der Abhandlung ist folgende Analyse BUDILOWITSCHS von Orthoklas der breccienartigen Erzmasse beigegeben:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	BaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O hygrosk.	H <sub>2</sub> O krystall.
63,12	16,03	2,33	Sp.	0,23	0,34	0,49	1,03	15,23	0,15	0,75

(Bull. d. Polytechn. Inst. zu St. Petersburg 7. 1—12; Ztschr. f. Krystallogr. 47. 288. 22/2. Ref. SSUSCHITSCHINSKI.)  
ETZOLD.

**H. Stremme**, *Zur Kenntnis der wasserhaltigen und wasserfreien Eisenoxydbildungen in den Sedimentgesteinen*. Vf. nimmt Bezug auf WÖLBLINGS Arbeit „zur Bildung von Eisenglanz“ (Glückauf 1909. 1), in der die durch Laboratoriumsverss. erzielten Kenntnisse von den Eigenschaften u. den Umwandlungen der Eisenhydroxyde und -oxyde dargelegt werden. In der Natur zeigen die Eisenoxydbildungen,

deren wesentlicher Bestandteil  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist, in wasserfreiem oder -ärmerem Zustande (etwa  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1 Mol.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) in feiner Verteilung zumeist eine ziegelrote, die wasserreicheren dagegen gelbe, gelbrote, braunrote oder braune Färbung. Aus der Literatur und durch eigene Beobachtungen zeigt nun Vf., daß für viele der künstlichen Umwandlungen der Eisenoxydgelbe sich entsprechende Vorgänge auch in der Natur leicht nachweisen lassen. Bloße Austrocknung, SS. und Salzlsgg. bewirken im Laboratorium wie in der Natur die Wasserentziehung bei den Eisengelen. Austrocknung könnte die rote Bodenfärbung azider Gebiete (wo die Verdunstung die zugeführte Wassermenge überwiegt) bewirken. Bei den Sauerquellen ist im  $\text{CO}_2$ -Gehalte eine Ursache der Rotfärbung zu erkennen. Im Meere bewirkt neben dem Salzgehalt ein höherer hydrostatischer Druck die entsprechende Wasserverminderung. Konz. Salzlsgg. bringen ebenfalls die Wasserentziehung hervor. (Ztschr. f. prakt. Geologie 18. 18—23. Januar.) ETZOLD.

**J. Niedźwiedzki**, *Über Bernstein aus den galizischen Karpathen*. Ein bei Delatyn gefundenes Bernsteinstück ist ganz bis halb durchsichtig, von licht weingelber oder bräunlichgelber Farbe. Härte 2—2,5, D. 1,044. SYNIEWSKY fand 79,93 C, 10,03 H, 10,04 O. S wurde nicht gefunden. Bernsteinsäure (nach O. HALM) 0,74% in durchsichtiger, 1,67% in bräunlicher Probe. Die Substanz steht demnach dem baltischen Succinit, sowie dem Rumänit aus den rumänischen Karpathen nahe, die chemischen Unterschiede sprechen aber gegen eine Vereinigung mit den genannten Sorten, daher wird der besondere Name *Delatynit* vorgeschlagen. Das Muttergestein, mürber bituminöser Tonschiefer, ist ein Bestandteil der oligocänen Menilithschiefergruppe. (Odbitka z czasopisma „Kosmos“ zes zyt 10—12 z. r. 1908. 529—35; N. Jahrb. f. Mineral. 1910. I. 39. 22/2. Ref. BAUER.) ETZOLD.

**M. Rakusin**, *Die Theorie der Färbung der natürlichen Erdöle und deren notwendige Konsequenzen*. Der Vf. schildert diese Theorie ausführlich. Es sei darüber auf das Original und auf die früheren Referate verwiesen. (Petroleum 5. 309—15. 15/12. 1909.) BLOCH.

**B. Nasini, M. G. Levi und F. Ageno**, *Physikalisch-chemische Untersuchungen und Analysen des Arsen-Eisenwassers von Roncegno*. Das W. ändert seine Zus. im Laufe des Jahres nur wenig, ebenso das in Bassins gesammelte u. in den Handel gebrachte. Das W. ist das arsenhaltigste, das bekannt ist, u. enthält als Kuriosa Kupfer, Kobalt und Nickel. Die Quelle fördert ca. 20 l pro Stunde, die Temp. ist  $10,3^\circ$ . In der Nähe stehen quarzförende Tonschiefer an und Amphibolgranit, der arsenhaltigen Pyrit führt. Das W. ist klar, geruchlos, haltbar, leicht wie Ferrisalzlsgg. gefärbt, ist sauer und schmeckt schwach adstringierend; es zersetzt KJ (100 ccm W. entsprechen 0,19 g Jod) und Wasserstoffsuperoxyd (Ferrisalzwirkung).  $D_{25}^{25} = 1,00293$ . Die Gefrierpunktniedrigung ist auffallend klein:  $0,10^\circ$ , woraus sich ein osmotischer Druck von 1,205 Atm. berechnet. Das elektrische Leitvermögen ist bei  $25^\circ$  0,00453; es rührt wohl hauptsächlich von den durch Hydrolyse der Flüssigkeitssalze entstandenen H-Ionen her. Ein Verdünnen des W. von 100 auf 160 ändert den Gefrierpunkt nicht merklich, das Leitvermögen nicht wesentlich. Wenn ein W. Substanzen mit großem Mol.-Gew. oder Kolloide enthält, ist bei der Diskussion der physikalisch-chemischen Daten stets Vorsicht geboten. Die Anzahl der Äquivalentbase und Säure ist laut Analyse gleich; der saure Charakter dokumentiert sich in der Analyse nicht. Aber aus der Diazoessigesterkatalyse ergibt sich, daß  $[\text{H}^+] = 0,00345$  ist, während in einer gleichkonzentrierten, neutralen Ferrisulfatlsg.  $[\text{H}^+] = 0,00628$  ist. Das W. zeigt deutlich das TYNDALLSche Phänomen und ähnelt überhaupt einer verd. Ferrisalzlsg. Ob neben dem  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  noch andere

Kolloide in dem W. von Roncegno vorhanden sind, ist nicht festzustellen. Etwa die Hälfte des Gel. besteht aus  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Der Rückstand und der aus dem Gestein isolierte Pyrit ist nicht radioaktiv, das W. schwach, wahrscheinlich durch gel. Emanation.

Die *qualitative Analyse* ergibt die Anwesenheit von Cu,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ ), Al, Ni, Co, Mn, Ca, Mg, Na, K, (Li),  $(\text{NH}_4)$ , (F), Si, (Cl),  $\text{SO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $(\text{AsO}_3)$ ,  $\text{AsO}_4$  und von organischer Substanz, die eingeklammerten in kleinen Mengen. Der beim langen Stehen gebildete Schlamm hat hauptsächlich die Zus.  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ .

Die Gesamtmenge des Rückstandes pro Liter ist schwer zu bestimmen, da manche gel. Salze das Krystallwasser hartnäckig festhalten, andere  $\text{SO}_3$  abgeben. 1 Liter enthält 7,1610 bei  $100^\circ$ , 6,5560 bei  $180^\circ$  getrockneter Substanz. Die Analysemethoden werden ganz genau angegeben; sie müssen im Original eingesehen werden. Die Resultate sind pro l W.: CuO 0,01463, FeO 0,01006,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,21230,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,26670, MnO 0,01952, NiO 0,00325, CsO 0,00295, CaO 0,58919, MgO 0,11400,  $\text{Na}_2\text{O}$  0,01109,  $\text{K}_2\text{O}$  0,00325,  $\text{SO}_3$  3,53880,  $\text{SiO}_2$  0,13160,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,00740,  $\text{As}_2\text{O}_3$  0,00350,  $\text{As}_2\text{O}_5$  0,05744,  $\text{NH}_3$  0,00027, Cl 0,00007,  $\text{Li}_2\text{O}$  Spur,  $\text{TiO}_2$  Spur, 5,9 ccm  $\text{CO}_2$ , 1,8 ccm  $\text{O}_2$ , 18,0 ccm Rückstand. 1 l verbraucht 0,00016 g Sauerstoff zur Oxydation der organischen Substanz.

Die therapeutische Wrkg. der einzelnen Bestandteile wird besprochen. (Gazz. chim. ital. 39. II. 481—512. 17/12. [Juni.] 1909. Pisa. Inst. f. allgem. Chem. Univ.)

W. A. ROTII-Greifswald.

**Eugen Kohler**, *Die neueren Quellen- und Grundwassertheorien (Kondensationstheorien)*. In dem Vortrag wird kurz und übersichtlich über die früheren Theorien zur Entstehung des Grundwassers (*Infiltrationstheorie*) im Gegensatz zu den neueren (*Kondensationstheorien*) referiert, welche letztere sich in erster Linie an die Namen VOLGER, KÖNIG („Die Verteilung des Wassers“, Jena 1901), MEZGER (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 476. 497; C. 1909. II. 234 und Gesundheits-Ingenieur 1906 und 1908) sowie HAEDICKE (Gesundheits-Ingenieur 1908) knüpfen. (Ztschr. f. prakt. Geologie 18. 23—29. Januar.)

ETZOLD.

**Z. Rozen**, *Die alten Laven im Gebiete von Krakau*. Vf. versucht die Krakauer Eruptivgesteine (hauptsächlich Porphyre und Melaphyre), die eine Fläche von etwa 200 qkm in der Gegend von Krzeszowice umfassen, vom Standpunkte der chemischen Petrographie zu beleuchten. Die von ihm erhaltenen Resultate lassen sich folgendermaßen kurz zusammenfassen: Die Krakauer Eruptivgesteine sind Ergußprodd., deren Alter sicher jünger als das des permischen Kwaczalasandsteins ist. Die Melaphyre (Diabase) sind oberpermische Eruptionsprodd., u. die Porphyre jedenfalls jünger als Carbon. Ihre chemische Analyse ergab folgende Zahlen für: 1. *Porphyrtuff* von Miekinia, frisch, D. 2,6205. — 2. Derselbe verwittert, D. 2,5829. — 3. *Porphyrtuff* von Filipowice, D. 2,4837. — 4. *Porphyrtuff* von Zalas, D. 2,6019. — 5. Derselbe verwittert. — 6. *Hypersthendiabas* von Niedzwiedzia Gora, D. 2,8078. — 7. *Augitdiabas* von Alwernia, D. 2,7549. — 8. *Augitdiabas* von Regulice, D. 2,7292. — 9. *Diabas* von Poremba, verwittert.

Auf Grund dieser chemischen Zus. ließ sich der petrographische Charakter der genannten Laven genauer feststellen: die *Porphyre* enthalten wenig  $\text{SiO}_2$  und viel CaO und  $\text{Na}_2\text{O}$ , weshalb sie in die Reihe der *Quarzporphyrite* oder *Dacite* gehören, und zwar um so mehr, als sie neben Biotit auch Amphibol enthalten. Die *Diabase* stehen chemisch den Andesiten nahe, sie haben einen hohen Gehalt an  $\text{SiO}_2$  und alkal. Basen; der Hauptfeldspat ist ein saurer Plagioklas (Oligoklas und Andesin). Sie kommen in zwei Typen vor: den schwarzen quarzführenden *Hypersthendiabasen* von mikroophitischer, teilweise fluidaler Struktur, ohne sichtbare Poren; und den grauen *Augitdiabasen*, ebenfalls mikroophitischer Struktur mit vielen Poren und

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	-H <sub>2</sub> O	+H <sub>2</sub> O
1.	67,90	0,76	0,39	0,06	13,93	3,05	0,49	3,11	0,94	3,67	3,40	0,92	1,30
2.	69,23	0,69	0,12	—	14,37	2,72	0,35	0,93	0,35	6,82	1,11	2,11	1,35
3. <sup>1)</sup>	62,51	0,52	0,43	—	14,64	3,89	0,77	2,73	1,69	9,42	0,50	1,32	1,58
4. <sup>2)</sup>	68,00	0,74	0,65	0,18	14,06	1,64	1,31	2,94	1,07	3,58	4,15	0,59	0,66
5. <sup>3)</sup>	69,51	1,02	0,06	0,03	12,47	1,57	0,36	1,74	0,66	6,29	3,02	1,27	1,93
6. <sup>4)</sup>	54,42	1,95	0,98	0,47	14,11	3,65	6,13	6,59	3,94	2,03	3,95	0,80	0,60
7. <sup>5)</sup>	52,67	2,58	0,52	0,17	13,66	7,33	1,44	7,94	4,01	2,51	3,79	1,07	1,51
8. <sup>6)</sup>	52,00	2,01	0,49	0,18	14,08	8,40	1,09	9,61	3,91	2,58	3,83	0,91	0,42
9. <sup>7)</sup>	57,86	1,58	0,38	0,05	13,08	6,76	0,93	1,24	3,41	8,93	2,63	1,09	2,02

<sup>1)</sup> nach Abzug von 9,77% CaCO<sub>3</sub>. — <sup>2)</sup> + 0,24 MnO. — <sup>3)</sup> + 0,17 MnO. — <sup>4)</sup> + 0,93 MnO. — <sup>5)</sup> + 0,78 MnO. — <sup>6)</sup> + 0,72 MnO. — <sup>7)</sup> + 0,41 MnO.

Blasen. Die Molekularverhältnisse obiger Porphyre und Diabase beweisen, daß beide Gesteine zu den Übergangstypen gehören, die durch unvollkommene, unterbrochene Differentiation des gemeinschaftlichen Urmagmas entstanden sind.

Die Erscheinungen der *chemischen Verwitterungsvorgänge* der Krakauer Laven beweisen, daß das erste Stadium der Metasomatose an Feldspatgesteinen vor allem auf dem Auslaugen der alkal. Erden (meist Kalk) und des Natriumoxyds, sowie auf der Konzentration des Kaliumoxyds im verwitterten Gestein beruht. In diesem Stadium entsteht weder Kaolin, noch Sericit. Die Kieselsäure u. die Tonerde verhalten sich fast passiv. Der eigentliche Kaolinisationsprozeß fällt erst in ein zweites, späteres Umwandlungsstadium der Feldspatgesteine. Es kennzeichnet ihn eine rasche Abnahme von Kalium und Kieselsäure, wie auch eine Konz. der Tonerde, welche an Kaolin gebunden wird. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 801 bis 859. 20/12. [8/11.\*] Krakau. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

## Analytische Chemie.

Gustav Moßler, *Eine Modifikation des Azotometers zur Bestimmung des Harnstoffs.*

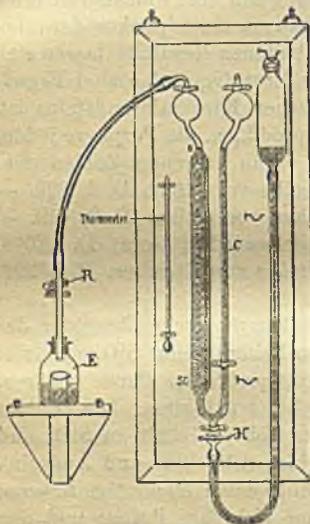


Fig. 39.

In dem modifizierten Azotometer (vergl. Fig. 39) verläßt die Sperrflüssigkeit den App. überhaupt nicht, man kann durch Öffnen des Hahnes H den App. nach dem Gebrauche wieder bis zum Nullpunkt füllen, und ferner erfolgt die Einstellung des Standes im Niveauröhr mit dem Nullpunkt des Skalarohrs, bzgl. mit dem Stand im Skalarohr nach erfolgter N-Entw. automatisch. Zum Gebrauche wird zuerst auf den Nullpunkt eingestellt, dann schaltet man das gefüllte Entwicklungsgefäß E an, öffnet und schließt den Hahn R, damit der beim Eindrücken des Stopfens entstehende Überdruck entweichen kann, u. beginnt mit der Entw. des N durch Neigen von E. In dem Maße, als sich N entwickelt, läßt man durch Öffnen des Hahnes H die Sperrflüssigkeit abfließen. Nach vollständigem Mischen der Fl. in E läßt man zum Temperaturniveau  $\frac{1}{4}$  Stde. stehen und stellt dann auf gleiches Niveau im Skalarohr A und Niveauröhr C ein und liest das N-Volumen ab. Zur Berechnung des Harnstoffs

ist sodann noch eine Tabelle angeführt, die im Original einzusehen ist. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 48. 1—3. 1/1. Chem.-pharmaz. Lab. d. Allg. Österr. Apoth.-Ver.)  
HEIDUSCHKA.

**Emil Hatschek**, *Die direkte Trennung von Emulsionen durch Filtration und Ultrafiltration*. Vf. ging bei seinen Verss. aus von der Reinigung von Kondenswasser, das mit dem zum Schmieren der Dampfzylinder benutzten Öle hartnäckige Emulsionen bildet. Verwendung von Hydroxyden der Tonerde und des Eisens befriedigte nicht; besser bewährte sich Filtration durch eine in geeigneter Weise zu dem vorliegenden Zwecke hergerichtete Schicht von fein verteiltem  $\text{CaCO}_3$ . Die Ultrafiltration wird anschließend an BECHHOLDS Arbeiten (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 328; C. 1908. II. 1556) besprochen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 125—30. 15/2. [17/1.\*])  
RÜHLE.

**Robert Frailong**, *Automatisches Alkalimeter*. Vf. beschreibt einen im Original abgebildeten App. zur *automatischen Best. der Alkalinität* während der Saturation. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 27. 690—95. Januar.)  
FRANZ.

**A. L. Parsons**, *Ein neues Sklerometer*. Der App. unterscheidet sich in der Hauptsache dadurch von dem SEEBECKSchen, daß die zum Ritzen erforderliche Kraft nicht durch aufgelegte Gewichte, sondern mittels einer Feder hervorgebracht wird, welche die ritzende Spitze (Diamant, Nadel aus Stahl, Messing oder Kupfer) trägt, und gegen welche die zu prüfenden Minerale mit Hilfe einer Mikrometerschraube gehoben werden. Auf Einzelheiten der Konstruktion kann nicht eingegangen werden, bemerkt sei nur, daß jedes Instrument erst „kalibriert“ werden muß, um vergleichbare Werte geben zu können, da jede Feder eine andere ihr eigene Elastizität besitzt. Man setzt zu diesem Zwecke in Vergleich, wieviel Teilstriche der die Hebung gegen die Feder besorgenden Mikrometerschraube dieselbe Wirksamkeit haben, wie ein auf die Feder gelegtes, dieselbe also herunderdrückendes Grammgewicht. Vf. rühmt seinem App. Raschheit der Handhabung bei Festigkeit u. Billigkeit nach. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 29. 162—68. Februar. Heidelberg.)  
ETZOLD.

**Lobeck**, *Optik-Butyrometer*. Durch das sog. Optik-Butyrometer wird eine breite Flüssigkeitssäule ohne nachteilige Beeinflussung des Meniscus erreicht, u. zwar dadurch, daß das Lumen exzentrisch im Hals des Butyrometers angeordnet u. die Glaswand nach der Skalenseite hin besonders verstärkt ist. Durch solche Anordnung des Lumens wird die Wrkg. eines Vergrößerungsglases erzielt, und die Fettprocente können wesentlich leichter abgelesen werden. Der App. wird von Dr. N. GERBERS CO. m. b. H., Leipzig, Carolinenstr. 13, hergestellt. (Pharm. Zentralhalle 51. 107—8. 10/2.; Ztschr. f. angew. Ch. 23. 450.)  
HEIDUSCHKA.

**J. H. Coste**, *Technische Gascolorimetrie*. Besprechung *gascolorimetrischer Methoden* und ihrer Anwendbarkeit für die Technik. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 1231—37. 15/12. [1/11.\*] 1909. London.)  
BUGGE.

**Stanley R. Benedict**, *Notiz über die Bestimmung des Gesamtschwefels im Harn*. (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 6. 363; C. 1909. II. 1587.) Der Vf. wendet sich gegen RITSON (Biochem. Journal 4. 337), der eine interessante Reihe von Gesamtschwefelgehalten aufgestellt und als Methode die rasche Erwärmung des Harnrückstandes mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  empfohlen hatte. Bei dieser Methode, wo die Fällung des  $\text{BaSO}_4$  in Ggw. einer beträchtlichen Menge  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  verlief, würde der  $\text{BaSO}_4$ -Nd. stark ver-

unreinigt sein. (Journ. of Biol. Chem. 7. 101—2. Januar 1910. [30/11. 1909.] Lab. Biol. Chem. Columbia Univ. Coll. Physicians and Surgeons. New-York City.) BLOCH.

**Charles Robert Sanger und Emil Raymond Riegel**, *Die quantitative Bestimmung von Antimon nach der Methode von Gutzeit*. Das früher von SANGER u. BLACK (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 1115; Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 121; C. 1908. I. 169; II. 197) zur Best. kleiner Arsenmengen angewandte Verf. haben Vf. auch für eine Bestimmungsmethode von Sb ausgearbeitet. — Bei der Einw. von Antimonwasserstoff auf Quecksilberchloridpapier entsteht bei Beträgen von Antimonoxyd bis aufwärts zu 70 Mikromilligramm keine Färbung; auch HCl entwickelt keine Farbe; beim Behandeln des Streifens mit Ammoniak jedoch bildet sich ein schwarzes Band, dessen Länge und Stärke der vorhandenen Menge von Antimonoxyd proportional sind. Die Arbeitsweise unterscheidet sich nicht sehr von der von SANGER u. BLACK (l. c.) angegebenen, bzgl. der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Als Reduktionsapp. diente hier eine Flasche von 30 ccm Inhalt, in der der Antimonwasserstoff entwickelt wird, mit einem Gummistopfen mit zwei Bohrungen; die eine dient für ein bis zum Boden der Flasche reichendes Trichterrohr, in die zweite ist ein Trichterrohr eingesetzt, das gleichfalls einen Gummistopfen trägt, durch den das rechtwinklig gebogene, zur Aufnahme des Absorptionsstreifens dienende Rohr geht; um den etwa bei der Reduktion gebildeten  $H_2S$  zurückzuhalten, wurde in das zweite Trichterrohr eine mit Bleiacetat getränkte und mit einer bestimmten Wassermenge befeuchtete Scheibe Papier gebracht; die Regelung des Feuchtigkeitsgehaltes im Niederschlagsrohr hat auf die Gleichförmigkeit der Farbbanden einen beträchtlichen Einfluß. Die erhaltenen Farbbanden werden mit Normalbanden verglichen, die sich zwischen zwei Glasplatten im Exsiccator unter Ausschluß von Licht eine Zeitlang halten. Die praktische Grenze der Empfindlichkeit der Methode liegt bei 0,001 mg Antimontrioxyd (0,0008 mg Sb), die absolute nahe bei der Hälfte dieser Menge; das Verf. gestattet keine größere Genauigkeit als 10%. (Ztschr. f. anorg. Ch. 65. 16—24. 4/12. [4/10.] 1909. Cambridge. Mass. U. S. A. HARVARD Univ.)

BUSCH.

**Georg Preuss**, *Beiträge zur Siliciumbestimmung im hochprozentigen Ferrosilicium*. Verwendet wurde 25-, 50-, 75- u. 90%ig. Ferrosilicium, sowie ein Siliciumcarbid. Zum Aufschließen von 0,5 g Substanz diente 1. eine Mischung von etwa 10 g  $NaKCO_3$  u. 0,5 g Na-Superoxyd im Platintiegel, 2. etwa 10 g KOH im Silbertiegel (vgl. K., Stahl u. Eisen 25. 334; C. 1905. I. 1190). Da beide Verff. gut übereinstimmende Werte ergeben, so ist letzteres wegen größerer Billigkeit in der Ausführung zu empfehlen. Bei 10%ig. Ferrosilicium empfiehlt es sich, 0,5 g Substanz durch einstündiges Erwärmen auf 100° mit 100 ccm konz. HCl u. 10 g  $KClO_3$  aufzuschließen; da die erhaltene  $SiO_2$  stets 0,5—1,5% zu hohe Werte gibt, ist noch ein Aufschluß nach einem der beiden oben genannten Verfahren erforderlich. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 301. 18/2. [12/1.] Gelsenkirchen-Schalke.)

RÜHLE.

**P. de Sornay**, *Einfluß des Mangans auf die Bestimmung der Magnesia im Boden*. Die große Menge der unter den Bedingungen der Bodenanalyse vorhandenen Ammoniumsalze scheint eine vollständige Abscheidung des Mangans vor der Fällung des Magnesiums durch Phosphorsäure unmöglich zu machen, so daß es mit dem Mg zusammen als Manganammoniumphosphat gefällt wird. Durch Analyse solcher als Pyrophosphat gewogener Ndd. konnte festgestellt werden, daß der Mangangehalt derselben sehr erhebliche Fehler verursacht, die namentlich bei der Anwendung der Magnesiadüngung in Betracht kommen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 27. 671—75. Januar. Insel Mauritius. Agronom. Station.)

FRANZ.

**H. Grossmann und L. Hölter**, *Über eine neue volumetrische Bestimmung des Zinks und des Cyans*. Das Verf. der *Zinkbest.* beruht grundsätzlich auf der gleichen Rk., wie das von RUPP kürzlich angegebene (S. 1055), nur wird der Reaktionsendpunkt durch das Verschwinden eines Nd. von  $\text{AgJ}$ , der durch Zusatz einiger Tropfen  $\text{KJ}$ -Lsg. und etwas  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. erzeugt wird, angezeigt. Die Titration hat in neutraler Lsg. mit neutraler  $\text{KCy}$ -Lsg. und unter Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu erfolgen. Ist neben  $\text{Zn}$  noch  $\text{Ni}$  zugegen, so gelingt dessen Titration, nach Zusatz von *N*-Pyrophosphatlsg. zur B. der komplexen Alkalipyrophosphate beider Metalle, indem einige Tropfen  $\text{KJ}$ - u.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg., wie oben, und  $\text{KCy}$  in geringem Überschuße zugefügt u. bis zum Wiederauftreten der Trübung mit  $\text{AgNO}_3$  zurücktitriert wird. Außerdem können  $\text{Zn}$  und  $\text{Ni}$  in neutraler Lsg. auch zusammen nach Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  titriert werden. Das *Verf. der Best. des Cyankaliums mittels Ni-Lsg.* beruht auf einer Titration mittels einer Lsg. reinen *Ni*-Sulfats bis zum Auftreten einer Trübung von *Ni*-Cyanid, entspricht also der RUPP'schen Zinktitration (l. c.). Das *Verf.* hat vor dem LIEBIG'schen Verf. mittels  $\text{AgNO}_3$  den Vorzug, daß es auch bei Ggw. von Haloid- u. Rhodansalzen anwendbar ist. (Chem.-Ztg. 34. 181—82. 22/2.)  
RÜHLE.

**R. Löbel**, *Neue volumetrische Methoden zur Bestimmung von Zink und Blei*. Bereits vor längerer Zeit hat Vf. ein dem Verf. von RUPP (S. 1055; vgl. auch GROSSMANN u. HÖLTER, vorstehend) ähnliches Verf. zur *Best. von Zink und Nickel* mittels  $\text{KCy}$  ausgearbeitet. *Ni* z. B. wird in ammoniakalischer Lsg. mit  $\text{KCy}$ -Lsg. bis zur bleibenden Goldgelbfärbung titriert. (Ch.-Ztg. 34. 205. 26/2. [19/2.] Markranstädt i. Sa. Lab. d. Verein. Elektrochem. Fabriken.)  
RÜHLE.

**Edward de Mille Campbell und Charles E. Griffin**, *Über die maßanalytische Bestimmung von Uran und Vanadin*. Der von Vf. eingeschlagene Weg ist der folgende: Sie reduzieren die Vanadinverb. mittels  $\text{SO}_2$  zur  $\text{V}_2\text{O}_3$ -Stufe und titrieren dann mit  $\text{KMnO}_4$ -Lsg.; Uranylverb. werden durch  $\text{SO}_2$  nicht verändert, diese werden mittels Metall und Säure (*Zn* oder noch vorteilhafter *Al* in Form einer Drahtspirale, und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) reduziert und ebenfalls mit  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. titriert. Die Analyse eines Carnotits gestaltet sich danach folgendermaßen: Man löst 0,3—0,5 g Erz in einem Erlenmeyerkolben in 40 ccm verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 5  $\text{H}_2\text{O}$ ) oder einer Mischung von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; in letzterem Falle muß man dafür Sorge tragen, daß alle  $\text{HNO}_3$  beim Eindampfen fortgeht. Die eingeengte, abgekühlte Lsg. wird mit Überschuß von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und dann, während man sie im Sieden hält, tropfenweise mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt; der Eisenniederschlag wird abfiltriert und mit h. W. ausgewaschen. Man löst ihn wieder in möglichst wenig  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1  $\text{H}_2\text{O}$ ), fügt zur Lsg. überschüssiges  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , kocht auf, filtriert ab und wäscht den Nd. aus. Die vereinigten Filtrate und Waschwässer säuert man mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an, so daß ein Überschuß von 2—5 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorhanden ist, leitet  $\text{SO}_2$  ein, bis ersichtlich die Vanadinverb. reduziert sind, kocht auf und vertreibt durch einen  $\text{CO}_2$ -Strom die letzten Spuren von  $\text{SO}_2$ . Die noch heiße Lsg. titriert man dann mit  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. Handelt es sich um ein sehr reiches Erz, so teilt man nun zweckmäßig die Lsg., reduziert jede Portion für sich (mittels *Al*-Drahtspirale und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), titriert sie nach Zugabe von Ferrialaunlg. annähernd aus, vereint sie dann in einem Erlenmeyerkolben und beendet in diesem die Titration. Die Anzahl ccm der zur Titration der reduzierten Lsgg. verbrauchten  $\text{KMnO}_4$ -Lsg., vermindert um dreimal die Anzahl ccm, die zur Titration der mit  $\text{SO}_2$  behandelten Lsg. erforderlich waren, ergibt die Anzahl ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lsg., die nötig waren, um das vorhandene Uran vom  $\text{UO}_3$ -Zustand zum  $\text{UO}_2$ -Zustand zu oxydieren. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 661—65. September [16/6.] 1909. Ann Arbor. University of Michigan.)  
HELLE.

**Constantin Kollo**, *Zur quantitativen Bestimmung von Wismut in Bismutum tribromphenylicum (Xeroform)*. Vf. empfiehlt, nicht nur den Bi-Gehalt im Bismutum tribromphenylicum, sondern auch den Gehalt an Tribromphenol zu bestimmen und gibt hierzu folgendes Verf. an: 2 g Bism. tribromphenyl. werden mit 20—25 cem W. angeschüttelt, 10 cem n. KOH hinzugefügt u. so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich das entstandene  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  vollkommen abgeschieden hat. Nach dem Erkalten füllt man auf 100 cem auf und läßt absitzen. 50 cem der klaren Lsg. werden mit n. HCl (Phenolphthalein als Indicator) unter stetem Umschwenken bis zum Farbenumschlag von Rot in Farblos titriert. Die gebundene Menge n. KOH multipliziert man mit 0,331 u. erhält so den Gehalt an Tribromphenol. — Um das Gewicht des in der Maßflasche zurückgebliebenen  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  festzustellen, kann man entweder die Fl. mit dem Nd. auf ein vorher gewogenes Filter gießen, den Nd. mit W. gut auswaschen, bei 100° trocknen u. dann wägen, oder man bedient sich hierzu der Zentrifuge.

Für *Xeroformgaze* hat Vf. das Verf. von MANNICH und HERZOG etwas abändert. Er verwendet dabei statt HCl 25%ig.  $\text{HNO}_3$ . Es darf aber dann nicht vergessen werden, daß sich bei der Einw. von Alkali auf das Wismutnitrat  $\text{BiOOH}$  bildet, was bei der Berechnung des Oxydgehaltes berücksichtigt werden muß. Ferner ist es nötig, den Rückstand, bestehend aus Wismutnitrat u. Tribromphenol, nach dem Anschütteln mit W. mit einigen Tropfen Phenolphthalein zu versetzen u. mit Alkali zu neutralisieren, hierauf n. KOH hinzuzufügen u. in der vorher angegebenen Weise zu verfahren. Trotz sorgfältigsten Arbeitens hat Vf. bei *Xeroformgaze* stets etwas zu niedrigere Zahlen erhalten. (Pharm. Post 43. 41. 18/1.; 49—50. 21/1. 1910. [November 1909.] Bukarest.) HEIDUSCHKA.

**Atherton Seidell und George A. Menge**, *Die Pharmakopoeprüfungen von Ammoniumbenzoat*. Die Unterss. ergaben folgendes: 1. Die vereinfachte Dest.-Methode ist genügend genau, sie ist besser als die Formaldehydmethode. Letztere ist jedoch bei den meisten übrigen Ammoniumverbh. der U. S. Ph. vorzuziehen. 2. Der F. oder besser der Zersetzungspunkt des  $\text{NH}_4$ -Benzoats ist nicht zur Prüfung auf Reinheit verwendbar, und es ist sehr wahrscheinlich, daß überhaupt bei allen Stoffen der Pharmakopoe, die unter Zers. schmelzen, der F. nicht für die Prüfung auf Reinheit zu gebrauchen ist. 3. Die Lackmuspapierprobe auf freie Benzoesäure ist unzulänglich bei Ggw. von Mengen bis zu 10% dieser S. 4. Die U. S. Pharmakopoe sollte daher die Lackmuspapierprobe und den F. weglassen oder hinzufügen, daß letzterer nicht für die Prüfung auf Reinheit geeignet ist. Die quantitative Best. des  $\text{NH}_3$  könnte wie folgt angegeben werden: 0,5 g in W. gel., werden mit 50 cem  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH alkal. gemacht u. der  $\text{NH}_3$  in 50 cem  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  überdestilliert. Der nach der Dest. verbleibende Säureüberschuß soll nicht mehr als 14,1 cem  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{NH}_4\text{OH}$  entsprechen, Cochenille als Indicator. (Amer. Journ. Pharm. 82. 12—20. Januar. Washington. Hygien. Lab. d. U. S. Public Health a. Marine-Hospital Service.) HEIDUSCHKA.

**Uhlenhuth und Haendel**, *Untersuchungen über die praktische Verwertbarkeit der Anaphylaxie zur Erkenntnis und Unterscheidung verschiedener Eiweißarten*. Die Differenzierung verwandter Blutarten ist weder mittels aktiver, noch passiver Anaphylaxie möglich. In allen Fällen, in denen das Präcipitationsverf. zur Eiweißidentifizierung oder -differenzierung anwendbar ist, kann die Anaphylaxierk., wie die Komplementbindungs-methode nur als weitere Ergänzung des Präcipitationsverf. herangezogen werden. Das Ergebnis der Präcipitation ist allein als ausschlaggebend anzusehen. Die Anaphylaxierk. kann jedoch auch bei solchen Unterss. event. verwertet werden und Ausschläge geben, bei denen bisher die Präcipitation u. Kom-

plementbindung' entweder technisch nicht ausführbar waren oder infolge Denaturierung, bezw. zu weit fortgeschrittenen Abbaues der reaktionsfähigen Eiweißsubstanzen oder wegen zu geringer Menge derselben versagten. So kann die Rk. noch Ausschläge geben bei der Unters. von gekochten Fleischwaren, von Ölen, Fetten, Futtermitteln, Nährpräparaten, sowie Se- und Exkreten. Besonders interessant ist es, daß es gelang, mehrtausendjährige Mumien ihrer Herkunft nach zu bestimmen, was mit Hilfe der Präcipitation oder Komplementablenkung nicht glückte. Auch gegen *Insekteneiweiß* werden Meerschweinchen anaphylaktisch. Die Prüfung der sensibilisierten Tiere wird in allen diesen Fällen zweckmäßig beträchtlich später, als bei Anaphylaxieverss. mit nativem Eiweiß vorgenommen.

Im allgemeinen wird die Anaphylaxierk. im Hinblick auf das bei derartigen Verss. besonders scharfe Hervortreten der verschiedenen individuellen Empfindlichkeit der einzelnen Tiere u. die nach den Ergebnissen der Verss. mit gekochtem Fleisch und zur Organeiweißdifferenzierung bestehende Möglichkeit eines event. Übergreifens der Rk. bei Anwendung großer Eiweißdosen für praktische Zwecke u. namentlich auch in forensischer Hinsicht nur mit größter Vorsicht herangezogen werden dürfen. Bei den Organeiweißdifferenzierungsverss. konnte mittels der Rk. nur bezüglich des Linseneiweißes eine strenge Organspezifität festgestellt werden. Es gelang sogar, Meerschweinchen mit der Linse ihres einen Auges zu sensibilisieren, und durch Nachbehandlung mit dem Linseneiweiß des anderen Auges bei den Tieren dann anaphylaktische Symptome auszulösen. Alle übrigen zu den Verss. herangezogenen verschiedenen Organeiweißkörper reagierten auch mit einzelnen oder selbst mehreren anderen Organeiweißen desselben Organismus.

Mit roher Kuhmilch vorbehandelte Meerschweinchen reagieren auch auf die Prüfung mit gekochter Milch und mit Rinderserum und ebenso mit Serum sensibilisierte Tiere auch auf die Nachbehandlung mit frischer, nicht aber aufgekochter Milch. Entsprechend reagieren mit gekochter Milch vorgespitzte Meerschweinchen nicht auf die Prüfung mit Rinderserum. Passiv gegen Rinderserum anaphylaktisch gemachte Meerschweinchen verhalten sich bei Prüfung mit gekochter Milch vollkommen, gegen frische Milch im allgemeinen refraktär. Mit Serum oder Hämoglobin verschiedener Tierarten vorbehandelte Meerschweinchen erwiesen sich jeweils gegen beide Eiweißarten anaphylaktisch. Mit Hühnerserum vorbehandelte Tiere reagierten außer auf Hühnerserum und Hämoglobin auch auf die Prüfung mit Eiweiß oder Dotter. Die mit den beiden letzteren sensibilisierten Tiere erwiesen sich sowohl gegenüber diesen beiden Eiweißarten, wie auch gegen Serum, dagegen nicht gegen Hämoglobin anaphylaktisch. Entsprechend zeigten die mit Hämoglobin vorbehandelten Tiere nur bei der Prüfung mit Serum oder Hämoglobin deutliche Erscheinungen, aber keine bei Nachbehandlung mit Dotter oder Eiweiß. Nach Vorbehandlung mit Stromataeiweiß hatte nur die Prüfung mit Serum und Dotter deutlichen Erfolg.

Es gelingt sowohl durch *Vorbehandlung mit Magensaft*, wie mit *Urin*, *Schweiß* oder *Galle*, Meerschweinchen gegen das entsprechende Serum anaphylaktisch zu machen. Man kann so eventuell *Urin verschiedener Tiere unterscheiden*, was auf andere Weise mit Sicherheit kaum gelingen dürfte. — Mit von Vögeln (Huhn) stammenden präcipitierenden Antiseris läßt sich bei Meerschweinchen keine passive Anaphylaxie erzeugen. Von den Vögeln ist neben Taube und Ente (Friedberger) namentlich die Gans für Anaphylaxieverss. geeignet; dagegen gelang es nicht, Hühner aktiv oder passiv anaphylaktisch zu machen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie I. Tl. 4. 761—816. 21/2. [17/1.] Berlin. Kais. Gesundh.-Amt.)

PROSKAUER.

Julius Herold jun., *Die Bewertung der Gelatine durch Schmelzpunktbestimmungen von Gallerten bekannten Gehalts*. Der Apparat zur Best. des F. besteht

aus einem in  $0,1^\circ$  geteilten Thermometer, das in einem möglichst engen, mit Gallerte gefüllten Glasrohre steht. Das Rohr wird in w. W. eingehängt und der F. beim Abfallen des Glasrohres vom Thermometer abgelesen. Um hierbei richtige Werte zu erhalten, ist folgendes zu berücksichtigen: 1. die Wassertemp. soll möglichst nahe ( $1,5-2,0^\circ$ ) über dem F. der Gallerte liegen. 2. Bei längerem Stehen von Gallerte bei  $11,5^\circ$  steigt der F. mit zunehmendem Alter der Gallerte rasch an, um nach einstündigem Stehen konstant zu bleiben. 3. Der F. ändert sich mit der Temp., bei der die Gallerte erstarrt; er erreicht ein Maximum, das für verschiedene Gelatinesorten verschieden ist, und fällt dann wieder ab. 4. Die FF. sind dem Gehalte der Lsgg. an Gelatine, bezw. an Glutin, direkt proportional. (Chem.-Ztg. 34. 203—4. 26/2. Monzingen a. N. Lab. der Gelatinefabrik JULIUS HEROLD.)

RÜHLE.

**B. Lindner**, *Beitrag zur Honiganalyse*. Es wurden 9 ausländische Honige, die aus Havanna, Kuba, Peru, Chile eingeführt wurden, analysiert. Die D. in  $20^\circ/\text{ig}$ . Lsg. betrug 1,0601—1,0646, der direkt reduzierende Zucker 67,72—75,56%, Gesamtinvertzucker 69,76—79,12%. Die LEYSche u. die FIEBESche Rk. verlief in der für Naturhonige charakteristischen Weise. Der Aschegehalt betrug vorwiegend über  $0,1\%$  (0,0884—0,5128). Vf. empfiehlt, die Forderung der Vereinbarung in bezug auf den Aschegehalt aufrecht zu erhalten. (Pharm. Zentralhalle 51. 103—5. 10/2. Bremen. Lab. des Beschauamtes f. ausl. Fleisch.)

HEIDUSCHKA.

**M. Levy**, *Über das Verhältnis der Aschenbestandteile zu den Eiweißkörpern der Cerealien und dessen Bestimmung als Mittel zur Erkennung ihrer Qualität*. Die Unterschiede zwischen Hart- u. Weichweizen machen sich beim Backen in der Richtung geltend, daß die Porositätsverhältnisse im wesentlichen, wenn auch nicht ausschließlich von der Qualität des Hartweizens, diejenigen hinsichtlich des Gewichtes und der Frische des Gebäckes zum großen Teile vom Weichweizen abhängen. Alle Verff. zur Prüfung von Cerealien (wie Best. der Volumengröße des Gebäcks, des Hektolitergewichts, Klebers u. a.), die nur eine Seite der Verwendung des Rohmaterials aus diesem selbst zu bestimmen bezwecken, werden leicht einseitig. Vf. hat deshalb danach gestrebt, bereits im ruhenden Samenkorn (insbesondere von Weizen, Roggen, Gerste) an Hand der vorliegenden chemischen Werte und auf Grund gewisser Befunde im Endosperm Anhaltspunkte zu gewinnen, die allgemeine Aufschlüsse über den Charakter des späteren, je nach der Verwendungsart wechselnden Prod. geben könnten. Es wird deshalb eingehend die Wechselwrg. zwischen Eiweißstoffen und Mineralstoffen erörtert und gezeigt, wie es mittels des farbenanalytischen Verf. (Ausfärben von Querschnitten durch das reife Korn mit GRÜBLERS Trockenrückstand von PAPPENHEIMS Triacid) gelingt, Differenzierungen im Bau des Samenkornes für sich und im Vergleiche zu solchen anderer Sorten sichtbar zu machen. Die Ergebnisse werden eingehend besprochen und mittels farbiger Abbildungen anschaulich gemacht. Wegen aller Einzelheiten muß auf das Original und die diesem beigegebenen Tabellen und Farbtafeln verwiesen werden. Die Unters. lassen die verschiedenen Eigenschaften von Mehlproudd. als Wrggg. der chemischen Eigenschaften ihrer Bestandteile erkennen und geben eine Grundlage zum Aufbau eines zuverlässigeren Prüfungsverf., als es die bis jetzt vorgeschlagenen Verff. sind. (Ztschr. f. Unters.- Nahrsg.- u. Genußmittel 19. 113—36. 1/2. 1910. [22/11. 1909.] Illkirch-Gravenstaden.)

RÜHLE.

**A. Goske**, *Über die Bestimmung des Schalengehaltes im Kakao*. Zur Trennung der schwereren Schalenbestandteile von den übrigen Kakaobestandteilen wird  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. (D. 1,535) bei  $30^\circ$  verwendet. Es werden 20 cem dieser Lsg. auf  $50$  bis  $60^\circ$  erwärmt u. in einem Reagensglase von 180 mm Länge u. 20 mm lichter Weite

mit 0,5—1 g getrockneten u. entfetteten Kakaopulvers gemischt und zentrifugiert. Der erhaltene Bodensatz wird mit h. W. auf ein gewogenes Filter gebracht, ausgewaschen u. gewogen. Es sind gewisse Vorsichtsmaßregeln zu beobachten, die im Originale nachzulesen sind. Es wird auf diese Weise nur ein gewisser Teil der Schalen abgeschieden, der bei Bohnen verschiedener Herkunft nicht der gleiche ist, vielmehr in nicht unerheblichen Grenzen schwankt. Als Durchschnittswert hierfür ergaben die Verss. des Vf. 24,5%, als höchsten 38,7%, der vorläufig anzunehmen ist, bis nach Unters. sämtlicher im Handel befindlicher Kakaobohnensorten dieser Wert endgültig festgelegt werden kann. (Ztschr. f. Unters. Nahrungsmittel 19. 154—58. 1/2. 1910. [22/12. 1909.] Mülheim a. d. Ruhr. Chem. Unters.-Anst.) RÜHLE.

**R. R. Tatlock und R. T. Thomson**, *Die Analyse und Zusammensetzung von Kaffee, Zichorie und von Kaffee- und Zichorieessenzen*. Wichtig für die Beurteilung sind: Gehalt an Kaffein, Wasserextrakt, Asche l. in W. u. Asche unl. in W. nach Abzug von Sand, Gesamtasche abzüglich Sand, Öl, Tannin, D. des 10%ig. Extraktes, Cu-Reduktionsvermögen als Dextrose berechnet, Feuchtigkeit. Die *Best. des Kaffeingehaltes* geschieht wie folgt: 6 g Kaffee werden mit 600 cem W. 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, nach dem Abkühlen filtriert u. 500 cem Filtrat auf etwa 40 cem eingedampft; nach dem Abkühlen werden 10 cem NaOH oder NH<sub>3</sub> zugefügt u. im Scheidetrichter nacheinander mit 40, 30 u. 10 cem Chlf. ausgeschüttelt. Der Chlf.-Auszug wird dann mit 10 cem n. NaOH u. darauf mit 10 cem W. ausgeschüttelt, das Chlf. abgedampft u. das Kaffein bei 100° getrocknet und gewogen. Zur *Best. des Wasserextraktes* werden 1 g Kaffee mit 400 cem W. am Rückflußkühler eine Stde. gekocht, das Unl. auf gewogenem Filter gesammelt, getrocknet u. gewogen. Der Wasserextrakt gibt die zuverlässigsten Anhaltspunkte für die Beurteilung; es kann angenommen werden, daß er für Kaffee 30%, für Zichorie 75% beträgt, beides auf bei 100° getrocknete Substanz bezogen. Der Kaffeingehalt beträgt nach den Erfahrungen der Vf. 1,19—1,46%. Im rohen Kaffee ist Tannin enthalten; durch den Röstprozeß wird es zerstört. Zur Beurteilung von Kaffee- u. Zichorienessenzen ist unerlässlich die Best. des Kaffeins und der Asche; die Best. der Kohlenhydrate kann in gewissen Fällen von Nutzen sein. Die durchschnittliche Zus. des Wasserextraktes von Kaffee, Zichorie u. Caramel, getrocknet bei 100°, ist:

	Kaffeeextrakt	Zichorienextrakt	Caramel
Organische Stoffe . . . . .	87%	95%	97%
Kaffein . . . . .	4%	—	—
Dextrose . . . . .	2%	35%	50%
Gesamtasche . . . . .	13%	5%	3%
Asche, l. in W. . . . .	12%	4%	2,5%
D. des 10%ig. Extraktes . . . . .	1,0441	1,0395	1,0385

Die Unters. von aus Kaffee gewonnenem Öle ergab, daß die Konstanten für Öl aus rohem u. gebranntem Kaffee nahezu die gleichen waren, nämlich: Jodzahl 99,00, Verseifungswert %: 17,95, unverseifbare Substanz 5,26 (roher Kaffee) bzgl. 5,51 (gerösteter Kaffee), D. bei 15° 0,9354. Die Jodzahl der unverseifbaren Substanz wurde zu 171,7 gefunden, was auf Vorliegen eines schweren Harzöles hinzuweisen scheint. (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 138—40. 15/2. 1910. [23/11. 1909.\*]) RÜHLE.

**A. Reinsch**, *Bericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona für das Jahr 1909*. Es konnte eine Abnahme des Wassergehaltes in *Margarine* gegen früher (Sep. v. Vf.; C. 1909. I. 1106) festgestellt werden; dieser betrug nur bei 1 Probe von den 66 untersuchten Proben mehr als 16% (nämlich 17,6%) gegen 19%

der Proben in 1908 u. 25% der Proben in 1907. 21 der Proben enthielten Cocosfett. Derartige Margarine kann die gleiche Refraktion u. VZ. wie reine Butter haben, so daß die Prüfung auf Sesamöl unter Umständen das einzige Mittel zu ihrer Erkennung ist, sofern die Menge der vorliegenden Probe zur Best. der REICHERT-MEISZLSchen Zahl nicht ausreichen sollte, z. B. bei Unters. von „Butterbröten“ auf Margarine. Selbstgepreßter Johannisbeersaft (Succus aus schwarzen Beeren) enthielt Extrakt: 5,82%, Asche: 0,55%, Alkalität: 5,50 ccm. Der im Verhältnis 7:13 eingekochte Sirup ergab Asche: 0,25%, Alkalität: 2,20 ccm. Eine stark positive FIEBESche Rk., kennlich an der bleibenden kirschroten Färbung, läßt mit einer an Gewißheit grenzenden Wahrscheinlichkeit auf eine Verfälschung von Honig mit Invertzucker schließen. Der Fettgehalt von Kakao schwankte zwischen 11,86 u. 33,58%. 12 der 30 untersuchten Proben enthielten weniger als 20% Fett. Der Wassergehalt schwankte zwischen 3,42 und 8,35%, der Säuregrad des Fettes zwischen 4,5 und 18,4; in einem Falle betrug er 66,9, ohne daß das Kakaopulver anormalen Geschmack zeigte. Wandausblühungen (Salpeterschlag), 4 Proben, bestand aus Soda mit 26,8, bzgl. 29,2%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  u. 1,14, bzgl. 1,13%  $\text{NaCl}$  (berechnet auf wasserfreie M.), die dritte Probe bestand aus fast chemisch reinem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und die vierte aus einer dichten M. eines weißen Schimmelpilzes. Wegen aller Einzelheiten vgl. Original! (Sep. v. Vf. 1—49) RÜHLE.

**A. Frank-Kamenetzky**, *Die Betriebskontrolle der Spiritusfabrikation mit dem Saccharometer und Eintauchrefraktometer*. Wie früher (Chem.-Ztg. 31. 791; C. 1907. II. 1022) bereits gezeigt, läßt sich aus D. (Saccharometeranzeige) u. Lichtbrechungsvermögen einer gährenden oder reifen Maische deren Alkohol- u. Extraktgehalt mit großer Genauigkeit innerhalb weniger Minuten ermitteln. Um dies für Kartoffelmaischen (Hochdruckverf.) ausgearbeitete Verf. auch auf andere Maischen (aus Mais, Roggen, Gerste etc.) zu übertragen, war es nötig, das Lichtbrechungsvermögen von Maischen aus verschiedensten Materialien zu bestimmen, wobei auch die bei Herst. der Maische gehandhabte Arbeitsweise zu berücksichtigen war. Es ergab sich dabei, daß nicht jede Getreideart eine eigene Tabelle verlangt, daß vielmehr die Aufstellung von 3 Gruppen genügt, von denen die eine Kartoffelmaischen, die andere Maismaischen und die dritte gemischte Kartoffelmalsmaischen (sämtlich nach dem Hochdruckverf. gewonnen) betrifft; außerdem können in Gruppe 3 noch ohne Bedenken Maischen aus Roggen, Darrmalz, Grünmalz, Buchweizen, Gerste (Preßhefefabrikation) und Mais (durch mehrstündiges Kochen des geschroteten Maises oder Dämpfen des ganzen Maises bei niederem Drucke gewonnen) aufgenommen werden. Zunächst gibt Vf. die diesen 3 Gruppen entsprechenden Extrakttabellen, die gestatten, den %-Gehalt ( $^{\circ}$ BALLING) wss. Lsgg. von Maischextrakten mittels der mit dem ZEISSschen Eintauchrefraktometer bei 17,5 $^{\circ}$  gewonnenen Werte zu entnehmen. Mittels dieser 3 Extrakttabellen u. der Alkoholtabelle von WAGNER („Tabellen zum Eintauchrefraktometer“, Sondershausen 1907, S. 42) wurden dann Tabellen berechnet zur gleichzeitigen Alkohol-, sowie Extraktbest. in Maischen dieser 3 Gruppen. Sämtliche Tabellen werden angegeben und ihre Benutzung erläutert. Das Verf. besteht nun einfach darin, daß im völlig klaren Filtrate der zu untersuchenden Maische die Saccharometeranzeige und Refraktion, beide bei 17,5 $^{\circ}$ , ermittelt und die gesuchten Werte für die jeweiligen Alkohol- und Extraktmengen aus den Tabellen entnommen werden; für Kartoffelmalsmaischen lassen sich die Ergebnisse außerdem auf einen vom Vf. konstruierten Rechenschieber (l. c.) ohne weiteres ablesen.

Weiterhin wird gezeigt, daß umgekehrt die Refraktion der alkoholfreien „Maische“ (des Extraktrestes) ganz sichere Schlüsse auf die Rohmaterialien, aus denen die Maische hergestellt ist, zuläßt. Zu dem Zwecke ist ein bestimmtes Volumen einer

zu untersuchenden Maische zur Verjagung des A. zu verdampfen und auf das ursprüngliche Volumen wieder aufzufüllen. Das verwendete Rohmaterial ergibt sich dann aus dem Vergleiche der Saccharometeranzeige u. Refraktion der alkoholfreien „Maische“ mit den Zahlen der 3 Extrakttabellen. Ferner ist der Extrakt einer vergorenen, reifen Maische anders zusammengesetzt als der einer noch in Gärung befindlichen Maische; dasselbe gilt von einer Maische, bei deren Herst. ein fehlerhafter Dämpf- oder Maischvorgang stattgefunden hat. Auch in diesen Fällen läßt sich das Lichtbrechungsvermögen mit Vorteil zur qualitativen Unters. der Extraktreste von Maischen verwerten. Endlich ist dieses aräometrisch-refraktometrische Verf. auch zur *Unters. des Rohsprits* geeignet; es wird dazu die D. und Refraktion des zu untersuchenden Rohsprits bestimmt, mittels ersterer aus der Alkoholtabelle nach WINDISCH der entsprechende Alkoholwert in Raum-% entnommen und dann der letzteren entsprechende Refraktometergrad aus der Alkoholtabelle nach WAGNER (l. c.) aufgesucht; der Grad der Verunreinigung ergibt sich aus dem Vergleiche beider Refraktometerwerte; je größer der Unterschied, um so größer die Verunreinigung. (Vgl. Vf. Chem.-Ztg. **32**. 157; C. **1908**. I. 1332.) (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 293—301. 18/2. 1910. [20/12. 1909.] Wilna [Rußland.]) RÜHLE.

C. von der Heide und F. Jakob, *Über den Nachweis der Benzoesäure, Zimtsäure und Salicylsäure im Weine*. I. Nachweis der Benzoesäure. Es werden mindestens 50 cem Wein schwach alkal. gemacht, auf 10 cem eingedampft u. nach dem Ansäuern mit 5—10 cem 20%ig.  $H_2SO_4$  mit 20—40 cem Ä. ausgeschüttelt. Der äth. Lsg. wird die Benzoesäure mit verd. Lauge, meist genügen 1—5 cem  $\frac{1}{3}$ -n.-Lauge, entzogen; die erhaltene alkal. Lsg. wird erwärmt u. fremde Bestandteile mit 5%ig.  $KMnO_4$ -Lsg. zerstört. Essigsäure und andere Fettsäuren, sowie Bernsteinsäure werden nicht zerstört, Zimtsäure wird in Benzoesäure übergeführt, Salicylsäure wird zerstört. Nach Zersetzung des  $KMnO_4$  mittels  $SO_2$  wird angesäuert und die Benzoesäure mit Ä. ausgezogen. Zum Nachweis wird in erster Linie das abgeänderte MOHLERSche Verfahren (Ztschr. f. anal. Ch. **36**. 202) empfohlen (vgl. Original). In naturreinen Traubenweinen konnte nie Benzoesäure nach MOHLER nachgewiesen werden. — II. Nachweis der Zimtsäure. Zum Nachweis wird die Benzaldehydprobe empfohlen. Es werden 50—100 cem Wein wie unter I. angegeben behandelt. Die erhaltene schwach alkal. Lsg. gibt bei Zusatz von 1 cem 1%ig.  $KMnO_4$ -Lsg. bei Ggw. von Zimtsäure schnell deutlichen Geruch nach Benzaldehyd; es läßt sich danach noch 1 mg in 100 cem Wein sicher nachweisen. Der Befund kann durch weiteres Oxydieren in der Wärme (Überführung in Benzoesäure) u. Prüfung mit der abgeänderten MOHLERSchen Rk. bestätigt werden. — III. Nachweis der Salicylsäure. Es werden 50 cem Wein (nicht mehr!) mit 10 cem 20%ig.  $H_2SO_4$  und 30 cem Chlf. versetzt und vorsichtig durcheinander geschwenkt. Mittels einiger cem A. ist die fast stets entstehende Emulsion zu beseitigen. Nach wiederholtem Waschen des Chlf. mit wenig W. werden 2—3 cem W. und einige Tropfen 0,05%ig. Ferrichloridlsg. zugefügt und kräftig geschüttelt. Ggw. von Salicylsäure gibt Violettfärbung der wss. Schicht. Gerbstoffgehalt des Weines verursacht bei dieser Ausführungsart der Rk. keine Störung. — IV. Erkennung der drei Säuren nebeneinander. In einer Probe wird Salicylsäure mit Chlf. ausgeschüttelt (s. III.); eine zweite, alkal. gemachte Probe wird nach II. behandelt. Für den Fall, daß hiernach Zimtsäure nachgewiesen werden sollte, kann auf Benzoesäure mittels der Rk. von JONESCU (Journ. Pharm. et Chim. [6] **29**. 523; C. **1909**. II. 312) wie folgt geprüft werden: 50 cem Wein werden alkal. gemacht, entgeistet u. der Rückstand nach dem Ansäuern mit  $H_2SO_4$  im Wasserdampfstrom destilliert. Das neutralisierte Destillat wird eingedampft, angesäuert u. mit Ä. ausgezogen, der Auszug wird gewaschen, unter Zugabe von

0,5 cem W. verdunstet u. der wss. Rückstand nach JONESCU (l. c.) geprüf. Tritt keine Violettfärbung ein, so ist jedoch die Abwesenheit von Benzoessäure nicht sicher erwiesen.

V. Die Gärungshemmung durch Benzoessäure, Salicylsäure u. Zimtsäure im Most. Es sollte festgestellt werden, welche Mengen der drei SS. unter sonst gleichen Umständen die alkoh. Gärung im Moste unterdrücken können, insbesondere wie sich wechselnde Mengen der SS. im Moste gegen geringe u. große Hefeausaat verhalten. Es ergab sich, daß je nach den Umständen verschieden große Mengen der SS. die Gärung endgültig aufheben; es ist zu vermuten, daß zum Stummachen frischer Moste nicht stets diejenigen Mengen der SS. genügen werden, die sich dazu als ausreichend in vorher pasteurisierten Mosten erwiesen haben. Zur Aufhebung der Gärung waren folgende Mengen der SS. nötig:

Hefeausaat	Säure	
sehr spärlich . . . . .	0,10—0,20 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	Benzoessäure
„ reichlich . . . . .	0,15—0,25 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	„
„ spärlich . . . . .	0,10—0,15 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	Salicylsäure
„ reichlich . . . . .	0,10—0,25 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	„
„ spärlich . . . . .	0,05—0,10 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	Zimtsäure
„ reichlich . . . . .	0,05—0,15 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	„

Vor Kahmbildung schützen etwa doppelt so große Gaben. Für pasteurisierte Traubenmoste scheint die Salicylsäure hinsichtlich der gärungshemmenden Wrkg. der Benzoessäure um ein geringes überlegen zu sein. Bei Abbruch der Verss. konnte in allen Fällen die zugesetzte S. qualitativ nachgewiesen werden; die Schärfe der empfohlenen Rkk. genügt somit zum Nachweis der SS., selbst wenn die Weine nachträglich stark verschnitten worden sein sollten. Auf die ausführliche Besprechung der Literatur und ihre kritische Würdigung, sowie alle Einzelheiten sei verwiesen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 19. 137—53. 1/2. 1910. [23/12. 1909.] Geisenheim. Önochem. Vers.-Stat.) RÜHLE.

J. Mindes, *Nachweis von Traubenzucker im Harn mit Merckschen Tabletten.* Vf. empfiehlt die MERCKschen Tabletten. Sie bestehen aus Kupfertabletten und Alkalitabletten u. eignen sich sowohl für die qualitative wie für die quantitative Best. des Zuckers im Harn. Die Lsg. von je 1 Kupfer- und Alkalitablette entspricht 0,01 g Traubenzucker. Durch passende Wahl der Harnmenge u. Zahl der Tabletten kann man leicht den Punkt treffen, wo der gesamte Zucker oxydiert, u. nur ein ganz geringer Überschuß von Cu-Lsg. vorhanden ist. (Pharm. Post 43. 69—70. 28/1.) HEIDUSCHKA.

E. Graf v. Schoenborn, *Über den Nachweis von Trypsinogen und Trypsin im Harn.* Wirksames Trypsin kommt im normalen Hundeharn nur sehr selten vor u. dann nur in sehr geringen Mengen. Trypsinogen ist im Hundeharn häufig enthalten und kann durch Kinase in aktives eiweißverdauendes Trypsin umgewandelt werden. Dieses Trypsinogen ist bei Fleischkost regelmäßig in relativ großen Quantitäten, bei gemischter Nahrung oft nur in sehr geringen Mengen vorhanden. Im Harn des hungernden Tieres erreicht es oft etwa dieselbe Höhe. Der Harn hungernder Tiere enthält bei länger dauerndem Hunger in den späteren Tagen neben Trypsinogen aktives Trypsin in mäßiger Menge. Nach Zusatz von Kinase war die tryptische Wrkg. dieser Harnen weiter bedeutend erhöht. Außerdem fand sich in den Hungerharnen häufig, doch nicht regelmäßig, eine Substanz, die durch Kochen nicht unwirksam wurde, und die imstande war, aktives Trypsin in seiner Wrkg. bedeutend zu steigern. In mehreren menschlichen pathologischen Harnen

konnte eine starke antitryptische Wrkg. nachgewiesen werden. (Ztschr. f. Biologie 53. 386—428. 10/2. München. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

**E. M. Houghton**, *Ein Vorschlag zur Festsetzung internationaler Normen bei der physiologischen Prüfung der Herztonika aus der Digitalisreihe*. Da nach den Darlegungen des Vf. eine chemische Dosierung der Herztonika der Digitalisreihe nicht möglich ist, empfiehlt Vf. die Ernennung eines internationalen Komitees, um die beste Methode der physiologischen Auswertung u. eine internationale Standard „Herztonikumeinheit“ vorzuschlagen, um den physiologischen Wert dieser Arzneimittelgruppe auszudrücken. Vf. beschreibt eine Methode, welche als mögliche Lsg. des Problems in Betracht zu ziehen wäre. Die Methode beruht auf Feststellung der kleinsten letalen Dosis eines Extrakts des zu untersuchenden Präparats für Frösche. Als „Herztonikumeinheit“ wird das Reziproke der kleinsten letalen Dosis pro g Frosch vorgeschlagen. (Pharm. Post 42. 1069—71. 21/12. 1083—85. 24/12. [31/5.\*] 1909. Detroit. Lab. v. PARKE, DAVIS & Co. Mich. V. S.) GUGGENHEIM.

**W. Koch**, *Methoden zur quantitativen chemischen Analyse tierischer Gewebe*. I. *Allgemeine Prinzipien*. Die quantitative Verfolgung der im lebenden Gewebe vor sich gehenden Rkk. wird dadurch erschwert, daß teils nur ungenaue Methoden existieren, teils die genauen chemischen Methoden bei ihrer Übertragung auf physiologische Verhältnisse nur Annäherungswerte geben (z. B. die Best. des Proteins als Gesamt-N). Eine weitere Schwierigkeit besteht in der Vielseitigkeit der in der Zelle gleichzeitig, wenn auch an verschiedenen Stellen auftretenden Rkk.

Nach Ansicht des Vfs. gehen die Rkk. der Zelle in einem wss. Medium vor sich, das außer anorganischen Salzen eine Anzahl einfacher organischer Körper enthält. In diesem Medium werden durch kolloidale Substanzen semipermeable Wände gebildet, welche die einzelnen Rkk. voneinander scheiden.

Eine Hauptschwierigkeit für das Studium dieser Rkk. besteht darin, daß die in Frage kommenden Substanzen keine chemischen Individuen sind. Durch eine Anzahl von Methoden zur Best. der einzelnen Klassen, wie Lipoid, Extraktstoffe etc., welche die Hauptnährstoffe der Zelle bilden, wird jedoch die Untersuchung des Zellstoffwechsels ermöglicht. Die Verfolgung der einzelnen Rkk. durch Best. der Endprodd. wie Harnstoff, Sulfate, CO<sub>2</sub>, gibt unsichere Resultate, da diese Körper meist rasch aus dem Zellverbande entfernt werden.

Der einfachste Weg besteht im Studium der Veränderungen der einzelnen Elemente, N, P, S. Jedoch ist nicht nur die Gesamtmenge eines Elementes, sondern auch seine Verteilung auf die verschiedenen Körperklassen wesentlich. So erlaubt die Unters. der Verteilung des N auf Proteine und Extraktivstoffe Schlüsse auf den Proteinstoffwechsel, die der Verteilung des P auf den Stoffwechsel der Nucleine u. Lecithine. Die Bindung des S, der im Gegensatz zu den beiden vorigen Elementen in verschiedenen Oxydationsstufen vorkommt, bildet einen Maßstab für Oxydationsrkk. des Gewebes.

Um sichere Resultate zu bekommen, muß man das Gewebe in verschiedenen physiologischen Zuständen, im Wachstum, unter pathologischen Umständen und während des Hungerzustandes untersuchen. Am geeignetsten ist der Zustand des Wachstums, in dem das Gewebe für experimentelle Veränderungen am leichtesten empfänglich ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1329—35. Dez. 1909. Univ. of Chicago. HULL physiol. Lab.) ALEXANDER.

**W. Koch** und **S. A. Mann**, *Methoden zur quantitativen chemischen Analyse tierischer Gewebe*. II. *Gewinnung und Erhaltung des Materials* (vgl. vorst. Ref.). Vor der Gewinnung des Materials finden Veränderungen im Gewebe statt, und

zwar Reduktions- und hydrolytische Prozesse infolge des Aufhörens der Oxydations-, bezw. synthetischen Rkk., ferner Sauerwerden des Gewebes durch  $\text{CO}_2$  und Auftreten von Milchsäure. Daher müssen die zuerst angewandten analytischen Methoden solche sein, die die chemische Tätigkeit des Gewebes aufheben. Auf Gleichförmigkeit der Probe ist großer Wert zu legen, deshalb muß man, wenn möglich, anatomisch einheitliches Material benutzen. Verschiedener Gehalt an Blut ändert die Zus. Der Wassergehalt muß bestimmt werden. Zur Gewinnung der Proben benutzt man möglichst viel Material und läßt es 2—3-mal durch die Fleischhackmaschine gehen. Die Menge einer Probe richtet sich nach dem Gehalt des zu bestimmenden Elementes. Zur Konservierung des Materials darf man keine Substanzen benutzen, die die Löslichkeit ändern oder die Analysen stören, wie Formaldehyd oder Salze von Schwermetallen. Die Hauptkonservierungsmethoden sind: Aufbewahrung in A., Trocknen im heißen Luftstrom, Trocknen durch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{CaSO}_4$ . Es werden die Vor- und Nachteile der einzelnen Konservierungsmethoden besprochen. Die beste ist die Konservierung in A. Man bringt 30—100 g feingemahlener feuchter Substanz in eine Glasflasche mit so viel A., daß zum Schlusse eine 85%ig. Lsg. entsteht, und erwärmt am nächsten Tage auf 75°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1335—41. Dez. 1909. HULL. Physiol. Lab. Univ. of Chicago und Pathol. Lab. of the London County Asylums.)

ALEXANDER.

**W. Koch und Emma P. Carr**, *Methoden zur quantitativen chemischen Analyse tierischer Gewebe. III. Bestimmung der primären Bestandteile* (vgl. vorst. Ref.). Die 6 Gruppen primärer Bestandteile tierischer Substanzen, Lipide, Extraktstoffe, Asche, Proteine, Fett, Glykogen, werden durch aufeinanderfolgende Extraktion mit A. u. W. in 4 Fraktionen eingeteilt: 1. Fraktion (l. in A., unl. in W.): Phosphatide, Cerebrine, Cholesterin, S-Verbb., Fett; 2. Fraktion (l. in A., l. in W.) u. 3. Fraktion (unl. in A., l. in W.): Extraktstoffe, anorganische Bestandteile; 4. Fraktion (unl. in A., unl. in W.): Proteine, Nucleoproteide.

Zur Extraktion mit A. benutzen Vf. den nebenstehend abgebildeten App. (s. Fig. 40), der von GALLENKAMP & Co., London, geliefert wird. Die Wirkungsweise geht aus der Abbildung hervor. Man extrahiert einmal mit 95%ig. A., dann mit Ä., nach dem Befeuchten mit h. W. nochmals mit A. Der Rückstand, der außer den Proteinen nur wenige % Asche enthält, wird an 8 aufeinanderfolgenden Tagen mit h. W. extrahiert. Dabei muß man zum Schutz vor Zers. durch Bakterien Chlf. zusetzen. Die wss. Lsg. wird eingedampft, der Rückstand mit W. aufgenommen und wieder verdampft. — Die vereinigten alkoh. Lsgg. werden eingedampft, zuletzt im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz. Den Rückstand schüttelt man mit einer mit Chlf. gesättigten HCl-Lsg. und läßt einige Tage stehen, bis das Filtrat klar abläuft. Die wss. Lsg. wird eingedampft und der Rückstand verascht.



Fig. 40.

Bestimmung der einzelnen Gruppen. Die Methoden zur *Best. von Cholesterin* (RITTER, Ztschr. f. physiol. Ch. 34. 456; C. 1901. II. 1097; ROSENHEIM, Journ. of Physiol. 34. 105; C. 1906. I. 1275) geben keine sicheren Werte. —

*Cerebrin* wird nach KOCH u. MANN (Arch. of Neurol. and Psychiatric 4. 31) bestimmt, die *Phosphatide* nach KOCH u. WOODS (Journ. of Biol. Chem. 1. 203; C. 1906. I. 875). — Die Methode von GRINDLEY (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 1086; C. 1904. II. 1335) zur *Best. von Extraktstoffen und Asche* ist nicht anwendbar,

wenn viel Lipide vorhanden sind. Die Werte für anorganische Bestandteile, die durch Veraschung von Fraktion 2 und 3 erhalten sind, müssen durch Best. des Aschengehaltes der Proteine korrigiert werden. — Die *Fettbest.* von KUMAGAWA und SUTO (Biochem. Ztschr. 8. 212; C. 1908. I. 1494) gibt ungenaue Werte, da Lecithin nur teilweise verseift wird. Vf. ermitteln den Fettgehalt, indem sie von der gesamten Lipoidmenge den Wert der Phosphatide abziehen. Diese Methode gibt etwas zu hohe Werte. — Die *Best. von Wasser* wird bei 40—42° (unterhalb der Koagulationstemp. der Kolloide) im Vakuum vorgenommen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1341—55. Dez. 1909. Univ. of Chicago. HULL. Physiol. Lab.)

ALEXANDER.

V. Watteyne und S. Stassart, *Die Methoden zur Beständigkeitsprüfung von Explosivstoffen in den verschiedenen Staaten.* Zusammenstellung der in Großbritannien, Frankreich und den Niederlanden angewandten Prüfungsmethoden für Explosivstoffe. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 5. 21—25. 15/1. 72 bis 74. 15/2.)

HÖHN.

## Technische Chemie.

F. Brandenburg, *Beitrag zum Reinigen der Industriegase von Flugstaub und Metalldämpfen.* Beschreibung eines vom Vf. konstruierten Zentrifugalgaswaschers (Abbildung im Original), der sich auch dazu eignet, Gase mit Flüssigkeiten in Rk. zu bringen. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 2490—92. 17/12. [13/11.] 1909. Lendersdorf.)

HÖHN.

Hermann Rabe, *Studien über die Steigerung der Leistungsfähigkeit der Schwefelsäurekammern.* Der Vf. verstärkt die Doppelspiralbewegung der Gase in der Bleikammer nach ABRAHAM, die von LUNGE u. a. angenommen wird, in ihrer Wirksamkeit durch Einführung von zerstäubten Fl. (zerstäubte Säure) mit oder ohne Zuhilfenahme von Gas (Streudüsen). Ausführlicheres darüber vgl. im Original. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 8—12. 7/1. 1910. [7/12. 1909.])

BLOCH.

Angelo Coppadoro, *Studium über die Ausnutzung des elektrolytischen Chlors behufs gleichzeitiger Darstellung von Salzsäure und Schwefelsäure.* Vf. bespricht die verschiedenen bisher gemachten Vorschläge zur Verwertung des elektrolytisch gewonnenen Chlors. Der Kritik stand hält das Verf. des *Konsortiums für elektrochemische Industrie* (DRP. 157043 u. 157044; C. 1905. I. 131. 132), das Vf. einer näheren Betrachtung unterzieht. Zunächst wurde die *Löslichkeit von HCl-Gas in Gemischen von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und W.* in allen Verhältnissen bei 17, 40 und 70° bestimmt, ferner wurde die D. der betreffenden Lsgg. ermittelt. Natürlich nimmt die Löslichkeit der HCl in den an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konzentrierteren Lsgg. ab, da es sich ja um zwei Substanzen mit einem gemeinsamen H-Ion handelt; diese Abnahme läßt sich jedoch nicht nach den Formeln von NERNST (Ztschr. f. physik. Ch. 4. 380; C. 89. II. 782. 898) und NOYES (Ztschr. f. physik. Ch. 6. 241; C. 90. II. 866), wohl aber nach BODLÄNDER (Ztschr. f. physik. Ch. 7. 308. 353; C. 91. I. 776; vgl. auch R. PICRET, C. r. d. l'Acad. des sciences 119. 642; C. 94. II. 961) unter Berücksichtigung, daß die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit W. Hydrate bildet, berechnen. Theoretische und praktische Unterr., bezüglich deren auf das Original verwiesen sei, führen Vf. zu dem Schluß, daß sich das Verf. zur gleichzeitigen Gewinnung von HCl u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aus elektrolytischem Chlor eignet, u. daß es am besten unter Anwendung des Gegenstromprinzips durchgeführt wird, indem man unten in den Reaktionsturm das gasförmige Gemisch von Chlor und Schwefelsäureanhydrid mit etwas überschüssigem Chlor einführt und von oben einen Regen von konz. HCl fallen läßt. Man erhält

so eine genügende Konzentration der beiden SS.; man extrahiert aus dem Turm unten die  $H_2SO_4$ , fast völlig frei von HCl, während diese, fast frei von  $H_2SO_4$ , oben im gasförmigen Zustande gewonnen und dann in den geeigneten App. absorbiert wird. (Gazz. chim. ital. 39. II. 616—42. 14/1. 1910. [Juni 1908.] Elektrochem. Lab. des Kgl. Polytechnikums zu Mailand und des Kgl. Techn. Inst. in Ravenna.)  
ROTIR-Cöthen.

**Harold Holcroft**, *Über die Emaillierung von Gußeisen für industrielle Zwecke.* Nach einem kurzen geschichtlichen Überblick über die Entw. der Emaillertechnik verbreitet sich Vf. über die Zwecke, die mit dem Emaillieren verfolgt werden, über die Gegenstände, die hauptsächlich emailliert werden, über die verschiedenen Schwierigkeiten, die sich einer zweckentsprechenden Ausführung entgegenstellen, und die nicht zum wenigsten in den verschiedenen physikalischen Eigenschaften des Gußeisens einerseits und der Emaillemasse andererseits begründet sind, sowie endlich über die Prüfung emaillierter Gefäße auf Brauchbarkeit und Haltbarkeit. Weitere Ausführungen über Herst. und Arten der Emaillemasse und über die Emaillertechnik schließen sich an. (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 121—25. 15/2. 1910. [9/12.\* 1909].)  
RÜHLE.

**H. Stremme**, *Feldspatresttöne und Allophantone.* Vf. kommt zu folgendem Schluß: Wo Feldspate, Glimmer und feldspatverwandte Mineralien (Leucit, Nephelin etc.) durch  $CO_2$ -haltiges W. (für andere Agenzien fehlt mindestens der sichere Beweis, für Humussäuren [Ztschr. f. prakt. Geologie 17. 353; C. 1909. II. 1274] sogar der Existenznachweis), also auch bei der Verwitterung, zers. werden, da bildet sich als Endprod. dieser Zers. unter Wassereintritt der reine Feldspatrest,  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ , der eine in  $CO_2$  beständige Verb. von  $Al_2O_3$  u.  $SiO_2$  darstellt, aber von  $H_2SO_4$ , HCl, HF, Ätzalkali, Alkalicarbonat zers. wird. Die Zers. durch HCl erfolgt nur langsam. Alle die Zwischenprodd. zwischen Feldspat und dem reinen Feldspatrest, dessen krystallinische Modifikation Kaolinit heißt, können als *Feldspatresttöne* zusammengefaßt werden, um einen die Genese festhaltenden Ausdruck zu haben. Die nachweislich ohne Druck mögliche Sericitbildung ist auch ein Zwischenstadium bei der reinen Feldspatrestbildung. — Von den Feldspatresttönen sind die *Allophantone* scharf zu trennen, von denen Vf. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 622; C. 1908. II. 2032) gezeigt hat, daß sie den durch Fällung von  $SiO_2$ - u.  $Al_2O_3$ -Lsgg. zu erhaltenden Kolloiden mit adsorbierten Salzen entsprechen, welche sich überall bilden, wo gel.  $Al_2O_3$  mit gel.  $SiO_2$  in nicht zu saurem und nicht zu basischem Medium zusammentreffen. Unter den künstlich hergestellten zeigen nach GANS die aus alkal. Lsg. gefallenen Tonerdekiezelsäurekolloide einen starken und schnellen Basenaustausch gegen Chlorammoniumlsg. wie manche Zeolithe. Da auch der Ackerboden die gleiche Eigenschaft zeigt, steht nichts im Wege, die Allophantone für die eigentlichen Bodenzeolithe zu erklären u. in ihnen den kolloiden Zustand der Zeolithe, mit denen sie die leichte Zersetzbarkeit durch SS. (auch  $CO_2$ ) teilen, zu sehen. Von den Feldspatresttönen unterscheiden sich die Allophantone scharf durch ihre Entstehung, sie bilden sich nicht direkt aus den Feldspaten, sondern erst nach Zertrümmerung des Kaolinitmoleküls durch starke SS. oder Basen und gemeinsame Ausfällung der  $SiO_2$  und  $Al_2O_3$ . (Sprechsaal 43. 89—92. 17/2. Berlin.)  
ETZOLD.

**Walter Rosenhain** und **J. C. W. Humfrey**, *Die krystallinische Struktur des Eisens bei hohen Temperaturen.* (Vgl. EWING und ROSENHAIN, Phil. Trans. Roy. Soc. of London 193. 353; C. 1901. I. 361; Proc. Royal Soc. London 67. 112; C. 1902. I. 1250; ROSENHAIN, Journ. Iron and Steel Inst. 1904. I.; 1906. II.; EWING u. HUMFREY, Phil. Trans. Roy. Soc. of London, A. [1903.] 200; ferner OSMOND u.

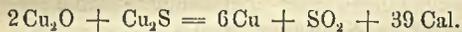
CARTEAUD, Journ. Iron and Steel Inst. 1906. III.) Vf. erhitzten im Vakuum einen Eisenstreifen (0,029% C, 0,118% Si) durch einen elektrischen Strom mit und ohne Anwendung von Zug u. untersuchten mkr. die durch zurückgebliebene Luftspuren geätzte polierte Oberfläche des Eisenstreifens. Die Verss., welche einen vorläufigen Charakter haben, führten zu folgenden allgemeinen Schlüssen: Das Eisen verhält sich bis 1100° wie ein kristallinisches Aggregat u. existiert in drei verschiedenen Modifikationen, welche sehr verschiedene mechanische Eigenschaften besitzen und mit den durch Abkühlungskurven angezeigten  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Formen von OSMOND u. ROBERTS-AUSTEN identisch sind.  $\beta$ -Eisen ist härter u. fester als  $\alpha$ -Eisen; die Umwandlung von  $\alpha$ - in  $\beta$ -Eisen ist mit einer Volumenänderung verbunden. Das bei hoher Temp. existierende  $\gamma$ -Eisen besitzt die charakteristische Struktur, welche gewisse Spezialstähle schon bei gewöhnlicher Temp. (vgl. auch BAIKOW, S. 581) zeigen. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 83. 200—9. 7/1. 1910. [10/11. 1909.] Nation. Physic. Lab.) GROSCHUFF.

H. Meissner, Untersuchung von Walzmaterial in den verschiedenen Verarbeitungsstufen. Nach metallographischen Unterss. erleidet Röhreneisen beim Walzprozeß Veränderungen seines inneren Aufbaues. Flußeisen erleidet dabei keine chemische Veränderung. Bei Schweißeisen nimmt der Schlackenengehalt ab. — Ähnliche Ergebnisse erhielt H. Felsler für Bandeseisen. (Stahl u. Eisen 30. 287—90. 16/2. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Lindt, Untersuchungen über das Zinkoxyd im calcinierten Galmei und in gerösteter Blende. Zink ist aus Galmei trotz des mehr oder minder hohen Kieselzink- u. Schwefelgehaltes quantitativer u. leichter auszubringen als aus gerösteter Blende, selbst wenn diese nahezu total geröstet ist und nur wenig Sulfatschwefel enthält. Auch läßt sich der zurückbleibende Anteil von ZnO auf ein Minimum reduzieren, wenn die Ofentemp. genügend hoch gesteigert wird. Der Vf. ging den Ursachen dieser Erscheinungen nach und benutzte dabei zur Trennung des Zinkcarbonats von Kieselzink (u. Schwefelzink) die MUSPRATTSche Lsg. (Lsg. von Ammoniak u. Ammoniumcarbonat). Bestimmt man im rohen Galmei den Gesamtzinkgehalt, dann durch Behandeln mit Zinnsalzsäure den an Zn gebundenen S (Blendengehalt) und durch Behandeln mit der MUSPRATTSchen Lsg. den Gehalt an Zinkcarbonat, so kann man das praktisch ausbringbare Zn berechnen. Wird der Galmei nun calciniert, so ist das durch die MUSPRATTSche Lsg. extrahierbare Zn um etwa 5½% geringer, bei gerösteter Blende noch um viel mehr. Zinkoxyd muß also eine teilweise Veränderung erfahren haben, es muß wohl in eine chemische Verb. eingetreten sein, die schwerer reduzierbar ist, als freies ZnO u. durch die MUSPRATTSche Lsg. nicht angegriffen wird. — Wurden Gemische aus Eisenoxyd u. Zinkoxyd (durch Fällung mit Soda, Mischen u. Erhitzen im Porzellantiegel) auf dem SONNENSCHENSchen Gebläse stark geglüht (Zus. der so vorbereiteten Masse 82,04% ZnO u. 16,4% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), so blieben mit der MUSPRATTSchen Lsg. wieder 8,339% ZnO ungelöst. Mit dem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt entspricht dies einer Verb. Fe<sub>2</sub>ZnO<sub>4</sub> (ähnlich der Verb. von FeO mit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Danach ist im rohen Galmei das Zinkcarbonat frei u. quantitativ lösbar, im calcinierten Galmei ist wenig, in gerösteter Blende ist wegen des großen Fe-Gehalts u. der hohen Rösttemp. viel Zn mit Fe verbunden. Sind stark eisenhaltige geröstete Blenden schlechter als eisenarme zu verarbeiten, so liegt das also nicht daran, daß das Eisen erst in der Muffel Komplikationen hervorruft, sondern schon beim Rösten. Es ist deshalb eine bessere Trennung der einzelnen Bestandteile des rohen Erzes anzustreben, vor allem eine möglichst vollständige Abtrennung des besonders in oberschlesischen Blenden enthaltenen Eisens. (Metallurgie 6. 745—47. 8/12. [August] 1909. Lipine.) BLOCH.

**Lindt**, *Kalkführende Zinkerze und ihre ökonomische Entkalkung*. Die Verhüttung sulfidischer Zinkerze krankt hauptsächlich an dem Übelstand, daß gewisse Basen (bei den oberschlesischen Blenden Blei, Kalk und Magnesia) den oxydierten Schwefel zurückhalten unter B. von Sulfaten, welche auch bei höherer Temp. nicht zerfallen. Der Vf. studierte die Wrkg. des *Herauswaschens von Kalk u. Magnesia* aus oberschlesischen Blenden (die bis zu 5% u. inklusive der Kohlensäure, an die sie gebunden sind, bis zu 9% enthalten) *mittels wss. schwefliger Säure*. Es zeigte sich, daß durch das Behandeln mit S. das Erz um rund 14 $\frac{1}{2}$ % konz. worden ist, 94% des Kalkes u. die gesamte Magnesia ausgewaschen wurden, u. der Zinkgehalt um 3,4% gestiegen war. Der Vergleich der Röstung der rohen u. der ausgelangten Blende fiel sehr zugunsten der letzteren aus, der Zn-Gehalt war um mehr als 6% höher als der des direkt gerösteten Erzes, das ausgelangte u. geröstete Erz hatte nur 1% Sulfatschwefel, das rohe geröstete aber 3,68%. Durch das Auslaugen tritt auch eine sehr erhebliche Zerkleinerung der Erzstückchen und dabei eine bessere Aufbereitung, eine Anreicherung, ein. — Alle diese Momente lassen die Auslaugung kalkhaltiger Blenden vor der Röstung als erstrebenswertes Ziel erscheinen. (Metallurgie 6. 747—49. 8/12. [Mai] 1909. Lipine.) BLOCH.

**W. Wanjukow**, *Über den Verbrennungsprozeß der Verunreinigungen bei der Kupferraffination im Flammenofen*. Aus der Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit, die in Kürze nicht referiert werden kann, sei folgendes herausgehoben: Die Analysen des Mansfeldischen Kupfers beim Raffinieren auf der Seigerhütte (Cu, Ag, Pb, As, Sb, Ni, Fe, O, S; vgl. HAMPE, Beiträge zur Chemie des Kupfers, S. 254 und 255) geben keine Vorstellung von der Verbrennung der Beimengungen. Nach dem ZIERVOGELschen Verf. aus den Rückständen nach der Entsilberung gewonnen, ist das Cu schwefelarm und sein Gehalt an Fe ist sehr gering (0,0046%). Die Temp. des Bades vor dem Braten sinkt, steigt jedoch während des Bratens; das ist eine Bestätigung dafür, daß um diese Zeit die Rk.:



vor sich geht. Das zweite Raffinieren hat lediglich die Entfernung des As u. Sb zum Zweck, As verbrennt während der ersten Raffination nur in geringem Grade. Der S befindet sich im Cu während des Raffinierens bis zum Schlusse des Oxydationsprozesses in zwei Verbindungsformen, als  $\text{Cu}_2\text{S}$  und als  $\text{SO}_2$ ; vom Beginn des Dichtpolens ab wird  $\text{SO}_2$  im Cu nicht mehr beobachtet. Auf Grund des Obigen, und zieht man weiter in Betracht, daß  $\text{Cu}_2\text{S}$  beim Erhitzen bis zur Rotglut im H-Strom nicht zers. werden kann, so dürfte die Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 52, Heft 42 (JANDA, vgl. C. 1904. II. 1756), vorgeschlagene Methode zur *Best. des Schwefels* als unrichtig anzusehen sein. Der Vf. hat auch den Zusammenhang zwischen den Gasanalysen und dem Gang des Raffinierprozesses festgestellt; man kann auf Grund der Gasanalysen den Gang des Prozesses beurteilen. Auch das Studium der Mikrostrukturen gibt ein deutliches Bild zum Verständnis des Prozesses. (Metallurgie 6. 749—59. 8/12. 792—801. 22/12. 1909. Tomsk.) BLOCH.

**Ch. M. Van Deventer** und **H. J. Van Lummel**, *Über eine Korrektur für die Bestimmung der galvanischen Veredlung*. In früheren Unters. über galvanische Veredlung von Metallen (Chemisch Weekblad 5. 349; C. 1908. II. 377) ist nicht berücksichtigt worden, daß sich beim Vers. die mechanische Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche ändern kann. Der Wert der hierdurch nötigen Korrektur wird für die Selbstveredlung sowohl als auch für die Veredlung in bezug auf ein anderes Element in manchen wichtigen Fällen bestimmt und gezeigt, daß auch bei Anbringung jener Korrektur folgende Veredlungen stattfinden: Selbstveredlung

bei amalgamiertem Zink, Cadmium, Blei, Zinn, Nickel entschieden, bei amalgamiertem Kupfer schwach, bei amalgamiertem Silber nicht zu beobachten. Veredlung von Zink in bezug auf Cadmium, Zinn auf Blei, Zink auf Zinn, Cadmium auf Zinn, Blei auf Nickel entschieden. Die Veredlung von Magnesium in bezug auf Zink u. Cadmium kann auch ohne Best. der Korrektur angenommen werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 71. 117—27. 18/1. 1910. [25/9. 1909.] s'Gravenhage. Weltevreden.)

LEIMBACH.

H. Pellet, Über die Kontrolle der Diffusion per Schicht, Tag, Monat und Kampagne. Erläuterungen zu den Kontrollvorschriften (S. 582). (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 27. 681—85. Januar.)

FRANZ.

L. Naudet, Die unbekanntten Verluste bei der Diffusion und die Übereinstimmungstabellen. Vf. widerspricht der Behauptung PELLET'S (S. 582), daß bei der Diffusion keine unbekanntten Verluste auftreten. Wenn die Übereinstimmungstabellen anzeigen, daß der Zucker vollständig gewonnen wird, so sind sie als absoluter Beweis für die Unzulänglichkeit der Analyse mit Wasserdigestion anzusehen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 27. 685—90. Januar.)

FRANZ.

Wilbur L. Scoville, Detannierte Weine. Nach einer kritischen Besprechung der bisher gebräuchlichen Detannierungsverf. empfiehlt Vf. folgende Methode: Zu  $4\frac{1}{2}$  l Weißwein füge man 140 ccm entrahmte Milch, schüttele gut durch u. lasse die Mischung 48 Stunden stehen, während dieser Zeit schüttele man noch 1- oder 2-mal. Dann wird zu einer filtrierten Probe gleichviel 2%ig. Strychninsulfatlg. gegeben u. 12—24 Stdn. im Eisschrank stehen gelassen. Ist in dieser Zeit kein Nd. entstanden, so ist der übrige Wein zur Filtration fertig, andernfalls muß noch mehr Milch zugesetzt werden. Bei Rotweinen braucht man auf  $4\frac{1}{2}$  l 225 ccm Milch. Die so behandelten Weine sollen nach dem Filtrieren mindestens 18% A. haben, bei einem geringeren Gehalt müssen sie erst verstärkt werden. Der Geschmack u. das Aroma der Weine wird nicht wesentlich beeinflußt, nur die Farbe wird heller. (Mid. Rev. 43. 678—79. Januar.)

HEIDUSCHKA.

M. Gonnermann, Über Biertreber. Wss. Auszüge von Biertrebern bewirken im Polarisationsapparat eine Rechtsdrehung, die bei der Untersuchung des Zuckergehaltes in den Trebermelassefuttermischungen nach dem optischen Verfahren als Zucker berechnet wird (WOY, Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 409 u. 15. 104; C. 1909. I. 42 u. Vf., Zentralbl. f. Zuckerind. 1909), wenn nicht nach Vf. die Clergetformel benutzt wird. Vf. hat untersucht, welche Substanzen in den Biertrebern diese Rechtsdrehung verursachen. 1. Alkoholischer Auszug. Biertreber wurden mit 85%ig. A. bis zur Erschöpfung digeriert. Im weingelben Filtrate wurde nach genügender Reinigung Maltose nachgewiesen an der Rechtsdrehung ihrer wss. Lsg., der Reduktion FEHLING'Scher Lsg. bereits in der Kälte, während BARFOED'Sche Cu-Lsg. nicht zers. wurde. — 2. Wässriger Auszug. Die mit A. erschöpften Treber wurden mit h. W. angebrüht und 10 Stdn. damit digeriert. Der Auszug zeigte starke Rechtsdrehung, gab aber keine Cu-Reduktion nach FEHLING weder bei 38°, noch bei Zimmertemp. (vgl. Vf., Zentralbl. f. Zuckerind. 1909. Nr. 18), jedoch starke Jodreaktion. Mit A. fiel ein weißer Niederschlag, der in Wasser wieder fast völlig löslich war; diese Lösung drehte nach rechts u. färbte sich mit Jod rosa. Danach nimmt Vf. Ggw. von Erythro-dextrin an. — 3. Eine in W. ungelöst gebliebene Ausscheidung war, nach der starken Bläuung mit Jodlg. zu schließen, als gequollene, in unl. Zustände vorhandene Stärke anzusprechen. — Trebermelassegemische sind danach zur Best. ihres Gehaltes an Zucker nicht

mit W., sondern mit verd. A. (etwa 70%ig.) auszuziehen, der die Stärkeumwandlungsprodd. zum größten Teile ungelöst läßt. Ebenso würde bei Einführung eines einheitlichen Verf. der *Unters. von Rüben* zur Herst. der Lsg. 85%ig. A. vorzuziehen sein; es wären nach HERZFELD 25 g Brei sofort mit 2 cem Bleiessig zu versetzen und mit 85%ig. A. auf 193 cem aufzufüllen; halbstündiges Digerieren und Verdopplung der Polarisation des Filtrates (vgl. Vf., Ztschr. f. öffentl. Ch. 15. 101; C. 1909. I. 1502). (Ztschr. f. öffentl. Ch. 16. 41—45. 15/2. [28/1.] Rostock.)

RÜHLE.

F. Eckhardt, *Die Volumenänderung von Gerste und Malz durch Aufnahme oder Abgabe von Wasser während des Lagerns*. Durch Aufnahme von W. wächst das Volumen der einzelnen Gerstenkörner, und zwar in höherem Maße als ihr Gewicht, ebenso hat Wasseraufnahme Erhöhung des spezifischen Volumens der Gerste, der Sperrigkeit, zur Folge. Auch Malz vergrößert durch Anziehen von W. sein Volumen sowohl im Einzelkorn, wie in der Gesamtmasse; die Extraktausbeute, berechnet auf die Einheit des Hohlmaßes, nimmt ab. Einzelheiten der Verss. sind aus dem Original zu ersehen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 33. 65—68. 5/2. 80—84. 12/2. 89—93. 19/2. 104—9. 26/2. München. Betriebslab. der Pschorrbrauerei.)

PINNER.

Leopold Fulmek, *Die Milbe Histogaster carpio Kram. bei der Essiggärung*. Vf. fand die genannte Milbe an den bei der Essigbereitung in Verwendung stehenden Hobelspänen. Die Milbe, die Vf. eingehend beschreibt, sitzt besonders an den mit Bakterienschleim bedeckten Stellen, beeinträchtigt die *Essigbildung* wesentlich und wird wohl am besten durch Abbrühen der besiedelten Holzteile zu bekämpfen sein. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 13. 121—25. Februar. Wien. Pflanzenschutzstat.)

MACH.

J. Bolle, *Die wichtigsten Untersuchungsmethoden für die Seidenzucht*. Um die rechtzeitige Erkennung u. Bekämpfung der die einzelnen Entwicklungsstadien des Seidenspinners bedrohenden Krankheiten zu ermöglichen, behandelt Vf. die makro- und mikroskopische Prüfung der Eier, der Raupen, der Kokons für den Markt u. die Samengewinnung und die Schmetterlinge, sowie die Kennzeichen der auftretenden Fehler und Krankheiten. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 13. 65 bis 94. Februar. Görz.)

MACH.

S. W. Parr und W. F. Wheeler, *Die Kohlenasche und ihre Beziehung zu tatsächlichen oder Einheitskohlenwerten*. Zur Entscheidung der Frage, ob Carbonate wohl in solcher Menge in Kohlenasche vorkommen, daß Erhitzen über dem Gebläse eine merkbare Gewichtsabnahme zur Folge hat, untersuchten Vff. die Asche von 50 verschiedenen Kohlenproben aus den bedeutendsten Bezirken des Staates Illinois einmal auf ihren Carbonatgehalt, dann auf die mineralischen Bestandteile überhaupt. Der Gehalt an Chloriden wurde in der Weise ermittelt, daß eine 5 g-Probe der Kohle, die so weit zerkleinert worden war, daß sie durch ein 100-Maschen-Sieb ging, mit W. digeriert und der filtrierte Auszug zur titrimetrischen Best. der Chloride mittels  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. benutzt wurde. Der Carbonatgehalt der Asche ward durch Zers. mit Säure, Messung des entwickelten Gasvolumens, Absorption der  $\text{CO}_2$  und abermalige Messung bestimmt; in nicht wenigen Fällen erreichte er — berechnet als  $\text{CaCO}_3$  — die Höhe von 3—5%.

Durch Behandlung mit einer  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. von der D. 1,35 konnten ferner einige Kohlenproben in einen spezifisch leichteren und einen schwereren Anteil geschieden werden; während der spezifisch leichtere Anteil geringeren Aschengehalt und höheren Gehalt an organischer Substanz hatte, war bei dem spezifisch schwereren das Umgekehrte der Fall.

Die Berechnung des Heizwertes unter Berücksichtigung des Aschengehaltes nach der von Vf. abgeleiteten Formel ergab für die mittels  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. zerlegten Kohlenproben die am besten übereinstimmenden Werte. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 636—42. September [1/7.] 1909. Urbana, Illinois. University of Illinois.)

HELLE.

**Th. Rosenthal**, *Die Entwässerung von rohem Erdöl*. Während die Absonderung des „oberen Wassers“ in der Regel durch einfaches Absitzenlassen erreicht wird, läßt sich das „untere Wasser“ — das sind die gemeinsam mit dem Öl zutage geförderten Lsgg. von Salzen aus dem ölführenden Gebirge — unter Umständen recht schwer vom Öl trennen, da sie mit ihm eine Emulsion bilden. Der Wassergehalt solcher Öle beträgt 12—15% und ist für eine direkte Verarbeitung zu hoch. Der Vf. bespricht die für diese Entwässerung vorgeschlagenen Mittel, bisher existiert jedoch noch kein brauchbares, billiges u. sicher wirkendes Verf. (Petroleum 5. 315—16. 15/12. Charlottenburg.)

BLOCH.

**Charitschkow**, *Über die Säuren des Erdöls*. Der Vf. bespricht die Konstitution der Naphthensäuren (vgl. auch S. 440). Die bei der Oxydation des Petroleums auch entstehenden komplizierteren Polynaphthen- oder Asphaltogen Säuren enthalten stets 4 O-Atome, u. sind wahrscheinlich Pseudosäuren, die sich bei der Titration als zweibasisch erweisen, aber eine Esterzahl geben, die zwei Alkoholhydroxylen entspricht. Unter den Oxydationsprodd. der Erdölindustrie finden sich nicht immer beide Typen dieser SS., in Oxydationsprodd. der Fraktion 184—186° fand sich keine einbasische S. Aus der Fraktion 183—184° (entsprechend dem Hendekannaphthen MARKOWNIKOWS) entstand ein durch Bzn. trennbares Säuregemisch; die Benzinlsg. hinterließ eine Fl., eine ölsäureähnliche S., welche die Rk. mit  $\text{CuSO}_4$  und Bzn. nicht gab, also keine Naphthensäure war. (Petroleum 5. 316 bis 317. 15/12. 1909. Tiflis.)

BLOCH.

**Charles E. Munroe**, *Die Entwicklung der Explosivstoffindustrie in den Vereinigten Staaten seit dem Jahr 1905*. Der Bericht enthält außer Angaben über Art, Quantität u. Wert der während der letzten Jahre in den U. S. A. hergestellten Explosivstoffe noch Ausführungen über Transport- und Untersuchungsvorschriften u. Lagerung. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 5. 1—4. 1/1. Washington. Vortrag auf dem Kongr. f. angew. Chem. in London.)

HÖHN.

## Patente.

Kl. 12<sup>o</sup>. Nr. 220171 vom 13/1. 1909. [16/3. 1910].

**Saccharinfabrik**, Akt.-Ges., vorm. **Fahlberg, List & Co.**, Salbke-Westerhüsen a. Elbe, *Verfahren zur Herstellung von o-Sulfaminobenzoesäure*. Das Verf. zur Herst. von o-Sulfaminobenzoesäure aus dem durch Oxydation von o-Toluolsulfamid mit Kaliumpermanganat dargestellten Benzoesäuresulfimid ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Oxydationsgemisch ohne Abtrennung des Braunsteins auf höhere Temp. unter Druck erhitzt. Es findet dabei eine glatte B. von Sulfaminobenzoesäure statt, ohne daß erhebliche Mengen von Alkali erforderlich wären, da der Braunstein etwa 20% freies Alkali enthält, das sich durch Auslaugen nicht entfernen läßt, aber anscheinend die Umwandlung des Saccharinnatriums in o-sulfaminobenzoesaures Natrium bewirkt.

Kl. 12 p. Nr. 220172 vom 29/12. 1908. [14/3. 1910].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und Derivaten desselben*. Es wurde gefunden, daß *Äthylendianilin*,  $C_6H_5NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ , sowie seine Homologen und Derivate beim Erhitzen mit Ätzalkalien unter Zusatz von Alkali- oder Erdalkalioxyden oder anderen wasserzersetzenden anorganischen Verbb. mit befriedigender Ausbeute in *Indoxyl* und seine Derivate übergeführt werden können. Hierbei findet der Ringschluß zwischen der in 2-Stellung zum Stickstoff befindlichen  $CH_2$ -Gruppe u. dem o-ständigen Kohlenstoff des Benzolkernes statt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Indoxyl* aus *Äthylendianilin* u. von *Methylindoxyl* aus *Äthylendio-toluidin*. Die erhaltenen Indoxyle lassen sich in der üblichen Weise in Indigo-farbstoffe umwandeln.

Kl. 12 p. Nr. 220173 vom 1/5. 1909. [17/3. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 217477 vom 29/12. 1908; C. 1910. I. 488.)

**Ludwig Kalb**, München, *Verfahren zur Darstellung halogensubstituierter wasserlöslicher Verbindungen aus Dehydroindigo und dessen Homologen*. Die halogenreiche *Dehydroindigobisulfitverb.* oder deren Homologe werden mit Halogen oder halogenentwickelnden Mitteln behandelt (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3653—64; C. 1909. II. 1655—57). Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *p-Dibromdehydroindigonatriumbisulfit*, *Tetrabrom-* u. *Tetrachlordehydroindigonatriumbisulfit*,  $C_{10}H_4Cl_4 \cdot N_2O_2 \cdot 2H_2O$ .

Kl. 12 p. Nr. 220267 vom 6/10. 1908. [17/3. 1910].

**F. Hoffmann-La Roche & Co.**, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Hexamethylentetramintri-guajacol*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man entweder eine konz. wss. Lsg. von *Hexamethylentetramin* mit *Guajacol* oder eine *Formaldehydlsg.* mit einer ammoniakalischen *Guajacol*lsg. zusammenbringt. Man erhält so *Hexamethylentetramintri-guajacol*,  $C_6H_{12}N_4 \cdot 3 C_6H_4(OH)(OCH_2)$ , lange, glänzende Nadeln; beginnt bei 80° zu erweichen und schm. bei 95° zu einer trüben Fl.; in k. A. und in Chlf. II. Beim Übergießen mit W. scheiden sich Öltropfen von *Guajacol* ab; während aber reines *Guajacol* sich erst in etwa 60—70 Tln. W. löst, gibt das *Hexamethylentetramintri-guajacol* bereits mit 25 Tln. W. eine klare Lsg.

Kl. 16. Nr. 220020 vom 25/1. 1908. [16/3. 1910].

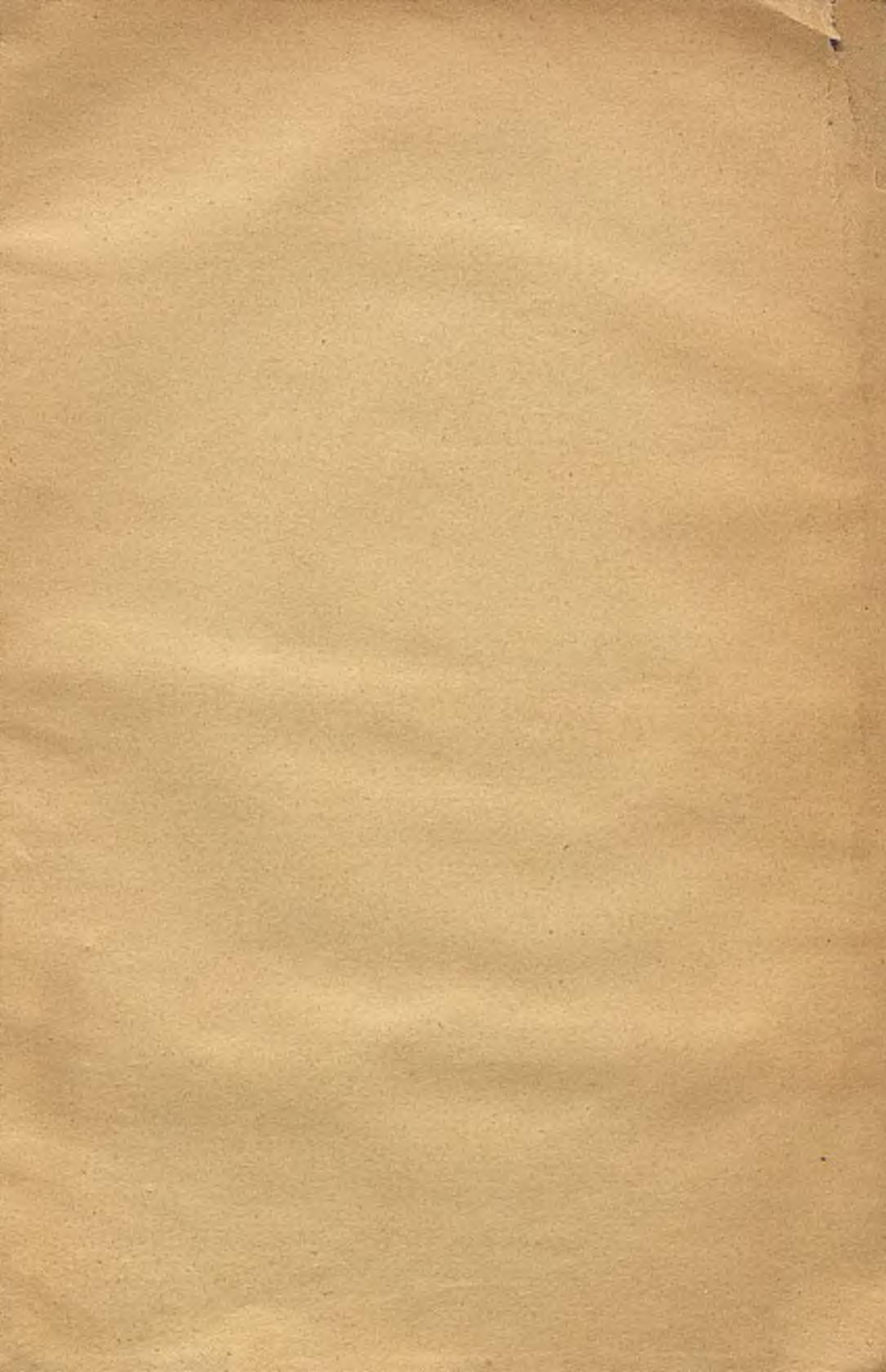
**Nikodem Caro**, Berlin, und **T. E. Scheele**, Emmerich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung haltbarer und trockner Ammoniumphosphate*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Lsg. roher, freie Schwefelsäure enthaltender *Phosphorsäure Ammoniak* in einer Menge einwirken läßt, welche die zur B. primären *Ammoniumphosphats* neben *Ammoniumsulfat* erforderliche erheblich übersteigt. Durch Eindunsten der Lsg. von *Ammoniumphosphat* und *Ammoniumsulfat* erhält man ein haltbares Prod., das etwa 65% Nährstoffe (*Phosphorsäure* u. *Ammoniak*) in wasserl. Form enthält.

Kl. 16. Nr. 220213 vom 5/6. 1909. [17/3. 1910].

**Julia Wolters geb. Miller**, Ildehausen a. H., *Verfahren zur Herstellung von Dünger aus Moorerde*. Die saure Rk. der Moore wird durch inniges Vermischen mit *Erdalkalicarbonaten* aufgehoben. An Stelle dieser Carbonate können auch andere Stoffe verwendet werden, die an sich weder saure, noch alkal. Rk. hervorrufen, aber SS. neutralisieren, z. B. citratl. Silicate.

Schluß der Redaktion: den 14. März 1910.





BIBLIOTEKA GŁÓWNA  
Politechniki Śląskiej

P.52	Bd.1	1910	F
------	------	------	---

Druk: Drukarnia Gliwice, ul. Zwycięstwa 27, tel. 230 49 50