

Apparate.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Verbesserter Extraktionsapparat, welcher die Emulsionen zu vermeiden ermöglicht.* Der App. unterscheidet sich von einem gewöhnlichen Scheidetrichter nur durch folgende Einrichtung, welche die Erzeugung eines Vakuums vor dem Ausschütteln ermöglicht. Der Stopfen besitzt ein Loch, welches mit einer Öffnung im Hals des Trichters zusammentrifft. Diese Öffnung ist mit einer kleinen Röhre versehen, die man mit der Luftpumpe verbindet. Sobald das Vakuum im Trichter hergestellt ist, schließt man die Öffnung im Halse des Trichters durch Drehen des Stopfens und schüttelt so kräftig als notwendig ist. Hierauf läßt man durch Drehen des Stopfens plötzlich Luft in den Trichter eintreten, wodurch eine event. entstandene, geringe Emulsion beseitigt wird. — Der App. leistet auch beim Ausschütteln leicht oxydabler Fl. gute Dienste. — Konstruiert ist der App. von POULENC FRÈRES. (Ann. Chim. analyt. appl. 16. 382—83. 15/10. Peru.) DÜSTERB.

Ch. Brioux, *Butyrometer zur Fettbestimmung in Milch, Rahm und Käse nach der Methode von Gottlieb-Röse.* Vf. hat die GOTTLIEBSche Röhre etwas abgeändert. Der unterhalb der mittleren Kugel befindliche Teil des Butyrometers ist geneigt. Die Entnahme der äth. Lsg. erfolgt mit Hilfe der bei den Tropfgläsern üblichen Einrichtung. Als Verschuß dient ein dazu passender, eingeschliffener Glasstöpsel. Unterhalb und oberhalb der mittleren Kugel des Butyrometers ist die Röhre in $\frac{1}{10}$ cem einteilt. — Man bringt 10 cem Milch in den Apparat, darauf 1 cem NH_3 , schüttelt etwa 1 Minute, um das Casein zu lösen, setzt 10 cem 95%ig. A., 25 cem zuvor mit W. gesättigten Ä. und 25 cem PAc., D. 0,65, hinzu, schüttelt nach jedem Zusatz, läßt 1—2 Stdn. stehen und liest die äth. Schicht ab. Man entnimmt jetzt dem App. mit Hilfe der Tropfvorrichtung so viel der äth. Fl., daß noch einige Teilstriche davon in dem unteren Teil der Röhre verbleiben und beendet die Analyse in üblicher Weise. — Von dem vorher völlig homogen gemachten Rahm bringt man 4—5 g in eine kleine Schale, gibt 2 cem NH_3 u. 6—7 cem W. hinzu, mischt, läßt das Gemisch in den App. fließen, spült die Schale nach u. nach mit 10 cem A. nach und verfährt weiter wie oben. — Von dem Käse gibt man nach WEIBULI 1—2 g zusammen mit 10 cem 30%ig. NH_3 in den App., erwärmt ihn im Wasserbade allmählich auf 70—75°, schüttelt zeitweilig, event. unter Zusatz von 10 cem A., bis sich das Casein gelöst hat, kühlt ab und beendet die Best. wie oben. — Konstruiert wurde der App. von der Firma BREWER, Paris, 76 boulevard St. Germain. (Ann. Chim. analyt. appl. 16. 373—76. 15/10.) DÜSTERBEHN.

W. D. Kooper, *Ein neuer Apparat zur Prüfung des Wassers auf Eisen.* Der von der Firma GERBER hergestellte App. ist besonders für den Gebrauch in Molkereien bestimmt; er enthält die zur Anstellung der Rk. und Herst. einer Vergleichslsg. nötigen Chemikalien u. Geräte. Die Nachprüfung des App. ergab, daß er für die Erkennung eisenhaltigen W., das in Molkereibetriebe nur mit größter

Vorsicht verwendet werden sollte, gute Dienste leistet. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 7. 445—47. Okt. Güstrow.) RÜHLE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

H. v. Wartenberg, *Zur Kenntnis der krystallinen Flüssigkeiten*. Es wird gezeigt, daß sich *p*-Azoxyanisol und -phenetol im trübfl. Zustand im magnetischen Felde wie einachsige Krystalle verhalten, u. damit das von NERNST (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 702; C. 1910. II. 1016) geforderte Experimentum crucis zugunsten der BOSESchen Theorie (Physikal. Ztschr. 12. 61; C. 1911. I. 610) geliefert. In Übereinstimmung mit theoretischen Erwägungen wird der Klärungspunkt nicht durch das Magnetfeld verschoben. (Physikal. Ztschr. 12. 837—39. 15/10. [2/8.] Berlin. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) BYK.

S. W. Young und R. J. Cross, *Der mechanische Reiz zur Krystallisation. II.* (Vgl. YOUNG, Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 148; C. 1911. I. 1397.) Man hat schon lange die Ansicht, daß fremde Partikelchen, wie Staub u. dgl., unter gewissen Umständen einen Einfluß auf die B. von Krystallen in unterkühlten Fl. ausüben. Unter der Annahme, daß die Wrkg. dieser fremden Teilchen rein kinetisch ist, haben Vf. den Einfluß der Größe und der Menge der fremden Teilchen und die Wrkg. einer Veränderung in der Viscosität der Fl. auf den Eintritt der Krystallisation untersucht und finden ihre Annahme in allen Teilen bestätigt. Der Grad der Unterkühlung nimmt ab mit zunehmender M. des Quarzteilechens, das als Fremdkörper Verwendung fand, ebenso bei Vermehrung der Quarzteilechen. Im einen Falle wird die Gewalt, im anderen Falle die Häufigkeit der Zusammenstöße vermehrt, die als Ursache der eintretenden Krystallisation angesehen werden müssen. Der Grad der Unterkühlung nimmt zu, wenn man die Viscosität z. B. von W. durch Zusatz von Gelatine erhöht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1375—88. August. [5/6.] Stanford Univ. Cal.) LEIMBACH.

Hilary Lachs und Leonor Michaelis, *Über die Adsorption der Neutralsalze*. 2. Mitteilung. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 17. 1; C. 1911. I. 368.) In der ersten Mitteilung war gefunden worden, daß die Adsorption der Cl'-Ionen durch Kohle bei Ggw. von H'-Ionen begünstigt, durch die Ggw. von OH'-Ionen vermindert wird. Demnach war zu vermuten, daß die *Adsorption der Kationen* entsprechend durch OH' begünstigt und durch H'-Ionen verringert wird. Dieser Schluß wird durch Verss. mit KCl-Lsgg. bestätigt. Aus neutralen und sauren Lsgg. wird praktisch kein K', durch alkal. Lsgg. (enthaltend NH₃ und Piperidin) werden beträchtliche Mengen von K'-Ionen an die Kohle abgegeben. Die Analyse der Lsgg. erfolgte durch Eindampfen und Wägung der K'-Ionen als Sulfat. Dadurch ist eine weitere Stütze für die elektrische Auffassung der Ionenadsorption gewonnen. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 917—19. 15/10. [30/8.] Biolog. Lab. Städt. Krankenhaus am Urban, Berlin.) SACKUR.

F. Streintz und A. Wellik, *Über den Widerstand zwischen Metall und Krystall an ebenen Grenzflächen*. Bei der Unters. von festen Körpern (Krystallen), deren Leitvermögen den Metallen nachsteht, ist es schwierig, Übergangswiderstände an den Grenzflächen zu vermeiden. Die bisher dazu verwendeten Methoden werden angeführt. Zwei von ihnen werden an einer Anzahl von Fällen durchgeführt. Man kann den Leiter zwischen weichen Metallzuleitungen derart einpressen, daß

bei weiterem Anziehen einer Preßschraube keine Abnahme des Widerstandes mehr eintritt. Um den Einfluß des Druckes auf den Widerstand zu messen, wurden Krystalle in Form von Kreiszyindern mit eben geschliffenen Grundflächen von 0,74 oder 0,68 qcm und einer Höhe von 4,30 mm zwischen zwei etwas größere Messingzylinder gelegt, die auf den dem Krystall zugekehrten Seiten mit einer etwas über 1 mm starken Goldschicht überzogen waren. Die mit Stahl polierten Goldschichten bildeten vollkommene Spiegel. Der obere Zylinder trug einen Messingteller, auf dem eine Anzahl Bleiplatten bis zu 6 kg Gewicht aufgelegt werden konnten. Zugleich wurde auch die Stromstärke variiert. Untersucht wurde zunächst *Arsenkies*. Der Widerstand nahm bei einer Belastung von 1294 g mit zunehmender Stromstärke schnell ab. Hatte die Belastung 24 Stdn. ange dauert, so war die Abhängigkeit des Widerstandes von der Stromstärke eine wesentlich geringere geworden. Bei höherer Belastung (4909 g) war namentlich nach längerer Zeit schließlich keine Widerstandsänderung mit der Stromstärke mehr zu bemerken; d. h. das OHMSche Gesetz war erfüllt. Es traten vielfach plötzliche Schwankungen des Widerstandes auf, die die Messung erschweren. *Bleiglanz*, bei welchem Mineral ebenso wie bei allen anderen die kristallographische Orientierung, die Herkunft und die optische Beschaffenheit (Glätte) der Grundfläche angegeben wird, zeigte eine stärkere Abhängigkeit des Widerstandes von der Stromstärke als der *Arsenkies*. Erst nach Überziehen der Goldflächen mit Platinschwarz wurde bei der größten zulässigen Belastung von 6224 g keine Abweichung vom OHMSchen Gesetz mehr wahrgenommen.

Die Widerstandsdruckkurven für eine bestimmte Stromstärke sind bei *Arsenkies* konkav gegen die Abszissenachse, bei *Bleiglanz* konvex. Bei *Magnetkies* ist von einer Belastung von 2020 g aufwärts der Widerstand unabhängig vom Druck. Bei einem Druck von 4909 g war der Widerstand zwischen Goldzuleitungen 0,12 Ω , zwischen polierten Messingplatten nur 0,06 Ω , was zeigt, daß die Erfüllung des OHMSchen Gesetzes noch nicht Übergangswiderstände ausschließt. *Schwefelkies* erfüllt auch bei über 5000 g Belastung nicht das OHMSche Gesetz. Alle diese Messungen liefern nicht den wahren Widerstand der Krystalle, da, wie an Verss. mit Metallen gezeigt wird, der Widerstand zwischen einem Metall und einem beliebigen festen Leiter von der Natur der beiden Leiter abhängig ist. Bessere Resultate wurden bei Anwendung flüssiger metallischer Zuleitungen zu den Krystallen erhalten. Hierzu wurden die Goldplatten amalgamiert; im übrigen wurde wie vorher gearbeitet. *Arsenkies*. Diesmal war der Widerstand von Belastung und Stromstärke unabhängig und hatte somit einen bestimmten Wert, der für einen Würfel von 1 cm Seite 0,134 Ω betrug. Dadurch ist wahrscheinlich gemacht, wenn auch nicht bewiesen, daß der Übergangswiderstand vollständig eliminiert ist. Bei *Bleiglanz* tritt erst oberhalb 1224 g Druck Unabhängigkeit des Widerstandes von Druck und Stromstärke ein. Derjenige eines Würfels von 1 cm Seite beträgt dann 0,025 Ω .

Magnetkies hat den spezifischen Widerstand von 0,014 Ω . Das Verhalten ist wie bei *Arsenkies*. Das Gleiche gilt vom *Schwefelkies*; spezifischer Widerstand 0,0395 Ω . Die mit festen metallischen Zuleitungen gefundenen variablen Werte sind sehr viel höher als die bei fl. Zuleitungen, was für die Existenz von Übergangswiderständen im ersteren Falle spricht. Dieser wird einer durch Druck nicht zu beseitigenden Gasschicht zwischen Metall und Krystall zugeschrieben. Da die Adhäsion bei fl. Zuleitungen nach den Vff. die Leitung zwischen dem Amalgam und dem Krystall bedingen soll, so stellen sie Verss. über die Haftfestigkeit der Krystalle an Goldamalgam an. *Bleiglanz* hat eine besonders geringe Haftfestigkeit und zeigt auch die stärkste Abhängigkeit des Widerstandes von Stromstärke und Druck, was Übergangswiderstand, also mangelnde Vollständigkeit

der Leitung andeutet. Die Haftfestigkeit nimmt mit der Zeit zu. (Physikal. Ztschr. 12. 845—54. 15/10. [August.] Graz. Technische Hochschule.) BYK.

A. Byk, *Fortschritte der Photochemie in den Jahren 1909 und 1910*. Übersicht umfassend: Qualitativer Ablauf photochemischer Rkk., Dynamik photochemischer Prozesse, Abhängigkeit der photochemischen Wirkung von den optischen Faktoren, Beziehungen zwischen Photo- und Elektrochemie, Technik der photochemischen Laboratoriumsarbeit, Wissenschaftliche Photographie. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 581—92. 15/7. [31/5.] Berlin.) BYK.

R. Seeliger, *Über Gasionisation durch Kanalstrahlen*. (Vorläufige Mitteilung.) Die *Kanalstrahlen* wurden in einer Entladungsröhre erzeugt und gelangten durch eine Capillare in den Beobachtungsraum, wo sie einen Plattenkondensator passierten, um endlich in einem Auffangezylinder mit geerdeter Schutzhülle aufgefangen zu werden. Der Druck konnte im Beobachtungsraum von $\frac{1}{100}$ mm Hg bis $\frac{1}{1000}$ mm Hg verändert werden. Zur Abhaltung des Hg-Dampfes von beiden Räumen diente Kühlung der Verbindungsrohre mit einer Mischung von fester CO_2 und Aceton. Die Anzahl der im Strahle fliegenden Teilchen wurde durch Best. der von denselben transportierten positiven Ladung im Auffangezylinder gemessen. Um die Anzahl der gebildeten Ionen zu ermitteln, muß man den Sättigungsstrom zwischen den Kondensatorplatten kennen. Sättigungsstrom war schwer zu erhalten und trat erst ein, als Vf. den Plattenabstand unter die mittlere freie Weglänge der gebildeten Ionen verringerte. Sekundärstrahlen konnten durch eine Blende aus Glas vor dem Kondensator beseitigt werden. Von Bedeutung ist das Verhältnis S/A von Sättigungsstrom zu Auffangestrom. Für *Wasserstoff* ist bei $\frac{1}{100}$ mm Druck $S/A = 1$; da die Kondensatorplatten eine Länge von 3 cm hatten, bedeutet dies, daß ein Kanalstrahl, in dem N positive Teilchen fliegen, auf 1 cm seines Weges $\frac{N}{3}$ Ionen bildet. In *Sauerstoff* war der entsprechende Wert rund viermal so groß. Die Anzahl der erzeugten Ionen ergab sich proportional dem Druck, was auf eine sehr geringe Absorption der Kanalstrahlen schließen läßt. Eine Abhängigkeit der Ionisation von der Geschwindigkeit war nicht bemerkbar. Bei der erreichten Genauigkeit von etwa 10% ist eine geringe Abhängigkeit natürlich nicht ausgeschlossen; doch ist sie sicher geringer, als einer Proportionalität mit der reziproken Geschwindigkeit oder deren Quadrat entsprechen würde. (Physikal. Ztschr. 12. 839—42. 15/10. [Juli.] Würzburg. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

M. v. Pirani und Alfred R. Meyer, *Über die Eichung von Pyrometerlampen mittels zweier Temperaturfixpunkte*. (Vgl. Verh. Deutsch. Physik. Ges. 13. 19; C. 1911. I. 865, und Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 9. 270; C. 1911. I. 1622.) Die theoretische Beziehung zwischen Intensität der Gesamtrahlung i und absol. Temp.: $T \lg i = c \cdot \lg T$ gilt nicht bei einer gewöhnlichen Pyrometerlampe mit *Wolframsfaden*, die einen etwa 20 mm langen und 0,06 mm dicken Faden hat, wohl aber 40 mm Fadenlänge. Der größte vorkommende Fehler beträgt bei 1975° absol. Temp. 12%. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 10. 135—37. Okt. [28/7.] Charlottenburg. Glühlampenwerk von SIEMENS & HALSKE A.-G.) BYK.

Ulflas Meyer, *Über einen möglichen Unterschied zwischen Emissions- und Absorptionsspektren*. (Bemerkung zu einer Arbeit des Herrn T. Krawetz.) Die Konstruktion eines Systems mit zwei Emissionslinien und nur einer Absorptionslinie von KRAWETZ (S. 508 u. 1099) beruht auf einem Versehen in der mathematischen Ableitung, indem die Schwingungen eines Systems den Schwingungen der aus-

gesandten Strahlungen gleichgesetzt worden sind. Korrigiert man diesen Fehler, so bleibt das KIRCHHOFFSche Gesetz auch in dem von KRAWETZ betrachteten Falle erfüllt. (Physikal. Ztschr. 12. 869—70. 15/10. [10/7.] Dresden.) BYK.

A. W. Stewart und Robert Wright, *Studien über Absorptionsspektren. IV. Einfluß des Lösungsmittels und der Verdünnung auf die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes.* (I—III: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1184; C. 1910. I. 1868.) Bei Verwendung organischer Substanzen geben z. B. 100 mm dicke Schichten von $\frac{1}{1}$ -n. Lsgg. das gleiche Absorptionsspektrum, wie 10 mm dicke Schichten von $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg., d. h., das Spektrum wird bedingt durch das Quantum Substanz, durch welches das Licht hindurchgeht (BEERSches Gesetz). Für gewisse Substanzen hat sich indessen herausgestellt, daß eine 10 mm-Schicht der $\frac{1}{1}$ -n. Lsg. lichtdurchlässiger ist, als eine 100 mm-Schicht $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. Vff. haben nun gefunden, daß in einzelnen Fällen die verdünntere Lsg. lichtdurchlässiger ist. — Die mit *Lsgg. von Jod in A.* erhaltenen Resultate zeigen, daß mit zunehmender Verd. der Lsgg. auch das Absorptionsvermögen größer wird; Vff. bezeichnen dieses Verhalten als *normale Abweichung vom Beerschen Gesetz.* Ganz andere Beobachtungen macht man bei *wss. Jodlsgg.*; hier ergeben sich beim Vergrößern der Verd. Lsgg., die immer mehr Licht durchlassen. Der Effekt der Verd. ist also bei den wss. Lsgg. ein gerade entgegengesetzter wie bei den alkoh. Lsgg. Vff. nennen diese neue Erscheinung, daß mit zunehmender Verdünnung die Lichtdurchlässigkeit der Lsgg. größer wird, *abnorme Abweichung vom Beerschen Gesetz.* Beide Abweichungen sind im Original schematisch und durch Photographien der Absorptionsbanden veranschaulicht.

Ferner untersuchte man die Spektren von Lsgg. des Jods in Gemischen von W. und A. und bestimmte diejenigen Mengen der beiden Lösungsmittel, die gegenseitig ihre spezielle Wrkg. aufheben. Die Lsg. von Jod in 80% A. + 20% W. zeigt eine Absorption, die normal vom BEERSchen Gesetz abweicht; in einer Lsg. von Jod in 20% A. + 80% W. ist praktisch keine Abweichung vom BEERSchen Gesetz mehr zu erkennen: Der abnorme Effekt des W. wird in diesem Fall genau ausgeglichen durch die n. Abweichung, die durch den A. hervorgerufen wird. Um zu erfahren, ob sich der Einfluß des Lösungsmittels über das gesamte Spektrum erstreckt, wurde das vollständige Absorptionsspektrum des Jods in W. und in A. bei zwei verschiedenen Konzentrationen untersucht. (Kurven im Original.) Die Vergrößerung der Konzentration der alkoh. Lsg. vermehrt stets die Lichtdurchlässigkeit; bei wss. Lsgg. zeigt sich die umgekehrte Wrkg. Vergleicht man die beiden Kurvenpaare selbst miteinander, so ergibt sich, daß die beiden $\frac{1}{1000}$ -n.-Kurven weiter voneinander entfernt liegen, als die beiden $\frac{1}{500}$ -n.-Kurven, ein Zeichen dafür, daß mit zunehmender Konzentration die Kurven in beiden Solvenzien zu einer Annäherung aneinander hinstreben.

Im Gegensatz zu diesen Resultaten findet man, daß, innerhalb der beim Jod eingehaltenen Grenzen, das Spektrum des *Azobenzols* völlig konstant bleibt. Rein physikalisch lassen sich demnach die Beobachtungen nicht erklären. WÄNTIG nimmt an, daß in den alkoh. Lsgg. das Jod sich additionell mit dem Solvens vereinigt; aber auch diese Annahme erklärt nicht, warum W. u. A. mit zunehmender Verd. der Lsg. einen so verschiedenen Einfluß ausüben. Eine Erklärung für die beobachteten Erscheinungen ergibt sich durch die Annahme von Oxoniumkomplexen in den alkoh. Lsgg.; alsdann wird beim Verd. der Lsgg. mit W. entweder eine Dissoziation oder eine Ionisation dieser Komplexe eintreten. Je mehr W. man zu einer Lsg. hinzufügt, um so relativ schwächer wird die selektive Absorption. Andererseits wird durch Zugeben von A. zu einer alkoh. Jodlsg. die Wahrscheinlichkeit immer größer, daß sich alles vorhandene Jod mit A. zur Oxoniumverb. vereinigt. Daher wird hier die Absorption der Lsg. um so stärker werden, je ver-

dünnter sie ist. — Zur Prüfung der Brauchbarkeit dieser Hypothese untersuchten Vf. das *p*-Nitrotoluol. In alkoh. Lsg. zeigt diese Substanz die normale Abweichung vom BEERSchen Gesetz, welche Erscheinung auch beim Verd. mit W. bis zu einem gewissen Grade bestehen bleibt; selbst als die Lsg. 80% W. enthielt, konnte keine abnormale Abweichung vom BEERSchen Gesetz beobachtet werden. W. hat also hier einen sehr geringen Einfluß. — Azobenzol zeigt in alkoh. Lsgg. keine Abweichung vom BEERSchen Gesetz, und auch beim Verd. mit W. läßt sich kein entgegengesetztes Verhalten feststellen. Azobenzol scheint also sowohl in Ggw. von A. wie von W. dem BEERSchen Gesetz zu folgen. Da nicht anzunehmen ist, daß das indifferente Azobenzol mit A. ein Additionsprod. bildet oder durch W. ionisiert wird, so steht auch dieses Ergebnis in Übereinstimmung mit der Hypothese. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2819—26. 21/10. [7/7.] Belfast. Sir DONALD CURRIE Lab. The Queen's Univ.) JOST.

Anorganische Chemie.

Earl of Berkeley und M. P. Appleby, *Über den Siedepunkt des Wassers*. Die Temp. des sd. W. ist etwas höher als die Temp. des Wasserdampfes über W., welches im Hypsometer sd. Es wurden die Unterschiede der Temp. im Hypsometer u. im BUCHANANSchen (LANDSBERGER-SAKURAIschen) App. gemessen, indem je ein Thermolement in den Hypsometerdampf und in das sd. W. getaucht und gegeneinander geschaltet wurden. Es ergab sich, daß die Temp. des sd. W. im BUCHANANSchen App., welcher durch in das W. eintretenden Wasserdampf geheizt wird, von der Höhe der sd. Wassersäule abhängt und mit dieser wächst. Je größer ferner die Anzahl der eintretenden Wasserdampfblasen ist, desto kleiner ist der Temperaturanstieg. Destillieren aus dem App. bei einer Wasserhöhe von 7,5 cm z. B. 32 ccm W. in 10 Min. ab, so beträgt die Temp. des sd. W. 0,0500° mehr als die im Hypsometer. Die verschiedenen Siedekurven des W. gehen bei unendlich kleiner Wasserhöhe durch die Temp. des Hypsometers. Ähnliche Beobachtungen kann man auch machen, wenn das sd. W. nicht durch eingeleiteten Wasserdampf, sondern durch Flammen, den elektrischen Strom usw. geheizt wird. Für die Temperaturerhöhung der sd. Fl. über den wahren, hypsometrischen Kp. wird die Formel: $t^0 = k \frac{a \cdot h^2}{h + \beta}$ abgeleitet, in der h die Höhe der Fl., k eine Konstante 0,0131, a eine andere Konstante, die vom mittleren Raume der Dampfblasen abhängt, und β eine Konstante ist, die von der Verdampfungsgeschwindigkeit abhängig ist. Bei einer Wasserkondensation von 8, 16 und 32 ccm in 10 Minuten ist $\beta = 4,14, 5,26$ u. 8,0. Um den wahren Siedepunkt einer Fl. zu erhalten, empfiehlt es sich daher, mit sehr kleinen Flüssigkeitsmengen zu arbeiten, oder aus mehreren Verss. auf eine unendlich kleine Menge zu extrapolieren. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 85. 477—89. 18/10. [23/3.] MEYER.

Earl of Berkeley und M. P. Appleby, *Über die Siedepunkte einiger gesättigter wässriger Lösungen*. Die Bestst. der Siedetemp. der gesättigten Lsgg. wurden im Anschluß an die in der vorhergehenden Arbeit beschriebene Methode ausgeführt. Die wahre Siedetemp., bezogen auf die Temp. des sd. W. im Hypsometer, wurde durch Extrapolation der Verss. auf eine unendlich kleine Flüssigkeitshöhe ermittelt. Das Sieden der gesättigten Lsg. wurde durch Einleiten von Wasserdampf in das mit festem Salz beschickte BUCHANANSche (LANDSBERGER-SAKURAIsche) Siedegefäß hervorgerufen. Auf 760 mm bezogen, ergaben sich folgende Werte:

Substanz	Siedetemperatur	Substanz	Siedetemperatur
NaCl	108,668°	Cs ₂ SO ₄	109,964°
KCl	108,599°	Tl ₂ SO ₄	100,317°
RbCl	113,710°	NaNO ₃	120,20°
CsCl	119,919°	KNO ₃	115,549°
TlCl	100,098°	CsNO ₃	107,223°
Na ₂ SO ₄	102,885°	Sr(NO ₃) ₂	106,790°
K ₂ SO ₄	101,392°	Caesiumalaun	100,527°
Rb ₂ SO ₄	103,511°		

Der Versuchsfehler ist höchstens 0,005°. Aus den gefundenen Zahlen werden auch die osmotischen Drucke berechnet. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 85. 489—505. 18/10. [23/3.] MEYER.

Marcel Delépine, *Über die Flüchtigkeit von Schwefelverbindungen*. Auf Grund einer Gegenüberstellung der Siedepunkte von Sauerstoff- und den entsprechenden Schwefelverb. (Äther und Thioäther, Ester und Thioester, Amide, Imide und entsprechende Schwefelverb., sowie diverse andere, auch anorganische Verb.) läßt sich folgender Satz aufstellen: Der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel erhöht den *Siedepunkt* der Verb., ausgenommen, wenn dieser Ersatz im Hydroxyl (Oxyhydril) des W. und der Anfangsglieder der Alkohol-, Phenol- und Säurereihe stattfindet. Auch bei den höher sd. Ausnahmen mit Hydroxylfunktion steigt der Siedepunkt der homologen geschwefelten Verb. viel rascher als der Siedepunkt der Sauerstoffverb., so daß ein Punkt eintritt, oberhalb dessen auch in diesen Reihen die Sulphydrylverb. höher sd. als die Hydroxylverb. Dieser Punkt liegt für die gesättigten Alkohole der Fettreihe bei C₇, für die Phenole beim Carvacrol und α -Naphthol. Die Differenz tritt besonders hervor bei Verb. mit niederem Kp. [(CH₃)₂O, CO₂, COCl₂, C₂H₄O], und bei den stickstoffhaltigen Verb. Auch bei mehreren successiv erfolgenden Substitutionen, CH₃-CO-OCH₃, CH₃O-CO-OCH₃, (CH₃)₂N-CO-OCH₃, ist die Erhöhung eine beträchtliche. Die Substitution von O durch S vermindert die Flüchtigkeit in den Molekülen, welche in Hinsicht auf die Assoziation vergleichbar sind; die Anomalien bekräftigen die von RAMSAY und SHIELDS festgestellte molekulare Komplexität der Hydroxylverb. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 725—27. [16/10.*]) BLOCH.

Rudolf Komp, *Die grüne Kohlenbande $\lambda = 5635$* . Bandenspektren sind wegen ihrer Lichtschwäche und Übereinanderlagerung schwer zu verfolgen. Die grüne Kohlenbande, die Vf. untersucht, ist von den fünf Kohlenbanden bisher am schlechtesten bekannt. Als Lichtquelle diente der galvanische Lichtbogen, der auf den Spalt des Spektrographen projiziert wurde. Der kontinuierliche Hintergrund konnte durch Ablenden beseitigt werden. Die Bande tritt um so deutlicher auf, je mehr der Bogen zischt und knattert. Zur Beseitigung der Cyanlinien brannte der Bogen in einer CO₂-Atmosphäre. Die Aufnahmen wurden mit einem großen Konkavgitter in der zweiten Ordnung gemacht. Die störenden violetten Strahlen dritter Ordnung wurden durch ein GelbfILTER absorbiert. Die Resultate der Ausmessung sämtlicher Spektrallinien sind in Tabellen angegeben. Vf. schätzt seine Genauigkeit auf 0,02—0,03 Angströmeinheiten. Die grüne, zweite Kohlenbande bietet ein ähnliches Bild wie die früher untersuchte dritte, was auf Zusammengehörigkeit und gemeinsamen Ursprung hinweist. Vom ersten Bandenkopfe geht eine Reihe von starken Linien aus, die in zwei Serien A und B zerfällt. Vorgelegt ist jeder starken Linie eine feinere. So entstehen die Serien A₁ und B₁. Zwischen den einzelnen Gliedern von A und B treten vor dem zweiten Banden-

kopfe viel schwächere Triplets auf, die sechs Serien bilden. Diese werden allmählich immer stärker und rücken näher auf die Hauptserien (A, A₁, B, B₁) zu. Die Linienabstände innerhalb einer Bande wachsen allmählich mit dem Abstand vom Bandenkopf. Das zweite Gesetz von DESLANDRES wird von den Serien nicht erfüllt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 10. 117—34. Oktober. Bonn. Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

M. G. Levi und O. Garavini, *Neue Studien über die Bereitung von Borax. II. Mitteilung.* (Vgl. LEVI u. CASTELLANI, Gazz. chim. ital 40. I. 138; C. 1910. I. 1560.) I. Reaktionen zwischen Borsäure u. Chlornatrium in trockner Luft u. bei Temperaturen zwischen 100 u. 230°. Die Rk. beginnt entgegen früheren Annahmen schon unter 140°. Bereits zwischen 110—120° ist sie gut nachweisbar; so werden bei 120° etwa 1% von NaCl zersetzt. Allerdings ist MENDINI darin beizustimmen, daß bei 140° die Reaktionsgeschwindigkeit eine ganz andere ist (10,5% des Salzes sind zers.). Die Rk. setzt wohl auch mit der B. von Metaborsäure (Umwandlungspunkt der Borsäure in Metaborsäure 107—108°) und nicht, wie bisher angenommen, von Pyroborsäure (Übergang der Metaborsäure in Pyroborsäure bei 138—140°) ein. Die Durchschnittsgrenze von 17% des zers. NaCl erreicht man bei 170°; sie bleibt dann konstant, auch wenn man die Temp. auf 230° und noch höher ansteigen läßt. Bei 170° beträgt die Zers. des NaCl schon nach 23 Minuten 15,4, nach 2 Stdn. 16,4 und nach 3 Stdn. 17,1%, und über diese Grenze steigt die Zers. nicht, selbst bei 8-stdg. Erhitzen. Wahrscheinlich tritt in dem System ein Gleichgewichtszustand ein, der durch die Ggw. einer gewissen Menge Natriumborat in der festen M. bedingt ist. Diesbezügliche Verss. bei 170° in Ggw. von Borax, Na₂B₄O₇, ergaben, daß schon 0,2 g des letzteren die Zers. des NaCl auf 13,5, 2 g Borax auf etwa 3% erniedrigen. Die Ggw. irgend einer inerten Substanz, wie z. B. Quarz, statt Borax, hat auf die Rk. dagegen keinen störenden Einfluß.

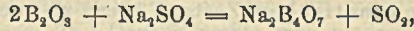
II. Verss. über 250 bis zu 1200° in trockner Luft. Die Verss. wurden in einem Platintiegelofen von W. C. HERAEUS in Hanau durchgeführt u. ergaben, daß bis zu 500° keine größere Zers. als wie bereits bei 150° (16,7% des NaCl) erreicht wurde. Zwischen 500—600° steigt die Zers. an, u. gleichzeitig beginnt sich Chlor zu entwickeln. Die Zers. nimmt über 600° weiter regelmäßig zu; bei 1200° beobachtet man eine Zers. von 75% des NaCl. Bei längerem Erhitzen geht die Zers. noch weiter und wird vollständig, aber gleichzeitig treten Verluste an Borsäure ein. Die Entw. von freiem Chlor wurde auch beim Arbeiten in einer N-Atmosphäre beobachtet, allerdings in geringerer Menge; die Entw. von freiem Cl ist durch die B. von B₂O₃ und Einw. von NaCl, durch Oxydation der HCl und Dissoziation der HCl zu erklären. Die Dissoziation der HCl tritt zwar erst bei 1500° ein, aber bei Ggw. von Katalysatoren, wie z. B. Platin, ist sie schon bei weit niederer Temp. (800—1100°) zu merken.

III. Verss. im Wasserdampf. Bis 400° ist die Zers. keine größere (18% des NaCl) als ohne Wasserdampf; über 500° übt dieser aber eine sehr beschleunigende Wrkg. aus; schon bei 800—900° ist die Rk. fast vollendet, und bei 1000° verläuft sie sehr rasch. Man erhält z. B. bei 1000° in kaum 35 Minuten denselben Grad der Zers. des NaCl wie ohne Wasserdampf bei 1200° in 4—5 Stdn. Freies Chlor findet sich nur in ganz geringen Spuren. Die Ggw. von Borax hindert hier nur etwas die Reaktionsgeschwindigkeit; die Zers. sank z. B. unter sonst gleichen Bedingungen von 90 auf 82,5%. Bezüglich der Verluste an Borsäure u. Kochsalz bei der Dest. mit H₂O-Dampf, die sich jedenfalls sehr reduzieren lassen, sind technische Verss. in der Praxis auszuführen.

IV. Verss. mit Borsäureanhydrid und Chlornatrium. Auch hier tritt

eine Rk. ein, anscheinend erst bei 500°, wo z. B. in 4 Stdn. 5,1% NaCl zersetzt wurden. Bei 600° betrug die Zers., ebenfalls in 4 Stdn., 11,06, bei 800° 13,61 (in N-Atmosphäre 7,23) und bei 1150° 32,76%. Mit steigender Temp. wurde immer reichlichere Entw. von freiem Chlor beobachtet. Die Verss. wurden ebenfalls in den Platingefäßen durchgeführt.

V. Rk. zwischen Borsäure u. Natriumsulfat. In 4 Stdn. bei 1200° zers. sich nur 59% des Sulfats ohne H₂O-Dampf; die Rk. beginnt erst bei 500°, einer Temp., bei der Pyroborsäure vielleicht überhaupt nicht mehr besteht u. bereits in Anhydrid verwandelt ist, das übrigens, wohl nach dem Schema:



mit derselben Geschwindigkeit wie die Borsäure selbst reagiert. H₂O-Dampf beschleunigt die Rk., die z. B. bei 400° bei 4-stdg. Erhitzen für Borsäure 2,4% des Na₂SO₄, bei 2-stdg. Erhitzen bei 800° 23,4 u. bei 4-stdg. Erhitzen bei 1200° 85,7% beträgt. (Gazz. chim. ital. 41. I. 756—81. 30/8. 1911. [8/11. 1910.] Pisa-Palermo.)

ROTH-Cöthen.

Karl Schulz, *Über die mittlere spezifische Wärme einiger Silicate im kristallisierten und im amorphen Zustande zwischen 20 und 100°*. Unterss. über die Werte der spezifischen Wärme desselben Silicats im kristallisierten und amorphen Zustande unter gleichen Bedingungen des Druckes und der Temp. sind wenig gemacht worden, verdienen aber ein Interesse wegen der Frage nach dem Vorzeichen der Differenz, da BOGOJAWLENSKI (TAMMANN, Krystallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903) die mittlere spezifische Wärme der Gläser von Leucit u. Mikroklin kleiner fand, als die der Mineralien, während beim Eläolith das Umgekehrte der Fall war. Die Unterss. des Vfs. (wegen der Apparatur siehe das Original) ergaben für die mittlere spezifische Wärme zwischen 20 und 100° die in der untenstehenden Tabelle zusammengefaßten Werte; in allen untersuchten Verbb. hat sich also die spezifische Wärme des Glases größer gezeigt, als die des kristallisierten Minerals:

	amorph	kristallisiert	Differenz
PbSiO ₃	0,078 86	0,078 07	+0,000 79
Adular, St. Gotthard	0,1895	0,1855	+0,0040
Mikroklin mit Albit von Arendal	0,1919	0,1865	+0,0054
„ „ „ „ Miask	0,1884	0,1845	+0,0039
„ „ „ „ Saetersdalen	0,1909	0,1878	+0,0031
Spodumen, Brancheville	0,2176	0,2161	+0,0015.

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 632—40. 15/10. Berlin.)

ETZOLD.

W. B. Haines, *Der Einfluß der Temperatur auf die Dehnbarkeit des Zinks*. Zink wird bei 150° weich und geschmeidig, bei 200° aber wieder spröde und hart. Zur genaueren Feststellung dieser Änderungen wurde die *Dehnbarkeit von Zinkdrähten* zwischen 10 u. 200° gemessen und in Kurven ausgedrückt. Die Dehnbarkeit wird bei konstanter Temp. mit wechselnder Belastung größer, ändert sich aber sehr mit der Temp. Nachdem sie bis 90° gewachsen ist, geht sie einige Grade über 90 stark herunter, um von 110° an wieder allmählich zuzunehmen. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 85. 526—32. 18/10. [7/6.] University College. London.)

MEYER.

Siegfried Hilpert und Theodor Dieckmann, *Zur Kenntnis der ferromagnetischen Verbindungen des Mangans mit Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut*. (Vgl. S. 1306 und WEDEKIND, VEIT, S. 1514.) Beim Erhitzen über eine bestimmte Temp. verschwindet die Magnetisierbarkeit der ferromagnetischen Substanzen vollständig, um beim Abkühlen wieder zurückzukehren. Fe wird über 750° unmagne-

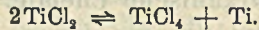
tisch, Ni über 320°, Co erst über 1100°. — Die untersuchten Verb. wurden nach neuen Methoden hergestellt, das Phosphid im Druckrohr, Antimonid und Bismutid auf dem Umweg über die Amalgame, um zu hohe Temp. bei der Darst. zu vermeiden. Es ergab sich, daß die Temp., bei welchen die Magnetisierbarkeit beim Erhitzen verschwindet, sich in derselben Reihe ordnen, wie die At.-Geww. der mit dem Mn verbundenen Elemente: MnP bei 18—26°, MnAs bei 40—45°, MnSb bei 320—330°, MnBi bei 360—380°. Beim Phosphid läßt sich diese Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Temp. bequem in einem Vorlesungsversuch demonstrieren. — Phosphid und Arsenid gehen aus dem ferromagnetischen in einen stark paramagnetischen Zustand über; sie werden auch über der kritischen Temp. durch einen starken Elektromagnet angezogen. — Die absoluten Größen der Magnetisierbarkeiten wurden nicht gemessen. Schätzungsweise ist das Antimonid am stärksten magnetisch; dann folgen Arsenid, Phosphid u. Bismutid.

Manganphosphid, durch 10—20-stdg. Erhitzen auf 600° von Mn (aus Amalgam) und rotem P im Rohr; man zieht das Reaktionsprod. mit 10%ig. HCl aus und trocknet im Vakuum über P₂O₅. Es wurden Phosphide mit 36,1% P (MnP), 40% und solche mit einem Gehalt, welcher annähernd dem MnP₂ entsprach, hergestellt. Die kritische Temp. des Ferromagnetismus wird durch Änderungen der Zus. nicht verschoben; nur nimmt die Magnetisierbarkeit mit steigendem P-Gehalt ab. Dieselbe Erscheinung findet sich in dieser ganzen Reihe von Mn-Verb. Die Mn-Phosphide bilden geruchlose, schwarze Pulver, die beim Erhitzen an der Luft ähnlich wie P verbrennen und ferromagnetische, schwarze Oxydationsprodd. geben; sie sind l. in verd. HNO₃, unl. in h. HCl und konz. HNO₃. — *Manganantimonid* (die Verb. MnSb dürfte einheitlich sein); zur Darst. mischt man elektrolytisch hergestelltes Mn-Amalgam mit der berechneten Menge gepulverten Antimons, erhitzt in H₂-Atmosphäre das Hg zum Sieden und destilliert nach eingetretener Lsg. das Hg ab. In gepulvertem Zustande ist die Substanz grau und verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter B. schwarzer, unmagnetischer Substanzen; ll. in verd. HNO₃; l. in h. HCl. — *Manganbismutid* wird analog dem Antimonid gewonnen; hier speziell ist der Umweg über das Amalgam vorteilhaft, da die Metalle wegen ihres verschiedenen F. sich nur schwer legieren. Die Verb. bildete einen vollständig durchgeschmolzenen Regulus von silberweißer Farbe, der an der Luft nach längerem Liegen dunkel wurde; in ihren chemischen Eigenschaften bezüglich des Erhitzens an der Luft und der Löslichkeit in SS. gleicht die Verb. dem Antimonid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2831—35. 21/10. [12/8.] Berlin. Anorg. u. eisenhüttenmänn. Lab. d. Techn. Hochschule.) Jost.

Arthur Stähler und Fritz Bachran, *Zur Kenntnis des Titans*. IV. Mitteilung. (III.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3200; C. 1909. II. 1534.) Die Darst. des *Titantrichlorids*, TiCl₃, beruht auf der ST. CLAIRE-DEVILLESchen Abschreckungsmethode; ein Gemisch von TiCl₄-Dampf und H₂ wird in einen Kupferkühler geleitet, der im Innern einen elektrisch auf helle Rotglut gebrachten Silundstab enthält (Figur im Orig.). Letzterer wird schwach verändert (TiCl₄ + Si = SiCl₄ + Ti); an seiner Oberfläche scheidet sich Ti ab, wodurch die Leitfähigkeit allmählich erhöht wird. Das SiCl₄ verflüchtigt sich mit dem H₂ und beeinträchtigt so die Umsetzung: 2TiCl₄ + H₂ ⇌ 2TiCl₃ + 2HCl nicht. Nach Verdrängen von Luft und W. durch H₂ wird mit TiCl₄-Dampf beladener H₂ in den Reaktionsraum geleitet. Im Laufe von 2 Stdn. überzieht sich das Kupferrohr innen mit einer dicken Schicht TiCl₃. — Bringt man dieses bei völligem Luftabschluß in ein Porzellanrohr und erhitzt im H₂-Strom auf 660—700°, so destilliert TiCl₄ und *Titandichlorid*, TiCl₂, bleibt zurück: 2TiCl₃ ⇌ TiCl₂ + TiCl₄. Das so erhaltene Dichlorid ist in geringem Grade durch metallisches Ti verunreinigt. Das Prod. bildet ein tief-

schwarzes Pulver, das bei direktem Herausnehmen aus der H_2 -Atmosphäre an der Luft explosionsartig verpufft; letzteres tritt nicht ein, wenn der H_2 vorher durch CO_2 verdrängt wurde. Mit verd. SS. gibt die Substanz unter H_2 -Entw. eine farblose Lsg. von zweiwertigem Ti, die sich an der Luft bald braun, dann violett färbt und schließlich farblos wird, während ein Teil als schwerer l. schwarzes Pulver zurückbleibt. Das Salz sublimiert im Vakuum bei 300° und scheidet sich an kühleren Stellen wieder ab. Die einzige einwandfreie *Rk. auf zweiwertiges Ti* ist bis jetzt die mit $TiCl_4$ in salzsaurer Lsg. sofort auftretende Violett färbung ($TiCl_3$).

Das bei ca. 700° gewonnene $TiCl_3$ löst sich in W. nicht völlig auf; der Rückstand reduziert die darüberstehende, an der Luft violett gewordene Lsg. stets wieder zu zweiwertigem Ti. Danach mußte eine niedrigere Stufe des Ti oder Ti selber vorliegen, welches durch weitere Zerlegung entstanden war:



Erhitzt man $TiCl_3$ im H_2 -Strom auf 1100° , so destilliert $TiCl_4$ ab, und es hinterbleibt Titan als dunkelgraue, schwammige M. Das Prod. verbrennt in der Bunsenflamme (im Gegensatz zu $TiCl_3$) ohne B. von Titanchloriddämpfen mit blendend-weißem Lichte zu Titansäure. Die Substanz ließ sich bis zu 94,4% Ti anreichern. Ein höherprozentiges Ti dürfte in der Apparatur nicht darstellbar sein, denn das Gefäßmaterial wurde trotz der darauf niedergeschlagenen Ti-Decke immer noch etwas angegriffen. Auch im Vakuum bei $800-850^\circ$ wurde nur ein 91–94%ig. Ti erhalten. — Auf die angewandte Chloridmenge bezogen, sind die Ausbeuten an Ti nur gering; denn nach der Gleichung: $2H_2 + 3TiCl_4 = 2TiCl_3 + Ti + 4HCl$ kann man aus 20–25 g $TiCl_4$ im besten Falle 2,4, bzw. 3,0 g Metall gewinnen, wobei allerdings $\frac{2}{3}$ des angewandten $TiCl_4$ zurückgewonnen werden. — Bei den Reduktionsvorgängen handelt es sich um Gleichgewichte, an welchen sich nicht weniger als 4 Valenzstufen eines und desselben Elements beteiligen.

Vf. versuchten, noch auf anderem Wege zu zweiwertigem Ti zu gelangen. Die Angaben von v. D. PFORDTEN (LIEBIGS Ann. 237. 201), der durch Einleiten von H_2S in wasserfreies $TiCl_4$ in der Kälte $TiCl_3$, in der Wärme $TiSCl$ erhielt, können nicht bestätigt werden. Wahrscheinlich entstehen Sulfochloride des vierwertigen Ti, die vielleicht die Zus. $TiSCl_2$ haben. — Behandelt man $TiCl_4$ im Rohr bei $800-850^\circ$ mit H_2S , so scheidet sich eine feste Kruste von *Titandisulfid*, TiS_2 , ab; die B. niederer Stufen war nicht nachzuweisen. — Schließlich wurden noch Verss. angestellt, das $TiCl_4$ durch Einw. von Metallen in $TiCl_3$ zu verwandeln. Schüttelt man $TiCl_4$ im Rohr bei 400° mit feingepulvertem Al, Sb, As und Sn, so erfolgt Überführung in $TiCl_3$ (Umsetzung nicht vollständig). — Formiate des dreiwertigen Ti. Die zugänglichsten Salze sind $TiCl_3 \cdot 6H_2O$, das violette Sesquisulfat und einige Doppelsalze dieser, die sämtlich leicht durch Elektrolyse darzustellen sind. Reines *Ti^{III}-Formiat* krystallisiert sehr schwer. — Gibt man zu einer Lsg. von Ti-Chlorid bei Luftabschluß eine Lsg. von Na-, NH_4 - oder K-Formiat, so scheiden sich olivengrüne, aus mkr. Nadeln bestehende Pasten ab; es liegen Doppelsalze eines basischen Ti-Formiats von komplizierter Zus. vor: *Titanammoniumformiat*, $Ti(HCO_2)_3 \cdot 3Ti(HCO_2)_2OH \cdot 2NH_4 \cdot HCO_2 \cdot H_2O$ u. *Titankaliumformiat*, $Ti(HCO_2)_3 \cdot 3Ti(HCO_2)_2OH \cdot 2HCO_2K$. Ebenso ließ sich ein ähnliches Ba-Salz isolieren. Die Ti-Doppelformiate sind in W. mit olivgrüner Farbe l. und werden darin bereits bei 50° hydrolytisch in dunkelblaues Ti-Hydroxyd und Ameisensäure gespalten. Beim Erhitzen der Salze bei Luftabschluß entweicht Formaldehyd:



Während die trockenen Salze an der Luft verhältnismäßig beständig sind, ist ihre Lsg. sehr zers.; es scheidet sich Titansäure ab. Die Salze eignen sich als

Beizstoffe. — *Titantrichlorid als Reagens auf Gold* (von A. STÄHLER). $TiCl_3$ verhält sich gegen Au-Lsgg. ähnlich wie Stannochlorid. Gibt man zu einer sehr stark verd. Au-Lsg. einige Tropfen wss. $TiCl_3$ -Lsg., so entsteht sofort intensive Violettfärbung (kolloidales Au an Titansäure adsorbiert). Kocht man einige Zeit, so fällt ein voluminöser, dunkelblauer Nd. aus, der beim Trocknen stark zusammenschrumpft und sowohl Au, wie Ti-Säure enthält. Der trockene Nd. ist in NH_3 unl. Die Rk. zwischen Au-Lsgg. und $TiCl_3$ ist fast so empfindlich wie die Cassiuspurpurreaktion. Man kann mit dreiwertigem Ti noch Au in einer Verdünnung von 1 Tl. in 20 Millionen Tln. W. erkennen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2906—15. 21/10. [29/7.] Berlin. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

Organische Chemie.

A. Ries, *Chemisch-krytalographische Untersuchung der Chloro- und Bromoplatinate und -stannate der quaternären Ammoniumbasen*. Die makroskopisch erhaltenen Modifikationen der nämlichen Substanz sind so numeriert, daß die der niedrigsten Temp. entsprechende die Zahl 1 erhielt, die übrigen bekamen je nach der relativen Temperaturhöhe, bei der sie entstehen, die folgenden arabischen Ziffern. Die 6 aufgefundenen regulären Modifikationen sind mit griechischen Buchstaben bezeichnet. Die der niedrigsten Temp. entsprechende reguläre Modifikation mit deutlicher Spaltbarkeit nach {111}, über deren Symmetriegrad nichts näheres ausgesagt werden kann, erhielt die Bezeichnung Regulär (α), die übrigen 5, deren Punktsysteme bekannt sind, nach der ihnen zukommenden Temperaturlage die Buchstaben α , β . . . ϵ , die entsprechenden Pseudoregulären erhielten die verdoppelten griechischen Buchstaben. Zur näheren kurzen Bezeichnung der bei den höheren Homologen auftretenden 4 tetragonalen, bzw. pseudotetragonalen Modifikationen wurden lateinische Buchstaben gewählt. — *Ammoniumhexachloroplatinat*, $PtCl_6(NH_4)_2$. 1. (δ)-Modifikation, regulär, wahrscheinlich hexakistetraedrisch. Bei tiefen Temp. beständig. 2. ($\epsilon\epsilon$)-Modifikation, pseudooktaedrisch. Beständig bei tiefen Temp. bis wenige Grad unter 0. 3. (ϵ)-Modifikation, hexakisoktaedrisch. Isotropie beständig von etwas unter 0 bis zum Zersetzungspunkt. Bei sehr tiefen Temp. vielleicht noch eine 4. pseudokubische (-hexakistetraedrische) Modifikation. — *Ammoniumhexachlorostannat*, $SnCl_6(NH_4)_2$. 1. (δ)-Modifikation, regulär, wahrscheinlich hexakistetraedrisch, sonst wie beim Chloroplatinat. 2. ($\epsilon\epsilon$)-Modifikation, pseudooktaedrisch, beständig von tiefen Temp. bis etwas unter 0. 3. (ϵ)-Modifikation, regulär, hexakisoktaedrisch, D.¹⁷ 2,40. Bei den folgenden Verbb. wurde eine pseudosymmetrische (-hexakisoktaedrische) 1. ($\epsilon\epsilon$)- und eine reguläre (hexakisoktaedrische) 2. (ϵ)-Modifikation nachgewiesen: *Tetramethylammoniumhexachloroplatinat*, $PtCl_6(N \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3)_2$, 1. stabil von tiefen Temp. bis -58° , 2. von -58° bis zum Zersetzungspunkt. 2. hat D.¹⁶ 1,811. — *Tetramethylammoniumhexachlorostannat*, $SnCl_6(N \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3)_2$, 2. hat D.¹⁷ 1,508. — *Tetramethylammoniumhexabromoplatinat*, $PtBr_6(N \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3)_2$, 2. hat D.¹⁸ 2,402. — *Tetramethylammoniumhexabromostannat*, $SnBr_6(N \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3)_2$, 2. hat D.¹⁷ 2,147. — *Trimethyläthylammoniumhexachloroplatinat*, $PtCl_6(N \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5)_2$, 1. stabil von tieferen Temp. bis $+2^\circ$, 2. von $+2^\circ$ aufwärts. Letztere hat D.¹⁷ 1,762. — *Trimethyläthylammoniumhexachlorostannat*, $SnCl_6(N \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5)_2$, Gleich dem vorigen. 2. hat D.¹⁷ 1,479. — *Trimethyläthylammoniumhexabromoplatinat*, $PtBr_6(N \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5)_2$, 1. wird bei 0° einfachbrechend, 2. hat D.¹⁷ 2,319. — *Trimethyläthylammoniumhexabromostannat*, $SnBr_6(N \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5)_2$, 2. mit D.¹⁸ 2,043.

Trimethyl-n-propylammoniumhexachloroplatinat, $PtCl_6(N \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7)_2$.

Zersetzungspunkt ca. 252°. 4 Modifikationen: 1. ($\delta\delta$), pseudosymmetrisch(-hexakis-tetraedrisch) aus ($\epsilon\epsilon$) bei ca. -180° . 2. (δ) regulär, wahrscheinlich hexakistetraedrisch. 3. ($\epsilon\epsilon$) bei 12° durch Verdunstung über H_2SO_4 , bei 17° regulär werdend, pseudosymmetrisch(-hexakisoktaedrisch). 4. (ϵ), regulär, hexakisoktaedrisch, entsteht bei ca. 17° . — *Trimethyl-n-propylammoniumhexachlorostannat*, $SnCl_6(N \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5)_2$. 2 Modifikationen: 1. ($\epsilon\epsilon$), pseudosymmetrisch(-hexakisoktaedrisch), D.¹⁷ 1,545, bei Zimmertemp. 2. (ϵ), regulär, hexakisoktaedrisch, bei $20-22^\circ$. — *Trimethylisopropylammoniumhexachloroplatinat*, $PtCl_6(N \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot iC_3H_7)_2$. 2 Modifikationen: 1. (γ), regulär, dyakisdodekaedrisch, D.¹⁶ 1,871, Beginn der Umwandlung bei 11° . 2. rhombisch (hexagonal berechnet), 1 : 1,2936, bei $18-25^\circ$ erhalten. — *Dimethyldiäthylammoniumhexachloroplatinat*, $PtCl_6(N \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5)_2$, F. 259° unter Zers. 2 Modifikationen: 1. ($\delta\delta$), tetragonal-skalenoedrisch, 1 : 1,0875, D. 1,799. 2. (δ), regulär, hexakistetraedrisch, stabil von 76° aufwärts. — *Dimethyldiäthylammoniumhexachlorostannat*, $SnCl_6(N \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5)_2$. 2 Modifikationen: 1. ($\delta\delta$), pseudosymmetrisch, wahrscheinlich triklin, D.¹⁹ 1,528. 2. (δ), regulär, hexakistetraedrisch, stabil von 89° aufwärts. — *Dimethyldiäthylammoniumhexabromoplatinat*, $PtBr_6(N \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5)_2$. 3 Modifikationen: 1. ($\delta\delta$), pseudosymmetrisch, annähernd tetragonal-skalenoedrisch, 1 : 1,1106, D.¹⁷ 2,35. 2. monoklin, sphenoidisch, 0,7848 : 1 : 0,7525, $\beta = 95^\circ 23'$, D.¹⁸ 2,347, stabil von gewöhnlicher Temp. bis 76° . 3. regulär, wahrscheinlich hexakistetraedrisch, stabil von 73° bis zum F. — *Dimethyldiäthylammoniumhexabromostannat*, $SnBr_6(N \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5)_2$. 3 Modifikationen: 1. ($\delta\delta$), triklin (pseudotetragonal und mimetisch), D.¹⁸ 2,083. 2. monoklin sphenoidisch, 0,7601 : 1 : 0,7331, $\beta = 100^\circ 7'$. 3. regulär, hexakistetraedrisch, stabil über 66° . — *Methyltriäthylammoniumhexachloroplatinat*, $PtCl_6(N \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5)_2$, F. 250°. 2 Modifikationen: 1. ($\epsilon\epsilon$), pseudosymmetrisch, wahrscheinlich monoklin, D. 1,731, stabil von unter $0-32^\circ$. 2. (ϵ), regulär, hexakisoktaedrisch, stabil von 32° aufwärts. — *Methyltriäthylammoniumhexachlorostannat*, $SnCl_6(N \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5)_2$. 2 Modifikationen: 1. ($\epsilon\epsilon$), pseudosymmetrisch (-hexakisoktaedrisch), D.¹⁷ 1,478. 2. (ϵ), regulär, hexakisoktaedrisch, stabil von 36° aufwärts. — *Methyltriäthylammoniumhexabromoplatinat*, $PtBr_6(N \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5)_2$. 2 Modifikationen: 1. ($\epsilon\epsilon$), pseudosymmetrisch(-hexakisoktaedrisch), D.¹⁷ 2,25, bei gewöhnlicher Temp. 2. (ϵ), regulär, hexakisoktaedrisch, beim Abkühlen bis auf 32° , stabil bis zum Zersetzungspunkt. — *Methyltriäthylammoniumhexabromostannat*, $SnBr_6(N \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5)_2$. 2 Modifikationen: 1. ($\epsilon\epsilon$), pseudosymmetrisch(-hexakisoktaedrisch), D.¹⁸ 1,987, stabil unter 22° , Einzellamellen wahrscheinlich monoklin. 2. (ϵ), regulär, hexakisoktaedrisch, stabil von 22° aufwärts.

Trimethyl-n-butylammoniumhexachloroplatinat, $PtCl_6(N \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot C_4H_9)_2$. Zersetzungspunkt bei ca. 259° . 2 Modifikationen: 1. (γ), regulär, dyakisdodekaedrisch. Beim Abkühlen von 50° auf Zimmertemp. 2. (δ), regulär, hexakistetraedrisch, beim Abkühlen etwas unter 60° . — *Trimethyl-n-butylammoniumhexachlorostannat*, $SnCl_6(N \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot C_4H_9)_2$. 2 Modifikationen: 1. (γ), regulär, dyakisdodekaedrisch, D.¹⁷ 1,531. Optische Anomalien, die bei ca. 190° verschwinden. 2. (δ), regulär, hexakistetraedrisch. — *Trimethylisobutylammoniumhexachloroplatinat*, $PtCl_6(N \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot iC_4H_9)_2$. 4 Modifikationen: 1. ($\gamma\gamma$), pseudosymmetrisch (-dyakisdodekaedrisch), D.¹⁷ 1,751, bei 10° durch Verdunsten. 2. vermutlich triklin, D.¹⁸ 1,692, quadratische Tafeln oder Sechsecke, am besten zwischen 50 und 60° . 3. (γ), regulär, dyakisdodekaedrisch, beim Verdunsten eines h. Tropfens über 60° . 4. (δ), regulär, hexakistetraedrisch, stabil von 167° aufwärts, metastabil zwischen 144 und 167° . — *Dimethyläthyl-n-propylammoniumhexachloroplatinat*, $PtCl_6(N \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5)_2$. Zersetzungspunkt 256° . 2 Modifikationen: 1. ($\epsilon\epsilon$), pseudosymmetrisch (-hexakisoktaedrisch). 2. (ϵ), regulär, hexakisoktaedrisch, durch Erhitzen auf 100° . — *Dimethyläthyl-n-propylammoniumhexachlorostannat*, $SnCl_6(N \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot$

$C_2H_5 \cdot C_3H_7)_2$. 2 Modifikationen: 1. ($\epsilon\epsilon$), monoklin, prismatisch, pseudosymmetrisch, aus h. HCl bis etwa zu 30° herunter. 2. (ϵ), regulär, hexakisoktaedrisch, durch Erhitzen auf 104° . — *Tetraäthylammoniumhexachloroplatinat*, $PtCl_6(N \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5)_2$. Zersetzungspunkt ca. 250° . 2 Modifikationen: 1. ($\delta\delta$), pseudosymmetrisch (-hexakistetraedrisch), D. 1,716. 2. (δ), regulär, hexakistetraedrisch, durch Erhitzen auf 95° . — *Tetraäthylammoniumhexachlorostannat*, $SnCl_6(N \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5)_2$. 2 Modifikationen: 1. ($\delta\delta$), pseudosymmetrisch (-hexakistetraedrisch), D.¹⁸ 1,477. 2. (δ), regulär, hexakistetraedrisch, stabil von 108° aufwärts. — *Tetraäthylammoniumhexabromoplatinat*, $PtBr_6(N \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5)_2$. 2 Modifikationen: 1. ($\delta\delta$), pseudosymmetrisch (-hexakistetraedrisch), D.¹⁷ 2,208, stabil von unter 0 bis 124° . 2. (δ), regulär, hexakistetraedrisch, stabil von 124° aufwärts. — *Tetraäthylammoniumhexabromostannat*, $SnBr_6(N \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5)_2$. 2 Modifikationen: 1. ($\delta\delta$), pseudosymmetrisch (-hexakistetraedrisch), D.¹⁶ 1,98. 2. (δ), regulär, hexakistetraedrisch, stabil von 112° aufwärts. — *Trimethylactivamylammoniumhexachloroplatinat*, $PtCl_6(N \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot C_6H_{11})_2$. F. 220° , D.¹⁰ 1,654, monoklin sphenoidisch, 1,6487 : 1 : 2,0808, $\beta = 90^\circ 19'$, beständig bis zum Schmelzfluß. — *Trimethylisoamylammoniumhexachloroplatinat*, $PtCl_6(N \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot iC_6H_{11})_2$. F. 220° , monoklin prismatisch, 0,5837 : 1 : 1,5880, $\beta = 96^\circ 29,5'$, beständig bis zum Schmelzfluß. — *Methyldiäthyl-n-propylammoniumhexachloroplatinat*, $PtCl_6(N \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_7)_2$. Zersetzungspunkt 250° . 3 Modifikationen: 1. ($\gamma\gamma$), monoklin prismatisch, pseudodyakisdodekaedrisch, 1,1233 : 1 : 1,4583, $\beta = 90^\circ 45,5'$, D.¹⁸ 1,784. 2. (γ), regulär, dyakisdodekaedrisch, durch Erhitzen auf $78-79^\circ$ oder durch Abkühlen auf 88° . 3. ($\delta\delta$), pseudoregulär (-hexakistetraedrisch), aus h. wss. Lsg. in labilen Tetraedern. — *Dimethyldipropylammoniumhexachloroplatinat*, $PtCl_6(N \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7)_2$. Zersetzungspunkt 245° , F. 250° . 2 Modifikationen: 1. ($\delta\delta$), tetragonal-skalenoedrisch, 1 : 1,047. 2. (δ), regulär, hexakistetraedrisch, beim Erhitzen auf 224° . — *Dimethyldipropylammoniumhexachlorostannat*, $SnCl_6(N \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7)_2$. 2 Modifikationen: 1. ($\delta\delta$), tetragonal skalenoedrisch, 1 : 1,0542; D. 1,515. 2. (δ), regulär, wahrscheinlich hexakistetraedrisch, durch Erhitzen auf 175° . — *Triäthyl-n-propylammoniumhexachloroplatinat*, $PtCl_6(N \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_3H_7)_2$. Zersetzungspunkt ca. 235° . 2 Modifikationen: 1. ($\delta\delta$), monoklin prismatisch, 0,9774 : 1 : 0,9450, $\beta = 91^\circ 21'$. 2. (δ), regulär, hexakistetraedrisch, bei 104° . — *Triäthyl-n-propylammoniumhexachlorostannat*, $SnCl_6(N \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_3H_7)_2$. 2 Modifikationen: 1. ($\delta\delta$), pseudosymmetrisch (-hexakistetraedrisch), D.¹⁷ 1,48. 2. (δ), regulär, hexakistetraedrisch, von $131-132^\circ$ aufwärts stabil. — *Triäthyl-n-propylammoniumhexabromoplatinat*, $PtBr_6(N \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_3H_7)_2$. 2 Modifikationen: 1. ($\delta\delta$), pseudosymmetrisch, hexakistetraedrisch. 2. (δ), regulär, hexakistetraedrisch, durch Erhitzen auf 134° .

Methyläthyl-n-dipropylammoniumhexachloroplatinat, $PtCl_6(N \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7)_2$. Zersetzungspunkt 228° . 3 Modifikationen: 1. ($\gamma\gamma$), pseudodyakisdodekaedrisch, bei gewöhnlicher Temp. labil in mikroskopischen Formen. 2. ($\delta\delta$), pseudosymmetrisch (-hexakistetraedrisch), bei hohen und gewöhnlichen Temp. 3. (δ), regulär, hexakistetraedrisch, beim Erhitzen auf 108° . — *Methyltripropylammoniumhexachloroplatinat*, $PtCl_6(N \cdot CH_3 \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7)_2$. F. 220° . 5 Modifikationen: 1. ($\gamma\gamma$), pseudosymmetrisch (-dyakisdodekaedrisch), D.¹⁷ 1,647. Aus w. W. von 60° abwärts. 2. (γ), regulär, dyakisdodekaedrisch, D. 1,642. Aus W. zwischen 100 u. 60° . 3. ($\delta\delta$), pseudoregulär (-hexakistetraedrisch), D. 1,635. Aus h. W. von 60 bis 70° schwer zu erhalten. 4. (δ), regulär, hexakisoktaedrisch, beim Erhitzen von 3 auf $112-115^\circ$ u. dann stabil bis zum F. 5. (ϵ), regulär, hexakisoktaedrisch, beim Erhitzen von 1 auf 197° . — *Methyltripropylammoniumhexachlorostannat*, $SnCl_6(N \cdot CH_3 \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7)_2$. 3 Modifikationen: 1. ($\gamma\gamma$), pseudosymmetrisch (-dyakisdodekaedrisch), D.¹⁷ 1,434, beim Erhitzen und nachfolgenden Abkühlen als un-

beständige Lamellen. 2. (γ), regulär, dyakisdodekaedrisch, D.¹⁷ 1,43, aus h. salzsaurer Lsg. 3. (δ), regulär, hexakistetraedrisch, beim Erhitzen von 1 auf 112°. — *Methyltripropylammoniumhexabromoplatinat*, $\text{PtBr}_6(\text{N} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_3\text{H}_7)_2$. Zwei Modifikationen: 1. monoklin prismatisch, 0,9864 : 1 : 0,9971, $\beta = 95^\circ 51'$. D.¹⁷ 2,098. 2. (δ), regulär, hexakistetraedrisch, stabil von 130° aufwärts. — *Diäthylpropylammoniumhexachloroplatinat*, $\text{PtCl}_6(\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_3\text{H}_7)_2$. F. 220°. 3 Modifikationen: 1. ($\gamma\gamma$), monoklin prismatisch, pseudodyakisdodekaedrisch, 0,9883 : 1 : 0,9574, $\beta = 91^\circ 51'$. D.¹⁶ 1,677. 2. (γ), regulär, dyakisdodekaedrisch, beim Erhitzen von 1. auf 101°. 3. ($\delta\delta$), pseudohexakistetraedrisch, entsteht aus h. wss. Lsg., wandelt sich aber rasch in 1. um. — *Triäthyl-n-butylammoniumhexachloroplatinat*, $\text{PtCl}_6(\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_9)_2$. F. 220°. 2 Modifikationen: 1. (β), regulär, tetraedrisch-pentagondodekaedrisch, D.¹⁶ 1,629. Aus k. oder nicht zu h. Lsg. 2. (γ), regulär, dyakisdodekaedrisch, D.¹⁷ 1,647. Aus sehr h. Lsg. — *Triäthyl-n-butylammoniumhexabromoplatinat*, $\text{PtBr}_6(\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_9)_2$. 3 Modifikationen: 1. (β), regulär, tetraedrisch-pentagondodekaedrisch, D.¹⁷ 2,1. Aus wss. Lsg. bei 11°. 2. (γ), regulär, dyakisdodekaedrisch, durch Verdunsten eines Tropfens über freier Flamme. 3. bei 60–80° doppeltbrechend, prismatisch, in nicht meßbaren Krystallen. — *Triäthyl-n-butylammoniumhexachlorostannat*, $\text{SnCl}_6(\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_9)_2$. 3 Modifikationen: 1. ($\beta\beta$), pseudosymmetrisch (-tetraedrisch-pentagondodekaedrisch), D.¹⁴ 1,428. Durch Abkühlen salzsaurer Lsg. von 20 auf 11°, bei 51° regulär, beim Abkühlen auf 16° wieder doppeltbrechend. 2. (β), regulär, tetraedrisch-pentagondodekaedrisch. D.¹⁶ 1,4. Durch Abkühlen salzsaurer Lsg. von 60–70° auf gewöhnliche Temp. 3. (γ), regulär, dyakisdodekaedrisch. Durch Abkühlen konz. salzsaurer Lsg. von 90° abwärts, bei gewöhnlicher Temp. metastabil. — *Triäthylisobutylammoniumhexachloroplatinat*, $\text{PtCl}_6(\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{iC}_4\text{H}_9)_2$. F. 215°. 3 Modifikationen: 1. ($\beta\beta$), pseudotetraedrisch-pentagondodekaedrisch. Mikroskopisch beim Eindunsten eines Tropfens wss. Lsg. 2. (β), regulär, tetraedrisch-pentagondodekaedrisch, D.¹⁶ 1,628. Aus h. wss. Lsg. 3. monoklin prismatisch, pseudoregulär, 1,6025 : 1 : 2,2128, $\beta = 90^\circ 31'$. D. 1,602. Durch Verdunsten wss. Lsg. bei Zimmertemp. — *Triäthylisobutylammoniumhexachlorostannat*, $\text{SnCl}_6(\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{iC}_4\text{H}_9)_2$, regulär, tetraedrisch-pentagondodekaedrisch, D.¹⁶ 1,423, aus wss. schwach salzsaurer Lsg. bei Zimmertemp.

Methyläthyl-n-propylisobutylammoniumhexachloroplatinat, $\text{PtCl}_6(\text{N} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{iC}_4\text{H}_9)$, F. 212–213°. 5 Modifikationen: 1. ($\beta\beta$), pseudosymmetrisch (-tetraedrisch-pentagondodekaedrisch), D. 1,637. Durch Verdunsten wss. Lsg. über H_2SO_4 bei 11°, bis 29° stabil. 2. (β), regulär, tetraedrisch-pentagondodekaedrisch. Aus h. W. oberhalb 29° stabil. 3. (γ), regulär dyakisdodekaedrisch. Aus h. konz. Lsg. zwischen 100 und 75°. 4. ($\delta\delta$), pseudosymmetrisch (hexakistetraedrisch). Durch starkes Erhitzen und Wiederabkühlen von 1 und 2. 5. (δ), regulär, hexakistetraedrisch, durch Erhitzen von 1 und 2, stabil von 173° aufwärts. — *Äthyltripropylammoniumhexachloroplatinat*, $\text{PtCl}_6(\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_3\text{H}_7)_2$. F. 212°. 6 Modifikationen: 1. ($\beta\beta$), pseudokubisch (-tetraedrisch-pentagondodekaedrisch), aus wss. Lsg. bei 10°. 2. triklin, 1,2837 : 1 : 1,4666, $\alpha = 90^\circ 5'$, $\beta = 93^\circ 20'$, $\gamma = 90^\circ 12'$. D.¹⁷ 1,57. Durch Verdunsten wss. Lsg. bei 15–10°. 3. mimetisch, pseudokubisch, D.¹⁷ 1,571. Aus w. salzsaurer Lsg. bei 25–30° u. auf gewöhnliche Temp. 4. (β), regulär, tetraedrisch-pentagondodekaedrisch, stabil zwischen gewöhnlicher und mittlerer Temp. D.¹⁷ 1,638. 5. (γ), regulär, dyakisdodekaedrisch, durch Abkühlen h. salzsaurer Lsg. 6. (δ), regulär, hexakistetraedrisch, stabil von 116° aufwärts. — *Äthyltripropylammoniumhexachlorostannat*, $\text{SnCl}_6(\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_3\text{H}_7)_2$. 2 Modifikationen: 1. (γ), regulär, dyakisdodekaedrisch, D.¹⁷ 1,385. Aus h. W. beim Abkühlen. 2. (β), regulär, tetraedrisch-pentagondodekaedrisch, einig Mal in großen labilen Krystallen erhalten. — *Tetrapropylammoniumhexachloroplatinat*, $\text{PtCl}_6(\text{N} \cdot$

$C_3H_7 \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7)_2$. F. 198—199°. 6 Modifikationen: 1. triklin pinakoidal, pseudooktaedrisch, D. 1,515, bei gewöhnlicher Temp. stabil. 1,0095 : 1 : 1,0198, $\alpha = 93^\circ 4'$, $\beta = 90^\circ 16'$, $\gamma = 79^\circ 18'$. 2. monoklin domatisch, mikroskopisch, unterhalb mittlerer Temp. entstehend. 3. rhombisch, 0,7771 : 1 : 1,7820. D.¹⁷ 1,49, stabil zwischen 30 u. 117°. 4. ($\beta\beta$), pseudoregulär (-tetraedrisch-pentagondodekaedrisch, labil bei gewöhnlicher, stabiler bei mittlerer Temp. 5. (β), regulär, tetraedrisch-pentagondodekaedrisch, stabil von 85° aufwärts. 6. doppelbrechend, Kristallsystem unbekannt, durch Erhitzen von 1 auf 108, von 3 auf 117°. Beständig bis zum F. — *Tetrapropylammoniumhexabromplatinat*, $PtBr_6(N \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7)_2$. 5 Modifikationen: 1. tetragonal, 1 : 1,1085, D.¹⁷ 2,346. Durch Verdunsten wss. Lsg. bei 9°. 2. rhombisch, pyramidal, 0,9533 : 1 : 0,9222. D.¹⁸ 1,956. Einige Mal durch Verdunsten wss. Lsg. bei Zimmertemp. erhalten, unverändert bis ca. 190°. 3. monoklin domatisch, 0,9584 : 1 : 0,9260, $\beta = 90^\circ 30'$, D.¹⁸ 1,933, durch Verdunsten über H_2SO_4 , aber auch durch Abkühlen h. wss. Lsg. auf ca. 30°. Wird beim Erhitzen auf 153° regulär (dyakisdodekaedrische Modifikation). 4. ($\beta\beta$), pseudotetraedrisch-pentagondodekaedrisch, aus h. Lsg. bei 60—70°. 5. (β), regulär, tetraedrisch-pentagondodekaedrisch. Aus h. wss. Lsg. — *Tetrapropylammoniumhexabromostannat*, $SnBr_6(N \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7)_2$. 2 Modifikationen: 1. ditragonal bipyramidal, 1 : 0,9962, D.¹⁸ 1,758, durch Verdunsten wss. Lsg. über H_2SO_4 bei 15°. Beim Erhitzen auf 50—60° eine andere doppelbrechende Modifikation, bei 120° sinkt die Doppelbrechung sprungweise, bei 197° isotrop. 2. ($\beta\beta$), pseudosymmetrisch (-tetraedrisch-pentagondodekaedrisch), D.¹⁷ 1,757. Aus h. bromwasserstoffsaurer Lsg. durch Abkühlung. — *Tripropyl-n-butylammoniumhexachloroplatinat*, $PtCl_6(N \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7 \cdot C_4H_9)_2$. Makroskopisch nur in pseudotetragonalen Nadeln, mikroskopisch aus h. wss. Lsg. erst eine reguläre Modifikation. — *Tripropyl-n-butylammoniumhexachlorostannat*, $SnCl_6(N \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7 \cdot C_3H_7 \cdot C_4H_9)_2$. 2 Modifikationen: 1. (cc) monoklin prismatisch (pseudotetragonal), D.¹⁶ 1,362, 1,0013 : 1 : 2,8208, $\beta = 94^\circ 48,5'$. Aus schwach salzsaurer, wss. Lsg. durch Verdunsten. 2. (β), regulär, wahrscheinlich tetraedrisch-pentagondodekaedrisch. Aus h. Lsg. mikroskopische, sternförmige Aggregate, die beim Abkühlen doppelbrechend werden.

Methyltriisobutylammoniumhexachloroplatinat, $PtCl_6(N \cdot CH_3 \cdot iC_4H_9 \cdot iC_4H_9 \cdot iC_4H_9)_2$. F. 174°. 3 Modifikationen: 1. (a), rhombisch? (pseudotetragonal), 0,9915 : 1 : 0,8772. D.¹⁸ 1,696. Durch Verdunsten aus Wasser bei 16°. 2. (d), monoklin-prismatisch, 1,0538 : 1 : 2,5487, $\beta = 93^\circ 50,5'$. D.¹⁸ 1,642. Durch Verdunsten von konz. salzsaurer Lsg. bei 17—18°. 3. (α), regulär, dyakisdodekaedrisch, stabil von gewöhnlicher bis höherer Temp., aber nur mikroskopisch. — *Methyltriisobutylammoniumhexabromostannat*, $SnBr_6(N \cdot CH_3 \cdot iC_4H_9 \cdot iC_4H_9 \cdot iC_4H_9)_2$. 2 Modifikationen: 1. monoklin prismatisch, 1,5631 : 1 : 1,4914, $\beta = 116^\circ 53'$. Aus bromwasserstoffsaurer wss. Lsg. über H_2SO_4 bei 12°. 2. (α), regulär, dyakisdodekaedrisch, aus entsprechender Lsg. wie 1 bei 15° über einer anderen, nicht näher bestimmbar Modifikation. — *Äthyltriisobutylammoniumhexachloroplatinat*, $PtCl_6(N \cdot C_2H_5 \cdot iC_4H_9 \cdot iC_4H_9 \cdot iC_4H_9)_2$. F. 170°. (cc) mimetisch (pseudotetragonal). D.¹⁷ 1,562. Beim Eindunsten wss. Lsg. bei ca. 16°. Beim Erhitzen auf 36—37° tritt optische Einachsigkeit auf, und es entsteht die tetragonale (c)-Modifikation. — *Äthyltriisobutylammoniumhexachlorostannat*, $SnCl_6(N \cdot C_2H_5 \cdot iC_4H_9 \cdot iC_4H_9 \cdot iC_4H_9)_2$. 2 Modifikationen: 1. (α), regulär, dyakisdodekaedrisch, D.¹⁸ 1,327. Aus w. W. oder verd. w. HCl. 2. (cc), mimetisch, pseudotetragonal, D.¹⁷ 1,308. Aus w. W. dünne Täfelchen mit schlechten Winkelwerten. — *Äthyltriisobutylammoniumhexabromostannat*, $SnBr_6(N \cdot C_2H_5 \cdot iC_4H_9 \cdot iC_4H_9 \cdot iC_4H_9)_2$. 2 Modifikationen: 1. (b), ditragonal bipyramidal, 1 : 0,933, D.¹⁸ 1,855. Durch sehr langsame Verdunstung bromwasserstoffsaurer, wss. Lsg. bei 10—15°. 2. (a), regulär, dyakisdodekaedrisch, D. 1,7. Durch Abkühlen im schwedischen Topfe oder Verdunsten wss. bromwasserstoffsaurer Lsg. mit geringem Überschuß

an dem Bromid dieser Base bei ca. 17°. — *n*-Propyltriisobutylammoniumhexachloroplatinat, $\text{PtCl}_6(\text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{iC}_4\text{H}_9 \cdot \text{iC}_4\text{H}_9 \cdot \text{iC}_4\text{H}_9)_3$. F. 168°. 3 Modifikationen: 1. regulär, D.¹⁰ 1,509. Durch Verdunsten der wss. Lsg. bei 11–12°. Stabil bei 12–17°. — 2. (cc), mimetisch (pseudotetragonal). Durch Abkühlen h. wss. Lsg. auf mittlere oder Zimmertemp. 3. (c), tetragonal. Aus 2 durch Erhitzen auf 49–50°. — *n*-Propyltriisobutylammoniumhexachlorostannat, $\text{SnCl}_6(\text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{iC}_4\text{H}_9 \cdot \text{iC}_4\text{H}_9 \cdot \text{iC}_4\text{H}_9)_3$. 2 Modifikationen: 1. (a ?), regulär, vielleicht pentagonikositetraedrisch, D.¹⁹ 1,322. Aus W. durch Abkühlung auf Zimmertemp. 2. (cc), mimetisch (pseudotetragonal). Aus W. durch Abkühlung von ca. 40 auf 15°. Beim Erhitzen auf 46° einachsigt u. tetragonal. — Tetraisobutylammoniumhexachloroplatinat, $\text{PtCl}_6(\text{N} \cdot \text{iC}_4\text{H}_9 \cdot \text{iC}_4\text{H}_9 \cdot \text{iC}_4\text{H}_9 \cdot \text{iC}_4\text{H}_9)_4$. F. 162°. 2 Modifikationen: 1. (d), monoklin prismatisch, pseudotetragonal. 1,0179 : 1 : 2,5287, $\beta = 93^\circ 38,5'$. Aus stark salzsaurer Lsg. bei Zimmertemp. 2. rhombisch oder monoklin, 1,5204 : 1 : 0,9439. Neben der vorigen bei 11°, stabiler augenscheinlich bei 20°.

Aus dem allgemeinen Teil der Arbeit seien folgende Sätze wiedergegeben: Mit steigendem Molekulargewichte fallen im allgemeinen die FF. bez. Zersetzungspunkte. Die im Verhältnis der Metamerie stehenden Salze haben teils gleiche (z. B. Methyltripropylammoniumchloroplatinat u. seine Isomeren, oder das Tetraäthylsalz u. seine Isomeren), teils verschiedene FF. (isomere Gruppe der Triäthylmethylverb.). Alle untersuchten Verb. mit Isoradicalen besitzen niedrigeren F. als die normalen Glieder. Je kleiner das Molekulargewicht ist, in welches der Isoalkylrest eingeführt wird, um so größer ist die F.-Erniedrigung gegenüber dem normalen Salz. — Sämtliche untersuchten Chloroplatinate besitzen 6 reguläre Modifikationen und ebenso viele pseudoreguläre, aus denen die ersten bei steigender Temp. enantiotrop hervorgehen. Die bei jedem Salz der relativ niedrigsten Temp. entsprechende ist regulär (α) ohne deutliche Spaltbarkeit. Dann folgen Pseudoregulär ($\alpha\alpha$) und Regulär (α) mit dyakisdodekaedrischer Symmetrie, Pseudoregulär ($\beta\beta$) u. Regulär (β) der tetraedrisch-pentagondodekaedrischen Klasse, weiter Pseudoregulär ($\gamma\gamma$) und Regulär (γ) = dyakisdodekaedrisch, dann Pseudoregulär ($\delta\delta$) und Regulär (δ) = hexakistetraedrisch und schließlich, der relativ höchsten Temperaturlage entsprechend, Pseudoregulär ($\epsilon\epsilon$) und Regulär (ϵ) = hexakisoktaedrisch. Diese letzten 5 regulären Modifikationen besitzen durchweg vollkommene Spaltbarkeit nach {111}, also das gleiche oktaedrische Raumgitter, während die Punktsysteme verschieden sind, wie die verschiedene Symmetrie beweist.

Die Umwandlungspunkte der Chloroplatinate des tetraalkylierten Ammoniums verhalten sich umgekehrt wie ihre FF. Mit Zunahme des Molekulargewichts sinken die FF., während die Umwandlungspunkte sämtlicher aufgefundenen Modifikationen (gleichgültig ob regulär oder nicht regulär) sich erhöhen. — Bei 2 isomeren Salzen hat dasjenige mit einem oder mehreren Isoalkylen niedrigere FF. und höhere Umwandlungspunkte korrespondierender Modifikationen als das Salz mit normalen Alkylen. — Ganz allgemein ergibt sich dann: 1. Die korrespondierenden Punktsysteme zweier oder mehrerer iso- oder metamerer Salze haben einen um so höheren Umwandlungspunkt, bei welchem sie in das höher symmetrische analoge Punktsystem übergehen, je niedriger die Symmetrie des dem Punktsystem entsprechenden Moleküles ist. Mit anderen Worten: Von 2 oder mehreren korrespondierenden Punktsystemen iso- oder metamerer Salze erfordert dasjenige die größte Wärme = Energiezufuhr behufs Überführung in das höher symmetrische analoge System, welches die geringste Symmetrie des Moleküles besitzt. — 2. Die Temperaturlage der verschiedenen Modifikationen ist abhängig von 2 Faktoren, nämlich dem Molekulargewicht und der Symmetrie des Moleküls, wobei bald der eine, bald der andere Faktor Dominante oder lediglich Komponente sein kann, je nach der Zus. des Moleküls.

Die Verss. über isomorphe Mischungen zeigten, daß die Chloroplatinate und Chlorostannate lückenlos isomorph mischbar sind. Auch die Chloro- und Bromoplatinate derselben Base bilden isomorphe Mischungen in allen Verhältnissen. Benachbarte homologe Chloroplatinate, deren Differenz der Molekularvolumina kleiner ist als in den vorstehenden Gruppen, besitzen dagegen keine isomorphe Mischbarkeit korrespondierender Modifikationen (z. B. die Chloroplatinate von Tetramethylammonium u. Trimethyläthylammonium).

Die Schlußbehauptung des Vf. lautet: Sämtliche Elemente einer Vertikalreihe des periodischen Systems bilden in ihren Salzen einheitliche polymorphe Gruppen, in denen mit Zunahme des Atomgewichts die Umwandlungspunkte eine gesetzmäßige Erhöhung erfahren. (Ztschr. f. Krystallogr. 49. 513—617. 10/10. Bamberg.)

ETZOLD.

Wilhelm Steinkopf und Erwin Blümner, *Über einige Äther des Cholesterins.*

Im Hinblick auf die Annahme, daß aus dem Cholesterin entstandene rechtsdrehende Prodd. die optische Aktivität des Erdöls bedingen, untersuchen die Vff. mehrere Derivate des Cholesterins in chemischer u. optischer Beziehung. Alle untersuchten Äther erwiesen sich als linksdrehend. Bei zunehmendem Mol.-Gew. erfolgt im allgemeinen eine Abnahme der Drehung. Bei Isomeren wird die Aktivität durch die Stellung der Substituenten stark beeinflußt. Beim Erhitzen im Rohr auf 330 bis 350° lieferten alle Äther zunächst inaktive, dann rechtsdrehende Prodd.

Mit Cholesterylechlorid oder Jodäthyl liefert Cholesterinkalium keine Äther, sondern nur Cholesterin. Mit Zinkstaub oder Zinkoxyd liefert Cholesterylechlorid nur *Cholesterylen*, $C_{27}H_{44}$. Nadeln aus Ä.-A., F. 79—80°, $[\alpha]_D = -116,20^\circ$ (0,5242 g zu 19,85 ccm in Chlf. gelöst). — *Phenylcholesteryläther*, $C_{33}H_{50}O = C_{27}H_{45}OC_6H_5$. Aus Phenolnatrium und Cholesterylechlorid bei 155—160°. Blättchen aus Ä.-A., F. 157,5°, l. in Ä., swl. in A. $[\alpha]_D = -35,13^\circ$ (0,7830 g zu 21,15 ccm in Chlf. gelöst). — *p-Kresylcholesteryläther*, $C_{34}H_{52}O = C_{27}H_{45} \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus p-Kresolnatrium und Cholesterylechlorid. Blättchen aus Ä. + A., F. 154,5°, wl. in A. $[\alpha]_D = -32,95^\circ$ (1,1343 g zu 20,53 ccm in Chlf. gelöst). — *Benzylcholesteryläther*, $C_{34}H_{52}O = C_{27}H_{45}OCH_2 \cdot C_6H_5$. Aus Cholesterinkalium und Benzylchlorid. Weiße Nadeln aus A., F. 118,5°, swl. in k. A., l. in Ä. $[\alpha]_D = -26,02^\circ$ (0,8260 g zu 19,07 ccm in Chlf. gelöst). — *p-Methylbenzylcholesteryläther*, $C_{35}H_{54}O = C_{27}H_{45} \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus Cholesterinkalium u. p-Methylbenzylbromid. Bildet fl. Krystalle, F. 129—130°, Klärpunkt 141,5°, zwl. in sd. A., ll. in Ä. $[\alpha]_D = -26,32^\circ$ (1,0376 g zu 19,69 ccm in Chlf. gel.). — *m-Methylbenzylcholesteryläther*, $C_{35}H_{54}O = C_{27}H_{45} \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Analog dargestellt. Krystalle aus Ä.-A. Bildet fl. Krystalle, F. 93—94°, Klärpunkt 125°. $[\alpha]_D = -31,76^\circ$ (1,1802 g zu 19,30 ccm in Chlf. gelöst). (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 460—72. 3/10. Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

POSNER.

Otto Diels und Paul Blumberg, *Über eine Methode zur Darstellung von Cholesterinäthern.* Cholesterinäther werden aus Cholesterylechlorid und Alkoholaten nicht erhalten, da unter diesen Bedingungen das Chlorid unter HCl-Abspaltung in Cholesterilen übergeht. Nach OBERMÜLLER (Ztschr. f. physiol. Ch. 15. 44; C. 1890. II. 1018) entsteht der Benzylcholesteryläther (F. 78°) bei der Einw. von Benzylchlorid auf Na-Cholesterylat. Diese Methode versagt aber bei den einfachen Halogenalkylen. Die gewünschten Äther werden erhalten, wenn man statt der gewöhnlichen Alkoholate Magnesiumalkylate verwendet, die sich mit Cholesterylechlorid in der erwarteten Weise umsetzen und nur in geringem Grade eine HCl-Abspaltung verursachen. — Die Vff. ergänzen die von DIELS und ABDERHALDEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3102; C. 1904. II. 1534) zur Darst. des *Cholesterylechlorids* gemachten Angaben durch Mitteilung einer ausführlichen Vorschrift. — *Cholesteryle-*

methyläther, $C_{27}H_{45}O \cdot CH_3$. Aus Cholesterylchlorid, Methylalkohol und angeätztem Mg im Rohr bei 125° . Krystalle aus Aceton, F. 84° ; sl. in Ä., PAe., Chlf., Bzl., ll. in h. A. u. Eg., wl. in h. Methylalkohol; zeigt die Farbenrk. des Cholesterins. — *Cholesteryläthyläther*, $C_{27}H_{45}O \cdot C_2H_5$. Aus Cholesterylchlorid, absol. A. und Mg bei 140° . Nadeln aus Aceton, F. $88-90^\circ$. — *Cholesterylpropyläther*, $C_{27}H_{45}O \cdot C_3H_7$. Aus Cholesterylchlorid, Propylalkohol und Mg bei $140-150^\circ$. Prismen aus Aceton, F. $99,5-100,5^\circ$; ll. in Ä., PAe., Lg., Chlf., Bzl., zl. in der Wärme in A., Aceton u. Eg., wl. in h. Methylalkohol. — *Cholesterylbenzyläther*, $C_{27}H_{45}O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus Cholesterylchlorid, Benzylalkohol u. Mg bei $140-170^\circ$. Nadeln aus Aceton, F. 114 bis 115° (vgl. Einleitung), sl. in PAe., Chlf., Bzl., wl. in Aceton und Eg., zwl. in h. A. — Beim Erhitzen von α -Cholestylchlorid (DIELS, LINN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 547; C. 1908. I. 1156) mit Methylalkohol und Mg auf 140° entsteht ein *KWstoff*, $C_{27}H_{46}$. Blätter oder Prismen aus Aceton, F. 56° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2847—51. 21/10. [3/10.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

M. A. Rosanoff, Louise Gulick und Herbert K. Larkin, *Die Darstellung von Acetamid*. (Chem. News 104. 1—2. — C. 1911. II. 528.) ALEXANDER.

A. Stoffel, *Über die Bildung des Eisencarbonyls*. Es wurden bei verschiedenen Temp. und Drucken Kohlenoxyd und Eisen zusammengebracht u. bestimmt, wieviel CO aufgenommen wurde, u. wieviel Carbonyl, $Fe(CO)_5$, in Dampfform zugegen ist. Bei niedrigen Temp. unter etwa 80° wurde die Rk. zwischen CO und Fe durch das Reaktionsprod. selbst infolge der Absorption durch das Eisen stark verzögert und schließlich verhindert. Über 80° tritt die Dissoziation in den Vordergrund und verhindert die Rk. Drängt man die Dissoziation durch Druckerhöhung zurück, dann tritt sofort die Absorption als Reaktionshindernis auf. Der Einfluß der Temp. bis 60° ist nur gering. Doch scheint bei $40-50^\circ$ ein Maximum zu liegen. Große Mengen können also niemals in Dampfform erhalten werden. Bei Ggw. von Ammoniak wird die Aufnahme des CO durch das Fe stark beschleunigt, Schwefelwasserstoff scheint wenig Einfluß auf die Rk. zu haben. (Chemisch Weekblad 8. 722—34. 30/9. [9/8.] Amsterdam.) LEIMBACH.

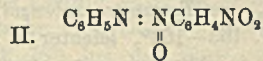
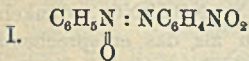
B. Ciusa, *Über die aromatischen Nitroderivate*. II. Mitteilung. (Vgl. Vf., Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 133; C. 1907. II. 1063.) Nach G. BRUNI muß, damit ein aromatisches Nitroderivat in Ameisensäure dissoziiert sein kann, ein bewegliches H-Atom im Molekül vorhanden sein. Diese Regel ist nach Vf. dahin abzuändern, daß, damit ein aromatisches Nitroderivat dissoziiert sein kann, ein freies H-Atom im Kern oder aber ein Halogen oder eine Nitrogruppe selbst in o-Stellung zu der anderen Nitrogruppe vorhanden sein muß.

Experimenteller Teil. *2,4,6,4'-Tetranitrohydrazobenzol* erhält man (l. c.) aus dem p-Nitrophenylhydrazon des Acetons durch Pikrylchlorid (K-Salz, $C_{12}H_5O_8N_3K_2$, dunkle Nadelchen mit violetter Reflex). Liefert (5 g) beim Erhitzen mit 20 ccm konz. HNO_3 das *Tetranitroazobenzol*, $C_6H_2(NO_2)_4N : NC_6H_4NO_2$, dunkelrote Nadeln (aus A.), F. $163-164^\circ$, leichter l. in Solvenzien als das entsprechende Hydrazobenzol, wl. in Alkalien mit roter Färbung (Dihydroprod. ll. mit dunkelvioletter Färbung). — *Cyclohexanonazin*, $(C_6H_{10}N)_2$. B. Bei vorsichtigem Zusatz von Cyclohexanon (1 Mol.) zu Hydrazinhydrat (2 Mol.). Farbloses Öl, bezw. weiße Krystallmasse; F. 35° , Kp.₂₅ 165° . Liefert bei 2-stdg. Erhitzen in äquimolekularer alkoh. Lsg. mit Pikrylchlorid das *Trinitrophenylhydrazon* des *Cyclohexanons*, $C_6H_{10}N_2HC_6H_2(NO_2)_3$, rote Nadeln (aus A.), F. 133° , l. in Alkalien mit rotbrauner Färbung. Das *Dinitrophenylhydrazon* des *Cyclohexanons*, $C_6H_{10}N \cdot NHC_6H_3(NO_2)_2$, gelbe Blättchen (aus A.), F. 145° , erhält man in gewohnter Weise durch Kochen

äquimolekularer Mengen von 2,4-Dinitrophenylhydrazin und Cyclohexanon in Ggw. von wenig Essigsäure. Das *p*-Nitrophenylhydrazon, $C_6H_9NNHC_6H_5NO_2$, in üblicher Weise gewonnen, bildet gelbbraune Nadelchen, F. 146°, ll. in A., unl. in W.; kann zum Nachweis auch geringer Mengen von Cyclohexanon in W. dienen. — Beim 2-stdg. Kochen äquimolekularer Mengen von α -Benzaldoxim und Pikrylchlorid in alkoh. Lsg. am Rückflußkühler wurde *Pikramid*, $C_6H_2(NO_2)_3NH_2$, F. 182°, erhalten.

Trinitropseudocumol, $C_6(CH_3)_3^{1,4,5}(NO_2)_3^{2,3,6}$, nach FITTIG (LIEBIGS Ann. 151. 261) bereitet, ergab in Ameisensäure bei ebullioskopischen Bestst. die Zahlen 128—151, ber. für $C_6(CH_3)_3(NO_2)_3$ Mol.-Gew. 255. Eine Best. der ebullioskopischen Konstante der Ameisensäure ergab in *Benzil* und *Triphenylmethan* eine Bestätigung des von BRUNI (Gazz. chim. ital. 30. II. 317) angenommenen Wertes ($K = 34$). *Trinitropseudocumol* spaltet bei längerem Kochen mit W., etwas leichter mit A. salpetrige Säure ab. In 6 g Bzl. gel., lieferte *Trinitropseudocumol* (2 g) mit 20 ccm 10%ig. alkoh. KOH ein K-Salz der Formel $(CH_3)_3C_6(NO_2)_3OK$, braune M., aus dem durch verd. HCl der Körper $(CH_3)_3C_6(NO_2)_3OH$, allerdings nicht ganz rein, in Freiheit gesetzt wurde. (Gazz. chim. ital. 41. I. 688—97. 30/8. 1911. [31/8. 1910.] Bologna. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

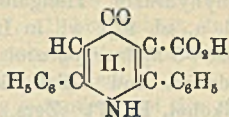
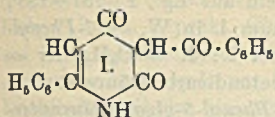
A. Angeli und Luigi Alessandri, *Untersuchungen über die Azoxyverbindungen*. Vf. ergänzen ihre frühere diesbezügliche Mitteilung (S. 942). Zur Darst. des *p*-Nitroazobenzols nach VON BAEYER wurden Eg.-Lsgg. von *p*-Nitrilanilin u. Nitrosobenzol k. gemischt, nach einigen Tagen in mit HCl angesäuertes W. gegossen und das Reaktionsprod. mehrmals aus A. unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Rote Blättchen (auch aus A.), $C_{12}H_9O_2N_3$, F. 135°, ll. in konz. HNO_3 , D. 1,45, unter B. von *p,p*-Dinitroazobenzol, $NO_2 \cdot C_6H_4N : NC_6H_4NO_2$, F. 221°. Nach ANGELI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 793; C. 1910. II. 731) mit MERCKSCHEM Perhydrol behandelt, liefert das *p*-Nitroazobenzol in Eg. die *Azoxyverb.* $NO_2C_6H_4(N_2O)C_6H_5$, gelbe Krystalle (aus Bzl.), F. 149°, die mit HNO_3 das von WERNER u. STIASNY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3256) bereits beschriebene *p,p*-Dinitroazoxybenzol, $NO_2C_6H_4(N_2O)C_6H_4NO_2$, F. 192°, ergab. Außer auf dem eben beschriebenen Wege (Verb. B) stellen Vf. das *p*-Nitroazoxybenzol noch nach ZININ (LIEBIGS Ann. 114. 28) aus Azoxybenzol durch HNO_3 (Verb. A) dar. Hellgelbe Nadeln (aus A.), F. 153°, im Sonnenlicht beständig, während Form B bei Insolation in ein rotes Pulver (*p*-Nitroazobenzol?) übergeht. Während Form A (0,5 g) mit 3 ccm HNO_3 , D. 1,48, bei 26° unverändert bleibt, geht unter gleichen Bedingungen Form B in *p,p*-Dinitroazoxybenzol, F. 192° (s. o.), über. Die letztere Verb. entsteht natürlich auch aus Form A bei längerer Einw. von HNO_3 , während bei 12-stdg. Einw. von HNO_3 , D. 1,52, sogen. *m*-Trinitroazoxybenzol, $C_{12}H_7O_7N_5$, F. 178°, erhalten wird. Beide Formen bleiben in Eg.-Lsg. gegen Brom beständig, auch nach Zusatz von Jodkryställchen. Fügt man jedoch zuerst Jod hinzu u. dann Brom ohne Lösungsmittel, so liefert Form B ein *Bromierungsprod.*, gelbliche Prismen, F. 199°. Da die Form B in ihrem Verhalten sich dem gewöhnlichen Azoxybenzol nähert, dürfte sie



analog die Formel I. aufweisen, und Form A die Formel II. zukommen, doch sind natürlich noch weitere Untersuchungen hierüber abzuwarten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 170—76. 20/8. Florenz. R. Istituto di studii superiori.) ROTH-Cöthen.

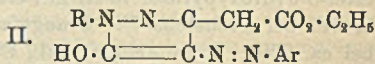
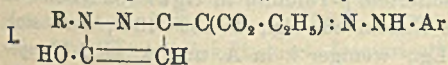
P. Petrenko-Kritschenko und Joh. Schöttle, *Über die Einwirkung von Ammoniak auf die Dehydrobenzoylessigsäure*. In einer früheren Mitteilung haben die

Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2021; C. 1909. II. 291) darauf hingewiesen, daß die von FEIST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 3736; C. 91. I. 316) als α, α' -Diphenylpyridon beschriebene Verb. eine andere Struktur haben muß. Die Vff. haben die Verb. von FEIST, von der bisher nur eine Stickstoffbest. vorliegt, aus Dehydrobenzoylessigsäure und NH_3 bei Zimmertemp. dargestellt u. durchanalysiert. Sie besitzt die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ u. ist als das Lactam der Dehydrobenzoylessigsäure (I.) aufzufassen. Die Konstitution der FEISTSchen Verb. wird sichergestellt durch Überführung in die α, α' -Diphenyl- γ -pyridoncarbonsäure, die unter Abspaltung von CO_2 α, α' -Diphenyl- γ -pyridon liefert. — α, α' -Diphenyl- γ -pyridoncarbon-säure (II.). Beim Kochen des Lactams mit alkoh. KOH. Krystalle aus Essig-



säure, F. 243—245°; l. in Essigsäure, sonst unl. — $\text{Ba}(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N})_2$. — Bei Erhitzen auf 245° geht die Säure in das von den Vff. beschriebene α, α' -Diphenyl- γ -pyridon über, das auch beim Erhitzen des obigen Lactams mit konz. HCl im Rohr auf 180° entsteht. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1194—98; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2826—30. 21/10. [11/6.] Odessa. Univ.)
SCHMIDT.

Carl Bülow und Herm. Göller, *Über [Arylamino]acetondicarbonsäureester und deren stellungsomere Kondensationsprodukte mit Hydrazinen*. Bei der Kombination von Acetondicarbonsäureestern mit Diazoniumsalzen entstehen nach BÜLOW u. HÖPFNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 71; C. 1901. I. 445) Arylaminoacetondicarbonsäureester, $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. In diesen Verb. ist diejenige der beiden Carboxäthylgruppen, die von dem Azorest am entferntesten steht, die labilere; sie wird beim Kochen mit W. abgespalten. Man erhält die bekannten Arylaminoacetessigesterkombinationen. Im Einklang hiermit steht die Kondensationsrk. der Acetondicarbonsäureesterkombinationen mit Hydrazin und Phenylhydrazin in Eg.-Lsg. Es entstehen 3-Glyoxylsäureesterarylhya-drazin-5-hydroxypyrazolon (I.). Die der Formel I. entsprechenden Phenyl- u. o-Alkylphenylverb. (C_6H_5 etc. in Ar) geben als Hydrazone in konz. H_2SO_4 mit FeCl_3 , wie die gleichartige Mesoxalsäureesterphenylhydrazone, die BÜLOWsche Rk. Ferner lösen sich die Kondensationsprodd. leicht in schwachen Ätzlaugen und in verwässertem Piperidin und werden aus den Lsgg. durch Einleiten von überschüssiger CO_2 gefällt. Dies deutet auf den phenolischen Charakter des heterocyclischen Ringes. — Mit den 3-Glyoxylsäureesterarylhya-drazin-5-hydroxypyrazolon sind die 3-Essigsäureester-4-arylamino-5-hydroxypyrazole (II.) stellungsisomer. Die Vff. haben sie abweichend von BÜLOW u. HÖPFNER durch Kombination von Diazoniumsalzen mit „1-Phenyl-3-essigester-5-pyrazolon“, bezw. „3-Essigester-5-pyrazolon“, die als heterocyclische Phenole aufgefaßt werden, dargestellt. Die Konstitution der entstehenden 1-Aryl-3-essigester-4-arylamino-5-hydroxypyrazole wird dadurch bewiesen, daß sie zuerst durch Verseifung in die entsprechenden SS. übergeführt werden. Aus letzteren erhält man unter Abspaltung von CO_2 die auch aus Arylaminoacetessigester und Hydrazinen gewonnenen „3-Methyl-4-arylamino-5-pyrazolone“.



Anilinoacetondicarbonsäurediäthylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_2$. Beim Eintragen von Phenyldiazoniumchloridlg. in ein Gemisch von Acetondicarbonsäureester und Na-Acetat in wss. A. Gelbe Krystalle aus Lg., F. 48,5°; meist ll. außer in Lg. und CCl_4 . — o-Toluidinoacetondicarbonsäurediäthylester, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$. Wie oben mittels

diazotiertem o-Toluidin erhalten. Gelbe Prismen aus verd. A., F. 80–85°; zers. sich bei 195°; meist ll. außer in Lg. u. CCl_4 . — *p-Toluidinazoacetondicarbon säure diäthylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$. Orangefarbene, prismatische Nadeln aus A., F. 81–81,5°. — *m-Xylidinazoacetondicarbon säure diäthylester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$. Krystalle aus verd. A., F. 71–72°. — *Anthranilsäureazoacetondicarbon säure diäthylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_2$. Gelblichweiße Nadeln aus A., F. 145–146°; ll. in Aceton und Eg., weniger l. in Chlf. und Ä., wl. in Lg. und CCl_4 . — *1-Phenyl-3-glyoxylsäureesterphenylhydrazon-5-hydroxyppyrazol* (Formel I.: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$). Aus Anilinazoacetondicarbon säureester in Eg. mittels Phenylhydrazin. Hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 137–138°, sll. in Chlf., ll. in Ä., A., Bzl. u. sd. Eg., wl. in Lg., kaum l. in W. — *1-Phenyl-3-glyoxylsäureester-o-tolylhydrazon-5-hydroxyppyrazol* (Formel I.: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Ar} = \text{o-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$). Aus Phenylhydrazin und o-Toluidinazoacetondicarbon säureester in Eg. Hellgelbe Nadeln aus Alkohol, F. 171° (Zers.). — *1-Phenyl-3-glyoxylsäureester-p-tolylhydrazon-5-hydroxyppyrazol*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_4$. Gelbe Nadeln aus A., F. 170–171° unter Dunkelfärbung. — *1-Phenyl-3-glyoxylsäureester-m-xylilhydrazon-5-hydroxyppyrazol*, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_4$. Aus m-Xylidinazoacetondicarbon säureester und Phenylhydrazin in Eg. Gelbe Nadeln aus A., F. 151°, sll. in sd. Bzl. und Chlf., ll. in A., Ä., Eg., CS_2 und CCl_4 , äußerst ll. in Pyridin. — *1-Phenyl-3-glyoxylsäureesterphenylhydrazon-o-carbonsäure-5-hydroxyppyrazol*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_4$. Hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 218 bis 219° (Zers.), l. in Eg., wl. in A., swl. in Ä., Bzl. und Chlf., unl. in Lg. und W.

3-Glyoxylsäureesterphenylhydrazon-5-hydroxyppyrazol, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_4$. Aus Anilinazoacetondicarbon säureester in Eg. mittels 60%ig. Hydrazinhydrates. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 170–171°; sll. in A. und Chlf., ll. in Ä. und Eg., wl. in Bzl., kaum l. in CS_2 und Lg. — *3-Glyoxylsäureester-o-tolylhydrazon-5-hydroxyppyrazol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_4$. Aus o-Toluidinazoacetondicarbon säureester u. 60%ig. Hydrazinhydrat in Eg. Gelbe Nadeln aus A., F. 162°. — *3-Glyoxylsäureester-p-tolylhydrazon-5-hydroxyppyrazol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_4$. Tiefgelbe, derbe Klötze aus A., F. 180–181° unter Blasenbildung; ll. in Chlf., weniger l. in A., Bzl. und Eg., swl. in CS_2 , kaum l. in CCl_4 u. Lg. — *3-Glyoxylsäureester-m-xylilhydrazon-5-hydroxyppyrazol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_4$. Grünlichgelbe Nadeln aus A., F. 207–208° (Zers.); ll. in Pyridin. — *3-Glyoxylsäureesterphenylhydrazon-o-carbonsäure-5-hydroxyppyrazol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_4$. Aus o-Aminobenzoesäureazoacetondicarbon säureester u. 60%ig. Hydrazinhydrat in Eg. Krystalle aus Eg., färbt sich von 235° an immer dunkler, zers. sich bei 255°; l. in Eg., wl. in A., kaum l. in Ä., Bzl. und Chlf., unl. in Lg., CS_2 , CCl_4 und W.; sll. in Pyridin.

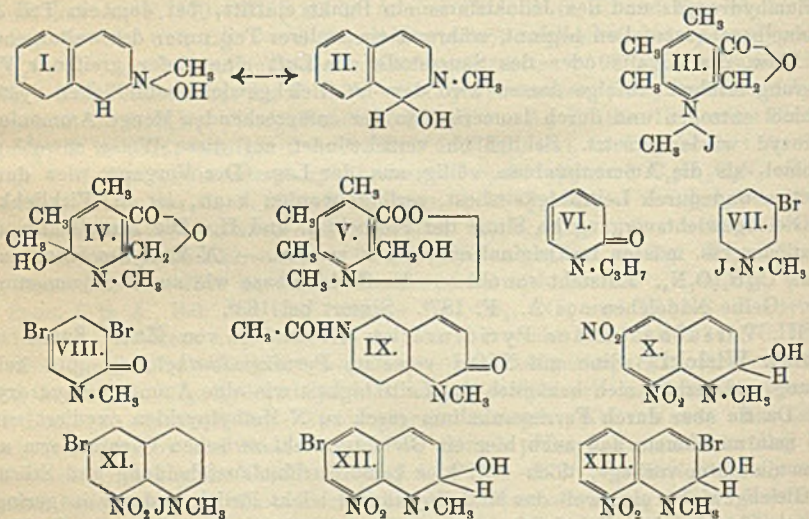
Das von CURTIUS und KUFFERATH (Journ. f. prakt. Ch. [2] 64. 342; C. 1901. II. 1058) dargestellte *3-Essigester-5-hydroxyppyrazol* (Essigesterpyrazolon) wird zweckmäßig aus 9 g 60%ig. Hydrazinhydrat u. 20 g Acetondicarbon säureester gewonnen. — *3-Essigester-4-p-toluidinazo-5-hydroxyppyrazol* (CURTIUS, KUFFERATH). Aus Essigesterhydroxyppyrazol und Na-Acetat in W. mittels p-Tolyldiazoniumchloridlg. bei höchstens 5°. Orangegelbe Nadeln aus verd. A., F. 172–173°. — *3-Essigsäure-4-p-toluidinazo-5-hydroxyppyrazol*. Beim Kochen des Äthylesters mit 10%ig. KOH. Braunrote Blättchen aus Eg., F. 130–135° (Zers.). Geht beim Erhitzen auf 195–196° in das von BÜLOW u. SCHAUB beschriebene „3-Methyl-4-p-tolylaminazopyrazolon(5)“ über. — *1-Phenyl-3-essigsäureester-5-hydroxyppyrazol*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_4$. Aus 1-Phenyl-3-essigsäureester-5-hydroxyppyrazol in A. mittels diazotiertem p-Toluidin in Ggw. von Na-Acetat in W. bei höchstens 7°. Orangefarbene Nadeln aus Eg., F. 132–134°; zers. sich bei ca. 200°; ll. in Aceton, Bzl., Chlf., Eg., weniger l. in Ä. und A. — *1-Phenyl-4-p-toluidinazo-5-hydroxyppyrazol-3-essigsäure*. Beim Verseifen des Äthylesters mittels sd. KOH. Orangegelb. Geht beim Erhitzen auf 175–180° in das von LAPWORTH (Proceedings Chem. Soc. 19. 149; C. 1903. II. 23) beschriebene *1-Phenyl-3-methyl-4-p-toluidinazo-5-hydroxyppyrazol*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ON}_4$ (F. 138.5–140°) über. — *1-Phenyl-3-essigsäureester-4-p-nitranilinazo-5-hydroxyppyrazol* (BÜLOW, HÖPFNER). Aus diazotiertem

p-Nitranilin und 1-Phenyl-3-essigester-5-pyrazolon in A. in Ggw. von Na-Acetat in W. Ziegelrote Krystalle aus Eg., F. 189°. Gibt beim Verseifen die 1-Phenyl-4-p-nitranilinazo-5-hydroxypyrazol-3-essigsäure, die beim Erhitzen auf 197–198° in das 1-Phenyl-3-methyl-4-p-nitranilinazo-5-hydroxypyrazol, $C_{15}H_{13}O_3N_5$ (F. 199,5°) übergeht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2835–47. 21/10. [27/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Hermann Decker und Adolf Kaufmann, Über cyclische Ammoniumbasen. (Fortsetzung von S. 959.) II. *Versuche in der Isochinolinreihe.* DECKER hat schon früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] 47. 41) beobachtet, daß die Einw. von Natronlauge auf Nitroisochinolinjodmethylat sich nicht als einfacher Isomerisationsprozeß des Ammoniumhydroxyds zur Carbinolbase deuten läßt. Die Vff. haben nun in dem Isochinolinmethylat eine Substanz gefunden, bei der sie die B. der Ammoniumbase aus dem Carbinol mit Sicherheit feststellen konnten und die auch die quantitative Prüfung der Vorgänge erlaubt. Einer wss. Lsg. von *Isochinolinjodmethylat* kann man nach Zusatz von Alkali die Carbinolbase durch Ausschütteln mit Bzl. entziehen u. deren Menge in der benzolischen Lsg. titrimetrisch bestimmen. Schüttelt man aber die benzolische Lsg. mit W. aus, so geht ein großer Teil der Base als Ammoniumhydroxyd in die wss. Lsg. über und läßt sich dort bestimmen. Die wss. Lsg. des Ammoniumhydroxyds ist sehr haltbar, während sich die benzolische Lsg. der Carbinolbase rasch verändert. Die Einw. von Alkalien auf *Isochinolinjodmethylat* gestaltet sich also so, daß bei fortschreitender Konzentration des Natriumhydroxyds und des Jodnatriums ein Punkt eintritt, bei dem ein Teil der Carbinolbase auszufallen beginnt, während ein anderer Teil unter der weitergehenden Einw. des Alkalis oder des Sauerstoffs der Luft eine tiefer greifende Veränderung erfährt. Infolge dessen wird dem im Gleichgewicht befindlichen System Carbinol entzogen und durch Isomerisation der entsprechenden Menge Ammoniumhydroxyd wieder ersetzt. Schließlich verschwindet auf diese Weise sowohl die Carbinol- als die Ammoniumbase völlig aus der Lsg. Der Vorgang, der durch Titration und durch Leitfähigkeitsbest. verfolgt werden kann, ist in Wirklichkeit ein Gleichgewichtsvorgang im Sinne der Formeln I. und II. Die Einzelheiten der Titrationsverss. müssen im Original eingesehen werden. — *N-Methylisochinolinium-pikrat*, $C_{16}H_{12}O_7N_4$. Entsteht sowohl aus der Carbinolbase wie aus der Ammoniumbase. Gelbe Nadelchen aus A. F. 187°. Sintert bei 183°.

III. *Versuche in der Pyridinreihe.* (Bearbeitet von **Matei Sassu und Waslaw Wisloki**.) Eine mit NaOH versetzte *Pyridinjodmethylat*lsg. gibt keine Fällung und verhält sich bezüglich der Leitfähigkeit wie eine Ammoniumhydroxyd-lsg. Da sie aber durch Ferricyankalium rasch zu N-Methylpyridon oxydiert wird, muß man annehmen, daß auch hier ein Gleichgewicht zwischen Carbinolform und Ammoniumform vorliegt, doch tritt hier keine Carbinolausscheidung und Störung des Gleichgewichts ein, weil das Methylpyridanol leicht löslich und nur in geringer Menge vorhanden ist. Bei der Oxydation tritt dann durch Fortnahme der Carbinolbase Gleichgewichtsstörung ein. Beim *Dibrompyridinjodmethylat* tritt dagegen mit Natronlauge Fällung von Dibrommethylpyridanol ein. Hier sind dieselben Erscheinungen zu beobachten wie in der Isochinolinreihe. Für die von WOLFF (LEBIGS Ann. 322. 368; C. 1902. II. 735) aus dem Jodmethylat des Trimethylchinolids (III.) mit Alkali durch Isomerisation der primär entstehenden Ammoniumbase erhaltenen sog. *Pseudoammoniumbase* $C_{11}H_{14}O_3N + 3H_2O$ für die WOLFF die Formel IV. annimmt, ist wahrscheinlich die Formel V. richtig. — *Alkylpyridone* lassen sich nach dem vom Vf. ausgearbeiteten Verf. bequem durch Oxydation von quaternären Pyridinsalzen mit Ferricyankalium gewinnen. — *Quartäre Methylpyridiniumsalze* erhält man am bequemsten durch vorsichtiges Zutropfen von 1 Mol.

Dimethylsulfat zu 1 Mol. Pyridin. — *N-Methylpyridiniumpikrat*, $C_{12}H_{10}O_7N_4$. Nadeln vom F. 113—114° oder Rhomboeder vom F. 109—110° aus A. — *N-Propylpyridiniumsalze*. Cadmiumbromiddoppelsalz, $C_{16}H_{24}N_2Br_4Cd$. Weiße Nadeln aus W. F. 117—118°. — Quecksilberchloriddoppelsalz, $C_{16}H_{24}Cl_4N_2Hg$. F. 82°; swl. in k. A. — Chloroplatinat. Orangerote Krystalle. F. 196°. — *N-Propyl- α -pyridon*, $C_8H_{11}ON$ (VI.). Aus *N-Propylpyridiniumbromid* durch Oxydation mit Ferricyankalium. Hellgelbes Öl von pilzartigem Geruch. Mischbar mit allen Lösungsmitteln. Kp.₇₃₀ 263—264°. — *N-Isobutylpyridiniumsalze*. Jodid. Hellgelbe, hygroskopische Krystalle. — Pikrat, $C_{18}H_{16}O_7N_4$. Blättchen aus A. F. 114°. — Chloroplatinat, $C_{18}H_{30}N_2Cl_6Pt$. Gelbe Blättchen aus A. F. 220° unter Zers. — *N-Isobutylpyridon*, $C_9H_{13}ON$. Aus Pyridinjodisobutylat durch Oxydation mit Ferricyankalium. Hellgelbes Öl. Kp.₇₃₅ 264—265°; ll. in allen Lösungsmitteln. — *N-Isoamylpyridiniumsalze*. Pikrat, $C_{18}H_{18}O_7N_4$. Gelbe Nadeln aus A. F. 145°. — Chloroplatinat, $C_{20}H_{34}N_2Cl_6Pt$. Gelbe Blättchen. Schwärzt sich bei ca. 200°. — *N-Isoamyl- α -pyridon*, $C_{10}H_{14}ON$. Aus Pyridinjodisoamylat durch Oxydation mit Ferricyankalium. Öl. Kp.₇₃₀ 283—284°; ll. in allen Lösungsmitteln. — *3-Brompyridinjodmethylat*, C_6H_7NBrJ (VII.). Gelbe, hygroskopische Nadeln. F. 146°; ll. in W., zwl. in A. — *3-Brommethylpyridon*. Aus 3-Brompyridinjodmethylat durch Oxydation mit Ferricyankalium. Braunes Öl. — *3,5-Dibrommethylpyridon*, $C_6H_6ONBr_2$ (VIII.). Aus dem 3,5-Dibrompyridinsulfatmethylat durch Oxydation mit Ferricyankalium oder aus Methylpyridon durch Bromierung. Weiße Nadeln aus 50%ig. A. F. 176°; wl. in W., ll. in A.



IV. Versuche mit Amino- und Nitroderivaten des Chinolins. (Mitbearbeitet von S. Pfeifer, N. Prohatzka u. A. Albertini.) Der Eintritt positiver und negativer Substituenten in ein quartäres Chinolinsalz verändert den Verlauf der Einw. von Alkalien wesentlich. Im ersten Falle scheint die Carbinolumlagerung überhaupt nicht stattzufinden, im zweiten tritt sie außerordentlich leicht ein, das entstandene Carbinol setzt aber der Oxydation zu Chinolon Widerstand entgegen. — *6-Aminochinolin*. Aus 6-Nitrochinolin durch Reduktion mit Eisenfeile und Eg. Prismen aus Ä. F. 114°. — *6-Acetamino-1-methylchinolon*, $C_{12}H_{11}O_2N_2$ (IX.). Aus dem Jodmethylat des Acetylaminochinolins durch Oxydation mit Ferricyankalium. Nadeln aus A. F. 278°. — *Chlormethylat des 6-Aminochinolins*, $C_{10}H_{12}N_2Cl (+ H_2O)$.

Aus dem Chlormethylat des Acetylaminochinolins beim Kochen mit Salzsäure. Citronengelbe Nadeln aus A. F. 242—243° zu einer roten Fl.; ll. in h. W. u. A. Wasserhaltige Krystalle aus W. Liefert mit Alkali keine Carbinolbase. — *Jodmethylat des 6-Aminochinolins*, $C_{10}H_{11}N_2J$, aus dem Chlormethylat mit Jodkalium. Rotbraune Nadeln aus A. F. 199°. Entsteht auch aus Aminochinolin u. Jodmethyl. — *Abnormes Jodmethylat des 6-Aminochinolins*, $C_{10}H_{20}O_4N_2J$. Aus dem gewöhnlichen Jodmethylat (? im Original steht Chlormethylat. D. Ref.) mit Natronlauge. — *6,8-Dinitro-1-methylchinolanol* (X.). Aus Dinitrochinolinjodmethylat mit Bicarbonatls. Braune Nadeln aus Chlf. Beständig gegen Oxydationsmittel. — *6,8-Dinitro-1-methylchinolanolmethyläther*, $C_{11}H_{11}O_6N_3$ (analog X.). Aus voriger Verb. beim Kochen mit Methylalkohol. Hellbraune Nadeln. — *6,8-Dinitro-1-methylchinolanoläthyläther*, $C_{13}H_{13}O_6N_3$ (analog X.), entsteht analog. Braune Nadeln. — *Isobutyläther*, $C_{14}H_{17}O_5N_3$ (analog X.). Hellbraune Krystalle. F. 87°. — *8-Nitro-6-bromchinolin*. F. 170—177°. — *8-Nitro-6-bromchinolinjodmethylat*, $C_{10}H_9O_3N_3BrJ$ (XI.). Aus 8-Nitro-6-bromchinolin mit Dimethylsulfat und Jodkalium. Rotbraune Nadeln aus A. Zers. bei ca. 185—186°. Liefert mit Ammoniak *8-Nitro-6-brommethylchinolanol* (XII.). Gelbe Krystalle aus Bzl. F. 173—175°. Beständig gegen Oxydationsmittel. — *Methyläther*. Braungelbe Krystalle. F. 121—122°. — *Äthyläther*. Prismen. F. 111°. — *8-Nitro-3-brom-1-methylchinolanol*, $C_{10}H_9O_3N_2Br$ (XIII.). Aus 8-Nitro-3-bromchinolinjodmethylat mit Ammoniak. Gelbe Nüdelehen aus Chlf.; wl. in Bzl. u. Ä. — *8-Nitro-3-brom-1-methylchinolanolmethyläther*, $C_{11}H_{11}O_3N_2Br$ (analog XIII.). Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit Methylalkohol. Hellbraune Nadeln. F. 101—103°. — *8-Nitro-3-brom-1-methylchinolanoläthyläther*. Entsteht analog. Hellbraune, prismatische Krystalle. F. 90—91°. (Journ. f. prakt. Chem. [2] 84. 425—48. 3/10.)

POSNER.

Physiologische Chemie.

Samuel S. Pickles und William P. Hayworth, *Zusammensetzung des Öles der Samen des Parakautschukbaums (Hevea brasiliensis)*. (Vgl. DUNSTAN, Proceedings Chem. Soc. 23. 168; C. 1907. II. 1431.) Die Samenkerne enthielten 48,8% eines gelblichen Öles, das bei gewöhnlicher Temp. fl. war u. an der Luft in etwa 12 Tagen zu einem harten Firnis eintrocknete. Die Konstanten waren: D_{15}^{15} 0,9239, SZ. 29,9, VZ. 185,6, Jodzahl 133,3, Titer 33°, HEHNERSCHE Zahl 96,4, REICHERT-MEISZLSche Zahl 0,5. Die Fettsäuren bestanden aus 86,0% ungesättigten fl. SS. und 14,0% gesättigten festen SS., die mittels ihrer Pb-Salze getrennt wurden. Die ungesättigten SS. waren eine braune, ölige Fl. (Jodzahl 154,2); sie bestanden aus Ölsäure 32,6%, Linolsäure 50,9%, Linolensäure 2,5%. Die gesättigten SS. (harte, weiße M., F. 55°) bestanden aus Stearinsäure (F. 69°) und einem Säuregemisch, F. 56,5° (wahrscheinlich Stearin- und Palmitinsäure. (The Analyst 36. 491—92. Okt. Scientific and Technical Dep., Imperial Inst., S. W.) RÜHLE.

Samuel S. Pickles und William P. Hayworth, *Zusammensetzung des Fettes der Samen von Lophira alata (Banks)*. (Vgl. LEWKOWITSCH, Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 1265; C. 1908. I. 741.) Das Fett („Niam“-Fett) wurde aus Samenkernen, die aus Sierra Leone stammten, durch Ausziehen in der Kälte mit PAe. (light petroleum) gewonnen; es war gelblich, von butterähnlicher Konsistenz und etwas ranzigem Geschmack. Die Kerne enthielten 40—43% Fett. Die Konstanten waren: D_{40}^{40} 0,9016—0,9044, SZ. 25,9—48,0, VZ. 180,7—194,6, Jodzahl 69,8—72,5, REICHERT-MEISZLSche Zahl 0,8—0,9, Titer 47—49°. Die Fettsäuren bestanden zu etwa gleichen Teilen aus gesättigten festen und ungesättigten fl. SS., die mittels ihrer

Pb-Salze getrennt wurden. Erstere bestanden aus *Arachinsäure* (F. 77,5°), *Palmitinsäure* (F. 62,5°) und wahrscheinlich einer niedriger schmelzenden S. in geringer Menge, letztere aus *Ölsäure* u. *Linolsäure* zu etwa gleichen Teilen. (The Analyst 36. 493—94. Okt. Scientific and Technical Dep., Imperial Inst., S. W.) RÜHLE.

S. E. Sayre, *Mitteilung über neuere giftige Gelsemiumalkaloide*. Aus Gelsemiumrinde lassen sich nach den Verss. der Vf. 3 Alkaloide gewinnen, u. zwar 1. Gelsemin (krystallinisch). — 2. Gelseminin (nicht krystallisierbar). — 3. Gelsemoidin (nicht krystallisierbar, l. in NH_3 und Alkalien). — Die Trennung der 3 Alkaloide geschieht am besten wie folgt: Die fein gepulverte Droge wird mit A. erschöpft, das alkoh. Extrakt wird eingengt und mit angesäuertem W. behandelt. Die Rohalkaloide gehen in Lsg. Nach Entfernung der mitgelösten Gelseminsäure und Methyläsculetin durch Ausschütteln mit Chlf. wird neutralisiert, mit Ä. + Chlf. ausgeschüttelt, und das Lösungsmittel verdampft. Aufnehmen in A., einengen im Vakuum, wobei Gelsemin auskrystallisiert. In der Mutterlauge verbleiben die nicht krystallisierenden Alkaloide und werden durch Aufnehmen in angesäuertem W. und Füllen mit NH_3 getrennt. Gelseminin fällt aus, während Gelsemoidin in Lsg. bleibt. Eindampfen zur Trockne, ausziehen mit A., und überführen in das schön krystallisierende Hydrochlorat. Es bildet gelbe, durchscheinende Nadeln u. ist sehr hygroskopisch, während Gelsemininhydrochlorat luftbeständig ist. — Zur Unterscheidung der 3 Alkaloide eignen sich folgende Rkk. Mit H_2SO_4 u. KMnO_4 gibt Gelsemoidin eine tiefrote Färbung, welche nach 1 Stde. in Tiefblau übergeht, Gelseminin wird zunächst braun, dann gelb, Gelsemin wird grünlich ohne Farbänderung. Neutralisiert man die wss. Lsg. von Gelsemoidinhydrochlorat, so bildet sich ein Nd. der freien Base, der sich durch Zusatz einiger Tropfen NH_3 wieder löst. Bei gleicher Behandlung werden Gelseminin und Gelsemin nicht wieder gel. — Physiologisch wirken Gelsemoidin und Gelseminin sedativ und hypnotisch, und zwar letzteres stärker. Vf. macht sodann auf die Verwirrung in der Nomenklatur der Gelsemiumalkaloide aufmerksam. Aus Deutschland bezogenes krystallisiertes Gelseminin war Gelsemin. Vf. schlägt vor, Gelseminin Sempervirin zu nennen, um so Verwechslungen auszuschließen. (Midl. Drugg. and Pharm. Rev. 45. 439—41. Oktober. Indianapolis. Vortrag gehalten in der Abteilung Pharmazeutische Chemie der Amerikan. chem. Gesellsch.) GRIMME.

W. Autenrieth, *Neues aus der physiologischen Chemie*. In dem Vortrage, der auf der 40. Hauptversammlung des Deutschen Apothekervereins gehalten wurde, behandelt Vf. hauptsächlich die neueren Forschungen über Synthesen im Tierkörper u. die Arbeiten von EMIL FISCHER u. seinen Mitarbeitern aus dem Gebiete der Eiweißchemie. (Apoth.-Ztg. 26. 790—94. 20/9. Freiburg i. B.) KEMPE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hartwig Franzen und **O. Steppuhn**, *Ein Beitrag zur Kenntnis der alkoholischen Gärung*. Es wird das Verhalten der Hefe gegenüber *Ameisensäure* untersucht. Als Nährboden diente helle Bierwürze, die mit dem gleichen Volumen W. verd. wurde u. einen Zusatz von $\frac{1}{100}$ Mol. Ameisensäure als Na-Salz erhielt; die sterilisierten Kolben wurden mit der zu untersuchenden Hefeart (*Sacch. elveisiae* I, ellipsoideus I, *Pastorianus* II u. III, *Logoshefe*, *Torula pulcherrima* und *Stellhefe* Kleinlein) besät und bei 27° stehen gelassen; nach einer gewissen Zeit wurde dann die Menge der Ameisensäure bestimmt. Von einzelnen Hefearten (*Pastorianus* III und *Logoshefe*) werden recht beträchtliche Mengen Ameisensäure vergoren, viel-

fach tritt auch eine B. von Ameisensäure ein. Die gefundenen Werte sind Kompensationswerte, gebildet aus der Menge entstandener und vergorener Ameisensäure. Die gebildete Ameisensäure kann nur zum kleinsten Teile ihre Entstehung der Gärung von Aminosäuren verdanken, sie ist in dieser Menge auch nicht in der Würze von vornherein vorhanden, muß also bei der eigentlichen alkoh. Gärung gebildet werden. Auch bei der Preßsaftgärung läßt sich ihre B. u. Vergärung nachweisen. Ihre B. u. Vergärung ist also ein enzymatischer Prozeß. Mit Sicherheit geht demnach hervor, daß die Ameisensäure als Zwischenkörper beim Zerfall des Zuckers in A. und CO_2 auftritt. Damit hat die WOHL-SCHADESche Zerfallstheorie des Zuckers eine starke Stütze erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2915—19. 21/10. [3/10.] Chem. Inst. Univ. Heidelberg.) BLOCH.

Edwin Broun Fred, *Über die Beschleunigung der Lebenstätigkeit höherer und niederer Pflanzen durch kleine Giftmengen.* Die mechanische und chemische Wrkg. der flüchtigen Antiseptica kommt bei der Steigerung der Ernte kaum in Betracht; die Wrkg. der Gifte muß im großen und ganzen als eine biologische bezeichnet werden. Ä. , CS_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CuSO_4 und Salvarsan zeigen eine wachstumsfördernde Wrkg. auf niedere Organismen, wenn sie in entsprechender Verdünnung zugesetzt werden. Der Zeitpunkt der maximalen Wrkg. hängt von der Generationsdauer der Mikroben und der Stärke des Giftes ab. Vf. prüfte diese Wrkg. gegenüber Azotobakter, denitrifizierende, NH_3 -bildende, fäulnisregende Bakterien u. Hefen. Ä. , in geeigneten Mengen zu Mischkulturen von *Azotobakter* im Boden zugesetzt, verursachte eine deutlich gesteigerte N-Bindung. Ä. und CS_2 verursachten in Reinkulturen von *Azotobakter* eine Erhöhung der N-Bindung, jedoch war diese bei weitem schwächer als in Mischkulturen; *Azotobakter* an sich wird also durch Ä. und CS_2 zu erhöhter N-Bindung gereizt; er ist widerstandsfähiger gegen die Gifte, wie die anderen Bodenbakterien.

Das Wachstum der *denitrifizierenden Bakterien* wird durch Antiseptica verlangsamt; nach Zugabe sehr kleiner Mengen wurde jedoch einmal in schwachem Grade die entgegengesetzte Wrkg. beobachtet. Nach HILTNER sollen die nitratreduzierenden Bakterien sehr empfindlich auf Antiseptica reagieren, und nach Behandlung des Bodens mit CS_2 soll diese Bakteriengruppe erst nach einigen Monaten wieder zu ihrer n. Zahl zurückkehren. Dies steht nicht mit den Zählverss. des Vfs., den chemischen Ergebnissen der Cellulose- u. Citratverss., sowie der Reinkulturverss. mit *Bac. pyocyaneus* in Übereinstimmung. Ä. u. CS_2 hielt die Nitratreduktion hier kurze Zeit zurück, aber nachher verläuft die Reduktion ebenso schnell wie vorher. Aber auch die Denitrifikation spielt im n. Boden keine wichtige Rolle, weil keine C-Quelle vorhanden ist; deshalb hat auch hier HILTNER nicht Recht hinsichtlich Erklärung des CS_2 -Wrkg. — Natriumcitrat (neutral) ist eine ausgezeichnete C-Quelle für denitrifizierende Bakterien, doch nicht für N-Bindung; es tritt bei Verwendung des Salzes keine Verschleierung der Denitrifikation durch N-Bindung ein.

In gewöhnlichem Boden wird die *Nitrifikation* durch Ä. zuerst verzögert, dann jedoch stark beschleunigt. Eine Steigerung der NH_3 -Bildung, wie RUSSEL und HUTCHINSON sie bei Entfernung der Amöben durch Toluol bemerkt haben wollen, fand bei Entfernung der Amöben durch Erhitzen nicht statt. — Eine *Zerstörung toxischer Stoffe* im Boden nach Zugabe flüchtiger Antiseptica wurde nicht beobachtet.

Die fördernde Wrkg. von CS_2 u. Ä. auf Pflanzenwachstum im sterilen Boden wurde festgestellt, wobei allerdings eine nachträgliche Infektion des Bodens nicht ganz vermieden werden konnte. Das vermehrte Wachstum der Pflanzen nach Zugabe von Giften zum Boden beruht wesentlich auf einer Reizwirkung auf die

Pflanzen selbst, verbunden mit einer gleichen Wrkg. auf die niederen Organismen. Diese Unterss. bestätigen somit das alte physiologische Gesetz, daß Stoffe, die in größeren Mengen auf Lebewesen giftig wirken, in kleinen Mengen denselben Organismus zu kräftigerer Lebensäußerung reizen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 31. 185—245. 14/10. Middleburg [Virg.]. Landwirtschaftl.-bakter. Inst. d. Univ. Göttingen.)

PROSKAUER.

Wissi Beene Luxwolda, *Wachstum und Wirkung einiger Milchbakterien bei verschiedenen Temperaturen*. Die Unterss. beschäftigen sich mit dem Wachstum der *Milchsäurebakterien*, des *Bac. coli commune*, *Staphylococcus pyogenes albus*, *Bac. fluoresceus liquefac.*, *Bac. subtilis* und *proteus*, und mit den durch diese Mikroben in der Symbiose mit *Bac. lactis acidi* in der Milch herbeigeführten Veränderungen unter Berücksichtigung der verschiedenen Temp., die durch die gewöhnliche Abkühlung erreicht werden. Der *Bac. lactis acidi* (LEICHMANN) ist nach CONN u. ESTEN identisch mit *Streptococc. acidi lactici* (GROTFELDE), *Bac. acidi lactici* (GÜNTHER), *Streptococc. hollandicus* u. *Bac. lactari* (DINWIDIE).

Die Verss. liefern im allgemeinen eine Bestätigung der geltenden Ansicht, daß eine starke Abkühlung der Milch längere Zeit die Entw. der meisten Bakterien hemmt. Die Bakterien, die aus dem Schmutz, Mist u. aus unsauberem Reinigungswasser stammen, können sich trotz starker Abkühlung fast ungestört vermehren. Daher ist eine längere Abkühlung bis auf 0° für die gewöhnliche Marktmilch entschieden unzureichend. Nur sehr sauber gewonnene Milch in reinen Gefäßen bleibt bei einer Abkühlung von langer Dauer keimarm. Die Marktmilch, in der das Wachstum der psychotoleranten Bakterien schnell vonstatten geht, ohne daß sich Aussehen, Geschmack u. Geruch verändern, kann auch bei starker Abkühlung süß bleiben und doch eine hohe Bakterienzahl enthalten. Bei dieser stark abgekühlten Milch fehlt die regulierende Wrkg. der Milchsäurebakterien, der Säuregrad bleibt unverändert, so daß auch die alkalieszierenden Bakterien (wie der *Proteus*) sich vermehren können. — Bei Temp. um 0° ist das Wachstum der Milchsäurebakterien so kräftig, daß alle übrigen, auch die schädlichen, peptonisierenden Mikroben überwuchert und verdrängt werden. Um ein Gerinnsel mit möglichst wenig schädlichen Bakterien zu erhalten, sind Wärmegrade von etwa 20° wünschenswert. Die Gerinnung erfolgt dann schnell. Bei niedrigen Wärmegraden kann durch die schnellere Vermehrung anderer Mikroben die Zahl der Milchsäurebakterien im Anfang in den Hintergrund gedrängt werden. Durch die Wachstumshemmung der übrigen Bakterien gewinnen allmählich die Milchsäurebildner die Oberhand; es kann dann aber schon bei der Gerinnung die Zahl dieser übrigen Mikroben so groß sein, daß sie einen nachteiligen Einfluß auf das Gerinnsel ausüben. Auch beweist bereits die Verfärbung der Milch bei dieser Temp., daß der Einfluß einiger sich kräftig entwickelnder, peptonisierender Bakterien ziemlich groß ist. Besonders tritt der *Bac. fluoresceus liquefac.*, der selbst die Milch sauer macht und bei beträchtlich hohem Säuregrad gut gedeihen kann, bei der Gerinnung der Milch bei 15° bereits sehr zahlreich auf.

Das Wachstum der meisten Milchbakterien bei 13° war ein viel schwächeres als bei 15°; die peptonisierenden Bakterien hindert die Temperaturniedrigung am wenigsten. Für sauber gewonnene Milch reicht eine Abkühlung auf 13° in der Praxis aus, aber nicht für Marktmilch. — Der Unterschied in der Haltbarkeit der bei 13° und bei 10° aufbewahrten Milch ist ein großer, und beträgt für die meisten Bakterien ca. 7 Tage. Auch hier hängt es wieder völlig von der Art der Bakterien ab, um wieviel länger sich die Milch halten wird. — Bei 3—5° steht das Wachstum aller Bakterien in der Milch still, ausgenommen das von *Fluorescenz*. Die unschädlichen Mikroben, wie der *Subtilis* und die *Staphylokokken*,

wachsen nur bei ziemlich hohen Temp. in der Milch, während sich manche gesundheitsschädliche, peptonisierende Bakterien bei niedrigen Temp. gut vermehren. Staphylokokken kommen in der reinsten Milch vor. Eine Beschleunigung der Milchsäurebakterien durch andere Mikroben konnte nicht beobachtet werden; nur bei der Symbiose von Milchsäurebakterien mit dem *Bac. fluorescens* war bei den meisten Temp. am Schlusse des Vers. die Zahl der Milchsäuremikroben größer, als in der in der Milch gezüchteten Reinkultur. Es fehlt jedoch ein schnelleres Sauerwerden und eine Steigerung des Säuregrades.

Der Einfluß, den die Milchsäurebakterien auf die in der Milch anwesenden Mikroben ausüben bei Wärmegraden von über 10°, ist daher ein großer, weil sie das Wachstum hemmen und Peptonisierung verhindern; bei 20° ist dieser Einfluß stärker als bei 13°, und bei 10° gilt dies nur noch für einzelne Bakterienarten. Dagegen ist der Einfluß, den die übrigen Bakterien in der Milch auf die Milchsäurebakterien hinsichtlich Wachstum und Beschleunigung oder Verzögerung der Säuerung der Milch ausüben, äußerst gering, und bei 20° niedriger als bei 10°. Nur die Alkalibildner können durch ihr schnelleres Wachstum im Anfang eine bedeutende Zurückdrängung des Säuregrades bewirken. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 31. 129—75. 14/10. Zwolle. Reichsserum-Inst. Rotterdam.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Serger, *Ameisensäure und Benzoesäure als Konservierungsmittel*. Die konservierende Kraft der Benzoesäure beginnt in Fl. mit 0,05%, Natriumbenzoat wirkt von 0,1% an. Saure Lsg. erhöht die Wrkg., alkal. Lsg. sowie größere Mengen Eiweiß drücken den Wirkungswert besonders des Salzes auf etwa die Hälfte herab. Ameisensäure und Benzoesäure sind außer für Wein und Fleisch als Konservierungsmittel erlaubt, wenn der Zusatz deklariert ist. Vf. gibt Vorschriften für Konservierungspulver und -Fl. (Pharm. Zentralhalle 52. 1109—11. 19/10. Braunschweig.)

GRIMME.

Eichloff, *Über Butterfehler und ihre Beseitigung*. Verschiedene Ursachen für Butterfehler u. die zu deren Beseitigung angewendeten Mittel werden zusammenfassend kurz besprochen. (Milch-Ztg. 40. 408—9. 14/10. Greifswald. Milchw. Anst.)

RÜHLE.

C. Kippenberger, *Über „Weinessig“*. Vf. bespricht zusammenfassend die bei der Begriffsbest. für Weinessig in Betracht zu ziehenden Verhältnisse, den Umfang des Handels damit, den Gehalt an Essigsäure u. seine Herst. betreffende Fragen. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 2006—11. 20/10. [12/8.] Bonn.)

RÜHLE.

David Hooper, *Pleurotus cretaceus, ein indischer essbarer Pilz*. Die Analyse des getrockneten Pilzes ergab 12,25% Feuchtigkeit, 21,25% Eiweiß mit 3,40% N, 54,70% Kohlenhydrate, 3,05% Faser und 8,75% Asche mit 1,85% P_2O_5 . (Chem. News 104. 145. 22/9. Calcutta.)

FRANZ.

Pharmazeutische Chemie.

M. I. Wilbert, *Aschengehalt von Drogen*. Vf. bringt in einer Tabelle die Höchstaschengehalte der wichtigsten Drogen bestimmt nach den Vorschriften der wichtigsten Arzneibücher. Die einzelnen Methoden werden beschrieben. Betreffs

Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Amer. Journ. Pharm. 83. 474—78. Oktober. Washington. Vortrag gehalten auf der Versammlung der Amerikan. Pharm. Gesellsch. zu Boston. [August].) GRIMME.

Azor und A. N. Thurston, *Gepulverte vegetabilische Drogen*. Eine Zusammenstellung der Analysen von 19 der wichtigsten Drogen in bezug auf den Gehalt an W. und Asche, in W. l. und unl. Alkali sowie Gesamtalkali in der Asche. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Midl. Drugg. and Pharm. Rev. 45. 438—39. Oktober. Grand Rapids. Ohio.) GRIMME.

E. G. Eberhardt, *Über Cantharidentinktur*. Der Gehalt der Tinktur an Cantharidin ist sehr großen Schwankungen unterworfen, bedingt durch andere das Cantharidin einschließende, in A. unl. Bestandteile der Canthariden. Der Gehalt läßt sich nach Verss. des Vf. dadurch steigern, daß man durch Erwärmen der Canthariden mit Alkali das Cantharidin in Cantharidat überführt, nach dem Trocknen und Pulvern mit verd. A. auszieht, das Extrakt eindampft, das Salz mit S. zers. und das freie Cantharidin mit Aceton aufnimmt. (Amer. Journ. Pharm. 83. 471 bis 474. Oktober. Indianapolis. Lab. von ELI LILLY & Co.) GRIMME.

C. R. Eckler, *Versuche mit der Katzenmethode zur Wertbestimmung von Digitalis und anderen Herzgiften*. Vergleichende Wertbest. nach den offiziellen Methoden, mit Frosch, Meerschweinchen und Katze. Die Ausführung der Verss. ist im Original einzusehen. Vf. kommt zu folgendem Ergebnis: Die Katzenmethode ist die komplizierteste und schwierigste aller amerikanischen Methoden und stellt an den Ausführenden die höchsten Ansprüche betreffs Handfertigkeit. Sie ist darum unbrauchbar für den Apotheker. Außerdem ist die Beschaffung einer genügenden Anzahl von Versuchstieren oft gänzlich unmöglich. (Amer. Journ. Pharm. 83. 478—91. Oktober. Indianapolis. Pharmakologisches Lab. von ELI LILLY & Co.) GRIMME.

Marc Bridel, *Die neueren Arbeiten über die Zusammensetzung des Mutterkorns*. Kurzer zusammenfassender Bericht über die neueren Arbeiten von TANRET, BARGER u. CARR, KRAFT, BARGER u. DALE, BARGER u. EWINS, VAHLEN, VAN SLYKE, RIELANDER, KUTSCHER u. ENGELAND und KUTSCHER. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 306—12. 1/10. 346—52. 16/10.) DÜSTERBEHN.

P. Carles, *Ein falsches Smyrnaopium*. Vf. fand in einem falschen Smyrnaopium zum Teil nur Spuren, zum Teil 0,10, zum Teil 5,10% Morphin. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 343—45. 16/10.; Ann. des Falsifications 4. 509—10. Okt.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

Arthur Rindell, *Über Löslichkeitsbestimmungen in der Agrikulturchemie*. Nach allgemeinen Erörterungen über Löslichkeit und ihre Bedeutung für die Fragen der Agrikulturchemie bespricht Vf. die agrikulturchemischen Methoden zur Ermittlung der Löslichkeit und deren theoretische Richtigkeit. In Verss. über die Löslichkeit der Phosphorsäure von Thomasmehl und von Algerphosphat in Citronensäure zeigt er, daß die allgemein angenommene Methode zur Best. der *Citronensäurelöslichkeit der Phosphorsäure* im Thomasmehl weder eine bestimmte Löslichkeit, noch den Gehalt dieses Düngemittels an Phosphorsäure von der vermeintlichen Löslichkeit ergeben kann. Überhaupt sind die agrikulturchemischen Methoden, welche die

Löslichkeitsverhältnisse der untersuchten Körper, resp. deren wichtige Bestandteile einer messenden Schätzung zugänglich machen sollen, weder theoretisch richtig, noch immer praktisch zweckmäßig. Für die Phosphate, glaubt Vf., ist eine Best. derjenigen Löslichkeit der Phosphorsäure wichtig, welche mit Hilfe bedeutend schwächerer Lösungsmittel als der üblichen 2%ig. Citronensäure ermittelt werden kann. Verss. mit einigen swl. Phosphaten u. reinem W. als Lösungsmittel zeigten, daß die Phosphorsäure der meisten Rohphosphate in W. bedeutend weniger l. ist als die des Thomasphosphats.

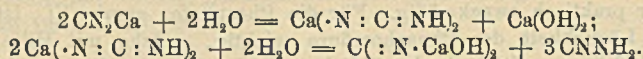
Für ll. Düngemittel, wie die Staßfurter Kalisalze, spielen die Löslichkeitsbest. nur eine untergeordnete Rolle. Ob das Kalium hier als Chlorid oder Sulfat im ungel. Salzgemisch vorkommt, dürfte übrigens für die Kaliwrk. ziemlich belanglos sein. — Ähnliche Verhältnisse dürften für die wasserl. Phosphorsäure der Superphosphate bestehen. Bei der Unters. der Präcipitate dürfte die Ermittlung der Löslichkeit schon eher eine Rolle spielen. Nach Verss. des Vfs. (Habilitationsschrift, Helsingfors 1899) ist die Löslichkeit des mit 2 Mol. W. krystallisierenden Dicalciumphosphats etwa 180 mg P_2O_5 pro Liter. Für nicht zu scharf getrocknetes Tricalciumphosphat erhält man ca. $\frac{2}{3}$ dieses Betrages und für geglühtes Tricalciumphosphat kaum 5 mg P_2O_5 pro Liter. Die erstgenannte Zahl ergibt ca. die 10-fache Konzentration der von einer mittleren Gerstenernte aufgenommenen Phosphorsäurelsg. — Für die Beurteilung der N-haltigen Düngemittel scheint der Wert von Löslichkeitsbest. noch zweifelhaft zu sein. Das gilt auch von dem Verf. von MITSCHERLICH (Landw. Jahrb. 39. 299; C. 1910. I. 862).

Für die Best. der assimilierbaren Pflanzennährstoffe muß also ein Lösungsmittel von passender Stärke gefunden werden, welches so zu gebrauchen ist, daß für jeden Nährstoff 1. die entsprechende Löslichkeit und 2. die Menge etwa vorhandener Verb. mit verschiedener Löslichkeit ermittelt werden. Nun hat Vf. gezeigt, 1. daß das Vorhandensein von verschiedenen Verb. desselben Pflanzennährstoffs angegeben werden muß durch Richtungsänderungen der graphisch dargestellten Löslichkeitslinie, wenn die Konzentration der Lsg. als Ordinaten u. die entsprechenden Bodenmengen pro Liter des Lösungsmittels als Abszissen eingetragen werden, und 2. daß den Koordinaten dieser Knickpunkte eine wichtige Bedeutung zukommt, insofern, als jede Ordinate die Löslichkeit einer bestimmten Verb. darstellt, deren Menge im Boden durch das Verhältnis der Ordinate zur zusammengehörenden Abszisse angegeben wird. Durch graphische Interpolation kann man diese Punkte leicht auffinden. Schwierigkeiten könnten dadurch entstehen, daß die graphische Löslichkeitslinie bei Absorptionsverb. nicht eine annähernd gerade Linie wie bei den Krystalloiden, sondern eine schwach gekrümmte Linie ist. Doch scheinen diese Schwierigkeiten, wenigstens bei den weniger l. Verb., wie Vf. auch an einem praktisch durchgeführten Beispiel zeigt, nicht so erheblich zu sein. — Nachdem Vf. noch die Schwierigkeiten bei der Auffindung theoretisch einwandfreier Methoden für die Löslichkeitsbest. der Agrikulturchemie erörtert hat, weist er darauf hin, daß auf diesem wichtigen Gebiet die Lehren der physikalischen Chemie mehr als bisher beachtet werden müssen. (Akademische Einladungsschrift. Helsingfors 1910. 67 SS. Sep. vom Vf.)

KEMPE.

C. J. Milo, *Die Aufbewahrung von Kalkstickstoff in den Tropen, und die Reaktionen, die sich dabei abspielen*. Teil I. Kalkstickstoff ist ein Düngemittel, welches als wirksamen Bestandteil *Calciumcyanamid*, CN_2Ca , u. zwar ca. 50% dieser Verb., enthält; außerdem sind in dem Präparat ca. 27% CaO , 9% Kohle, 2% Fe und Al und 2% SiO_2 enthalten. Schüttelt man den Kalkstickstoff einige Zeit mit so viel W., daß sich die M. gut durch Papier filtrieren läßt, und überläßt das konz., gelbgefärbte Filtrat einige Tage sich selbst, so erhält man ein gut krystallisiertes

basisches Ca-Salz von der Zus. $C(:N \cdot CaOH)_2 + 6H_2O$; die B. dieses Salzes erfolgt im Sinne der Gleichungen:



Bei längerer Aufbewahrung in einer w. feuchten Atmosphäre zers. sich der Kalkstickstoff, und zwar bilden sich hierbei das genannte basische Ca-Salz, Cyanamid, Dicyandiamid und Harnstoff. (Mededeelingen van het Proefstation voor de Java-Suikerindustrie 1911. 311—63. Pasoeroean. Sep. v. Vf.) HENLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

P. Gaubert, *Über die schraubenförmigen Krystallgebäude*. WALLERANT erhielt die schraubenförmigen Krystallgebäude nur bei Abkühlung der geschmolzenen Substanz zwischen Glasplatten (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 555. 1169; Bull. Soc. franç. Minéral. 30. 43; C. 1907. I. 88. 460. 1477), Vf. suchte sie durch Verdunsten der Lsg. darzustellen. *Phthalsäurehydrat* ändert seine Krystallgestalt leicht durch Aufnahme fremder Stoffe. Bringt man dasselbe auf einer Glasplatte mit wss. nicht frischer Physostigminlg. zusammen, so erhält man eine stark fluoreszierende Fl. und nach dem Eintrocknen Phthalsäuresphärolithen mit schraubenförmiger Einrollung. Dieselben sind viel besser individualisiert als die aus der Schmelze dargestellten, und die freien Enden der Fasern weisen nicht selten Krystallausbildung auf, in welche sich die Einrollung fortsetzt. Die Phthalsäurekrystalle sind monoklin, die Faserverlängerung ist positiv und die Einrollung erfolgt um N_p . Methylenblau verhindert die Einrollung. Die Eserinprodd. müssen optisch-aktiv sein, da sie die Phthalsäure zur schraubenförmigen Einrollung bringen, doch ließ sich das Drehvermögen infolge ihrer Färbung und geringen Löslichkeit nicht bestimmen. — Linksdrehende *Äpfelsäure* bildet im festen Zustande mehr oder minder sphärische, bisweilen blumenkohlartige Massen. Auf der Glasplatte hergestellte Krystallisationen zeigten Folgendes: 1. Trapezförmige, hemiedrische Platten von monokliner oder trikliner Symmetrie. 2. Aus mehr oder weniger individualisierten Fasern bestehende Sphärolithe. Die Fasern sind vorherrschend im Sinne des Uhrzeigers gewunden u. werden mitunter erst bei gekreuzten Nicols sichtbar, wo sich die Schenkel des Kreuzes regelmäßig gewunden zeigen. Jede Faser besteht also aus vielen winzigen Kryställchen, die etwas gegeneinander verschoben sind. 3. Sphärolithen mit schraubenförmiger Einrollung, wie sie von WALLERANT bereits beschrieben worden sind. — *Sulfoharnstoff* liefert schraubenförmig eingerollte Krystallgebäude, wenn man ihn auf der Glasplatte bis zur beginnenden Zers. kocht. Alsdann entstehen beim Verdunsten zuerst die Sphärolithe, dann die gewöhnlichen Krystalle. Frische Lsg. gibt nur die letzteren, welche also wohl ihre Gestalt durch Aufnahme fremder Stoffe ändern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 683—85. [9/10.*]) ETZOLD.

E. S. Larsen jr. und W. T. Schaller, *Hinsdalit, ein neues Mineral*. Das Mineral fand sich in 9950 Fuß Höhe in einem Quarzgang vergesellschaftet mit Baryt, Pyrit, Bleiglanz, Tetraedrit und Rhodochrosit. Es bildet grobkristalline Krusten und Einzelkrystalle. Die Flächen der würfelnähnlichen Rhomboeder sind meist raub, $c = 1,2677$, kleine Krystalle weisen einen tafeligen Habitus auf. Die optischen Eigenschaften sprechen für pseudorhomboedrischen Charakter. Härte 4,5, D. 3,65. Der Hinsdalit ist schwach grünlich, oft durch Einschlüsse dunkel gefärbt, unschmelzbar, in Säuren unlöslich und hat die untenstehende Zusammensetzung:

Die Formel ist $2\text{PbO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Nach der Analyse liegt nicht das reine Mineral vor, sondern ein Strontiumhinsdalit, der 17,44% des entsprechenden Sr-Minerals (Svanbergit) enthält, gerade so wie der Svanbergit nach der besten Analyse ein Bleisvanbergit war. Das gesamte W. ist Konstitutionswasser, welches erst zwischen 400 und 600° entweicht. Der Hinsdalit bildet mit dem Svanbergit und weiter dem Corkit und Beudantit eine Gruppe.

PbO	SrO	CaO	Al ₂ O ₃	SO ₃	P ₂ O ₅	H ₂ O	Summe
31,75	3,11	Sp.	26,47	14,13	14,50	10,25	100,21

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 32. 251—55. Okt. U. St. Geological Survey.)

ETZOLD.

W. E. Ford, *Über Herderithkrystalle von Auburn, Maine*. Auf dem Mt. Apatite fanden sich Krystalle mit einigen neuen Flächen u. die ersten deutlichen Zwillinge. Bestimmt wurde F zu 6,04, H₂O zu 3,62%. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 32. 283—86. Okt. Yale University, Sheffield Scientific School.)

ETZOLD.

W. E. Ford, *Bemerkung über einige Stibiotantalitanalysen*. Die vom Vf. und PENFIELD früher (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 22. 61; C. 1906. II. 551) analysierten Stibiotantalite wiesen eine sehr abweichende D. auf. Es war daher von Interesse, das gegenseitige Verhältnis von Ta₂O₅ und Nb₂O₅ festzustellen, doch wurden befriedigende Resultate nicht erhalten. Jetzt wurde nach dem Vorgang von FOOTE u. LANGLEY (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 30. 393; C. 1911. I. 1249) die Arbeit wieder aufgenommen u. den Analysen folgende Gestalt gegeben:

Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Sb ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	Summe	D.
13,00	37,30	49,28	0,53	100,11	5,98
33,86	21,47	44,26	0,33	99,92	6,72

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 32. 287—88. Okt. Sheffield Scientific School.)

ETZOLD.

W. E. Ford und R. D. Crawford, *Über einen Rhodonitkrystall (Fowlerit) von Franklin, N.J.* Der Krystall wies die neue Form (041) auf und bestätigte die Existenz von (221). (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 32. 289—90. Oktober. Sheffield Scientific School.)

ETZOLD.

E. H. Pacheco, *Bericht über das Vorkommen eines radioaktiven Minerals im Granit von Albalá (Caceres)*. In einem im Granit aufsetzenden Quarz-Phosphoritgange (Phosphoritlagerstätte des Hügels von Las Perdices) kommt *Chalkolith* in zahlreichen quadratischen Plättchen vor, die stark radioaktiv sind. (Bol. Real. Soc. Esp. Hist. Nat. 8. 420; Ztschr. f. Krystallogr. 49. 619—20. 10/10. Ref. SOUZA-BRANDÃO.)

ETZOLD.

M. Faura y Sans, *Der Phosphorit in Catalonien*. Der Phosphorit bildet in paläozoischen (carbonischen) Lyditen aschgraue Knollen von 5—10 cm Durchmesser, welche aus alternierenden Schalen von Phosphorit u. Quarz zusammengesetzt sind und von kleinen Quarzinfiltationen durchzogen werden. (Buttl. Inst. cat. d'Hist. Nat. 1908. 66; Zeitschr. f. Krystallogr. 49. 622. 10/10. Ref. SOUZA-BRANDÃO.)

ETZOLD.

Analytische Chemie.

O. Brunck, *Die Verwendung des Edisonakkumulators in der Elektroanalyse*. Die gegenüber dem Bleisammler niedrige Spannung des Edisonakkumulators hat

Vf. bestimmt, letzteren neben ersterem bei der Elektroanalyse mit begrenzter Spannung zu verwenden. Die Abscheidung des Ag, sowie seine Trennung vom Cu mittels des Edisonakkumulators wird ausführlich beschrieben. Bei Best. des Ag neben Pb ist die HNO_3 -Lsg. der Metalle zunächst mit H_2SO_4 abzuräumen und der Rückstand so weit zu verdünnen, daß die Lsg. 5–10% H_2SO_4 enthält; eine Abfiltrierung vom PbSO_4 ist nicht nötig, da es die Elektrolyse des Ag nicht stört. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1993–97. 20/10. [1/9.] Freiberg [Sachsen]. Chem. Lab. d. Kgl. Bergakademie.) RÜHLE.

Ch. Moureu und A. Lepape, *Spektrophotometrische Bestimmung des Xenons. Konstanz der Verhältnisse Xenon-Argon und Xenon-Krypton in den natürlichen Gasgemischen.* Vf. haben ihr Verf. zur Best. kleiner Kryptonmengen (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 691; C. 1911. I. 1527) auf das Xenon ausgedehnt, wobei sie die Intensität der indigoblauen Xenonlinie 4671,42 im Vergleich mit derjenigen eines bekannten Xenon-Argongemisches bestimmten. Die geringste Menge Xenon, welche auf diese Weise in 4 ccm Argon ermittelt werden kann, beträgt ca. $\frac{5}{100000}$ cmm = $\frac{5}{1000000}$ mg, d. i. eine Xenonkonzentration von $1,2 \cdot 10^{-7}$ (in Vol.) und $4 \cdot 10^{-7}$ (in Gewicht). Da die Intensität der Xenonlinie mit der Konzentration des Xenongehaltes weniger regelmäßig zunimmt, als diejenige des Kryptions und die Xenonlinie für das Auge auch weniger gut sichtbar ist, müssen die Xenonbest. mehrmals wiederholt werden. — Die Xenonbest. wurden in 17 Quellen- und einem vulkanischen Gase durchgeführt. Der Xenongehalt dieser Gasgemische war zwar stets ein sehr geringer, aber je nach der Herkunft des Gases ein sehr verschiedener. Dagegen schwankten die Verhältnisse Xenon-Argon u. Xenon-Krypton in ziemlich engen Grenzen um einen Mittelwert, welcher dem in der Luft enthaltenen ziemlich nahe kommt. Der Mittelwert 1,6 des Verhältnisses Xenon-Argon ist in diesen Gasgemischen übrigens ein wesentlich höherer, als derjenige (1) der Luft. Andererseits übersteigt der Mittelwert 1,6 des Verhältnisses Xenon-Argon auch denjenigen (1,2) des Verhältnisses Krypton-Argon in den natürlichen Gasgemischen.

Diese neuen Resultate stehen vollständig im Einklang mit der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 934; C. 1911. I. 1715) aufgestellten Hypothese. — Das Argon-Krypton-Xenongemisch verhält sich in der Natur in bezug auf die Beständigkeit der Verhältnisse nahezu wie eine bestimmte Verbindung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 740–43. [16/10.*]) DÜSTERBEHN.

Nachweis von Methylalkohol in brantweinhaltenen Präparaten. Abdruck der von der Kaiserl. Technischen Prüfungsstelle vorgeschlagenen, durch Reichskanzlererlaß vom 28. April 1911 eingeführten Anleitung zur Unters. brantweinhaltiger Präparate auf die Ggw. von Methylalkohol und Aceton. Der Nachweis von Methylalkohol hat nach stattgefundener Oxydation mittels KMnO_4 durch die Morphinschwefelsäurereaktion des Formaldehyds, derjenige des Acetons mit Hilfe der LEGALSchen Rk. zu erfolgen. (Pharmaz. Ztg. 56. 859–60. 25/10.) DÜSTERBEHN.

Elias Elvove, *Mitteilung über die Prüfung von Formaldehyd.* Nach einer Besprechung der H_2O_2 - und Jodmethode zur Wertbest. von Formaldehyd beschreibt Vf. das Verf. mittels KCN. Auf Grund seiner Unterss. über die Menge des KCN-Zusatzes, der Einwirkungsdauer und der Versuchstemp., die an mehreren Tabellen erläutert sind, stellt Vf. folgende Vorschrift auf: 0,5 ccm Formaldehydls. werden in einen mit Glasstopfen versehenen Erlenmeyer von 150 ccm Fassungsvermögen eingewogen, mit 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KCN-Lsg. gemischt u. kurze Zeit geschüttelt. Umfüllen in einen 200 ccm-Kolben, der 40 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lsg. und 10 ccm HNO_3 (10%ig.) enthält, Erlenmeyer mit W. nachwaschen u. zur Marke auffüllen. Kräftig

schütteln, durch ein trockenes Filter gießen, im Filtrat Ag-Überschuß mit $\frac{1}{10}$ -n-KCNS-Lsg. zurücktitrieren (Indicator Eisensalaun). Die Berechnung geschieht wie folgt: Zahl der verbrauchten cem Rhodanlsg. $\times 2$, subtrahiert von 40 = Äquivalent dem ungebundenen KCN. Erhaltene Zahl subtrahiert von 0,65, alsdann multipliziert mit 0,3, das Prod. dividiert durch das Gewicht des Formaldehyds = Gewichts-%. Oder:

$$\% = \frac{(0,65 - [40 - 2 \times \text{verbrauchte cem } \frac{1}{10}\text{-n. KCNS}]) \times 0,3}{\text{Gewicht des angewandten Formaldehyds}}$$

(Amer. Journ. Pharm. 83. 455—71. Oktober. Washington. Hygien. Lab. d. Marine-hospitals.) GRIMME.

Hugo Kühl, *Die bakteriologische Milchuntersuchung als Mittel zur Wertbestimmung*. Vf. hat Milch verschiedener Herkunft längere Zeit bakteriologisch untersucht und konnte vor allen Dingen Bakterien der Aerogenes- und Coligruppe nachweisen. Er schließt daraus, daß, trotzdem die Milch infolge sorgfältiger Filtration schmutzfrei war, die Gewinnung im Stall nicht sauber u. einwandfrei war. (Pharmaz. Ztg. 56. 859. 25/10.) GRIMME.

Guiseppe Rossi, *Katalytische Wirkung des Lichtes auf die Oxydation von Phenolphthalin zu Phenolphthalein*. Phenolphthalein wird durch nascierendem H reduziert zu Phenolphthalin. Die umgekehrte Rk. benutzt Vf. zum *Nachweis von Blut*. Als Oxydationsmittel dient H_2O_2 , etwa vorhandenes Blut wirkt als Katalysator. Ohne letzteren ist die Rk. äußerst träge und tritt erst nach Tagen ein. Vf. arbeitet wie folgt: Eine alkal. Lsg. von Phenolphthalein wird durch Schütteln mit Zinkstaub entfärbt, abfiltriert und nebst einigen cem H_2O_2 (12%/ig.) der zu untersuchenden Fl. zugegeben. Bei Anwesenheit von Blut tritt innerhalb 3 Stdn. eine rosa bis rote Färbung ein. — Dieselbe katalytische Beschleunigung der Oxydation von Phenolphthalin zu Phenolphthalein bewirkt auch längeres Bestrahlen mit Licht. Nach Verss. des Vfs. bewirkt elektrisches Bogenlicht im zugeschmolzenen Rohre innerhalb 2 Tagen Rotfärbung. (Giorn. Farm. Chim. 60. 433—36. Oktober. [26/9.] Imola. Chem. Lab. d. Provinzial-Irrenanstalt.) GRIMME.

Albert E. Andrews, *Die Bestimmung von Kodein in Opium*. Die beiden einzigen hierüber veröffentlichten Verff. von VAN DER WIELEN (Pharmaz. Ztg. 48. 267; Pharmaceutisch Weekblad 40. 189; C. 1903. I. 938) u. CASPARI (Apoth.-Ztg. 19. 874; Pharmaceut. Review 22. 348; C. 1904. II. 1346) sind ungenügend. Das vom Vf. ausgearbeitete Verf., das genau beschrieben wird, beruht 1. auf der Herst. eines wss. Extraktes des Opiums und der Entfernung färbender Substanzen und des Narkotins durch Bleiacetatlsg., 2. auf der Abscheidung harziger Stoffe und des Thebains durch Natriumsalicylatlösung, 3. auf der Konzentration der erhaltenen wss., sauren Lsg. und dem Entfernen von in Ä. l. Substanzen durch Ausschütteln mit Ä., 4. auf dem Zusatz von NaOH-Lauge im Überschusse, um Morphin zu binden und das Kodein mit Ä. ausschütteln zu können. Aus der erhaltenen äth. Lsg. krystallisiert nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Ä. und Verdunstenlassen des Restes das Kodein in der Regel in fast reinem Zustande aus. Es wird im Vakuum getrocknet und gewogen und der erhaltene Wert durch titrimetrische Best., die gewöhnlich etwas niedrigere, aber zuverlässigere Werte gibt, kontrolliert. (The Analyst 36. 489—90. Oktober. Scientific and Technical Dep. Imperial Inst. S. W.) RÜHLE.

Focke, *Bemerkungen zur physiologischen Digitalinwirkung*. (Vgl. S. 41. 400. 914.) Erwiderung auf die Arbeit von BURMANN (S. 1069.) Vf. macht nochmals

darauf aufmerksam, daß BURMANN infolge der ungenügenden Verss. mit schweizerischen Temporarien gar keinen Vergleich zwischen den beiden Methoden ziehen kann, und hält seine Angaben, gestützt auf seine Unterss. aus dem letzten Jahre, vollkommen aufrecht. Von 780 Fröschen reagierten 618 zwischen 7 u. 14 Minuten. (Pharmaz. Ztg. 56. 858—59. 25/10. Düsseldorf.) GRIMME.

Marcel Vincent, *Hervorrufen von Erbrechen nach dem Genuß von Harn. Nachweis von Harn im Magen.* Ein Sträfling hatte, um Erbrechen hervorzurufen, Harn getrunken. Nach dem Ausspülen des Magens konnte in der Spülflüssigkeit nach vorausgegangener Konzentration sowohl mit Hilfe des Ureometers, als auch durch die GÉRARDSche Rk. Harnstoff nachgewiesen werden. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 345—46. 16/10. Gabès. Militärhospital.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Paul Rohland, *I. Über die Ursachen der Entrostung des Eisens im Eisenbeton.* Gegenüber DONATH (S. 805) wird bemerkt, daß die Entrostung während der ganzen Zeit des Abbindens und während des ersten Erhärten stattfindet; in dieser Zeit wird CO_2 aber vom $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und von abgespaltenen Kolloidstoffen in genügend großer Menge absorbiert, um B. von Calciumhydrocarbonat annehmen zu können. Die Erklärung von MICHAELIS ist zurückzuweisen, solange eine Einw. von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ auf Fe_2O_3 nicht sicher nachgewiesen ist. Es ist richtig, daß der im Eisenbeton entstehende starke Druck die Auflösung des Fe_2O_3 begünstigt.

II. *Über zwei chemische Vorgänge im Eisenbahntunnel.* Der Tunnel hat stark unter der Einw. von SO_2 (von den Verbrennungsgasen der hindurchfahrenden Lokomotiven stammend) zu leiden. Bei Ausbetonieren der Tunnelwölbung mußte die Verschalung tunlichst lange an Ort und Stelle belassen werden, um die Einw. der SO_2 abzuhalten, die mit dem beim Abbinden und ersten Erhärten gebildeten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu CaSO_4 zusammentritt und somit den Zement oder Beton zerstört. Der alte Kalkmörtel des Tunnels hatte sich mit der SO_2 zu CaSO_4 und -hydrosulfat verbunden u. eine klebrige, breiartige Beschaffenheit angenommen, da sich letzteres Salz im kolloidalen Zustande befand. Der zum Ersatz verwendete Zementmörtel mußte durch die Verschalung so lange vor der Einw. der SO_2 geschützt werden, bis die hydrolytische Kalkspaltung aufgehört hatte. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 2011—12. 20/10. [25/8.] Stuttgart. Inst. f. Elektrochemie u. techn. Chemie.) RÜHLE.

H. Rüdiger und Th. Gruber, *Spiritus- und Spirituspräparate-Industrie.* Bericht über den Stand im Jahre 1910. (Chem. Ind. 34. 548—56. 1/10. 616—27. [15/10.] Frankfurt a. O. u. Stettin.) BLOCH.

A. Halla, *Westafrikanisches Palmöl.* Eine kurze Beschreibung der im Aufblühen befindlichen westafrikanischen Palmölindustrie. (Seifensieder-Ztg. 38. 1069 bis 1070. 27/9. London.) ROTH-Cöthen.

A. A. Shukow und P. J. Schestakow, *Über die Auflösungsgeschwindigkeit von Seife in Wasser.* Unter Auflösungsgeschwindigkeit von Seife in W. verstehen Vff. die Zeit, in der sich ein gewisses Quantum Seife in W. löst. Diese Geschwindigkeit hängt hauptsächlich von der Größe und Form des Seifenmusters, der Temp., Konzentration der Lsg. u. den mechanischen Bedingungen der Lsg. ab. Vff. empfehlen, die Best. in fließendem W. auszuführen in einem Glaszylinder (Durchmesser 4 cm, Höhe 20 cm), mit einer Öffnung unten, wie man ihn zum Trocknen von Gasen ver-

wendet. Im Kork des Zylinders steckt ein Thermometer und ein Abflußrohr für das W., das durch die untere Öffnung eintritt, die Seifenprobe umspült und aus dem oberen Röhrchen austritt. Der Zylinder ist etwa bis zur Hälfte mit Glasperlen gefüllt, über diese Glasperlen kommt ein Stückchen Drahtnetz, auf dem die Seifenprobe (1 g; 1,5 cm Durchmesser) liegt; man verwendet zweckmäßig W. von 45° u. läßt 200 ccm W. in der Minute durchfließen. Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Verss. an verschiedenen Seifen:

Seifensorte	Lösungsgeschwindigkeit	% reiner Seife	Fettansatz
A) Kernseifen.			
1. Talgseife	Mehr als 8 Stdn.	64,8	Talg
2. Talgharzseife	147 Min.	67,0	Talg + 20% Harz
3. Talgcocosseife	127 "	66,5	Talg + 10% Cocosöl
4. Pilierte Toiletteseife	108 "	85,3	Talg + Cotton- + Cocosöl
5. Talgoleinharzseife	80 "	86,9	Talg + Olein + Harz
6. Talgharzseife	60 "	65,0	Talg + 30% Harz
7. Talgcocosseife	53 "	65,2	Talg + 25% Cocosöl
8. Kernseife	52 "	62,8	Talg + Cottonöl + Harz
9. "	42 "	78,1	Talg + Cottonöl + Palmkernöl + Harz
10. "	42 "	72,0	Talg + Cottonöl + Palmkernöl + Harz
11. "	41 "	64,2	65% Palmkernöl, 20% Cottonöl + 15% Harz
12. "	35 "	70,4	62½% Palmkernöl + 22½% Erdnußöl + 15% Harz
13. Marseiller Seife	34 "	68,5	Cocos- + Cottonöl
14. " "	34 "	64,5	Cocos- + Cottonöl
15. Kernseife	30 "	69,0	75% Palmkernöl + 25% Harz
B) Leimseifen.			
16. Russ. Eschweger Seife	70 "	50,0	Talg + 25% Cocosöl
17. " " "	43 "	55,1	Talg + Cocos- + Cottonöl
18. " " "	40 "	50,5	Talg + Cocos- + Cottonöl
19. Deutsche " " "	20,5 "	56,7	Palmkeruöl
20. Mottled " " "	10 "	35,4	Cocosöl
21. Kaltgerührte Cocosseife	9 "	27,3	Cocosöl

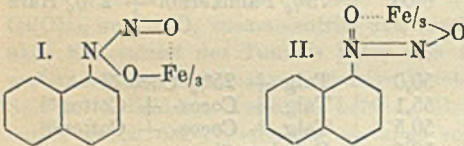
Nach dieser Tabelle hängt die Auflösungs geschwindigkeit hauptsächlich vom Fettansatz ab; der Wassergehalt der Seife spielt dabei nur eine untergeordnete Rolle. Auffallend sind die hohen Löslichkeitszahlen der Eschweger Seife, verglichen mit denen der Kernseifen, wobei wohl die Struktur der Eschweger Seife eine große Rolle spielt. (Seifensieder-Ztg. 38. 982—83. 6/9. [August.] St. Petersburg. Chem. Lab. der Fabriken A. M. SHUKOW.) ROTH-Cöthen.

K. F., *Über Verseifung und Alkaliberechnung.* Die Arbeit bringt Tabellen a) über die zur Verseifung der Neutralfette nötigen Mengen chemisch reinen Ätznatrons und Ätzkalis, b) über die nötigen Mengen 120-, 125- und 128—130%ig. Ätznatrons, sowie 50%ig. Ätzkalilauge, c) Grädigkeit und Prozentgehalt der technischen Ätznatronsorten und der 50%ig. Ätzkalilauge, d) theoretische Ausbeute an Glycerin und Fettsäuren bei der Fettspaltung und e) über die zur Verseifung von Fettsäuren nötigen Mengen 120-, 125- und 128—130%ig. Ätznatrons, 50%ig. Ätzkalilauge und Ammoniaksoda. Die Tabellen über Alkalimengen, Glycerin- und

Fettsäuregehalt sind auf Basis der mittleren Verseifungszahl der Fette und Öle ausgearbeitet. Zum Schluß werden noch einige Berechnungsbeispiele vorgeführt. (Seifensieder-Ztg. 38. 1031—33. 20/9.) ROTH-Cöthen.

J. F. Sacher, *Über das Deckvermögen von Farbschichten.* (Vgl. VAN HOEK, S. 808.) Zwischen Brechung, spezifischem Gewicht und Deckkraft besteht keine gesetzmäßige Beziehung; dagegen ist ein Zusammenhang zwischen dem Refraktionsäquivalent, d. i. Prod. aus spezifischer Brechung und Mol.-Gew., u. der Deckkraft einer Substanz unverkennbar. Für Quarz, Kalkspat, Aragonit, Anhydrit, Cölestin, Schwerspat, Gips, Cerussit, Anglesit u. Bleiweiß werden die entsprechenden Konstanten in einer Tabelle wiedergegeben. — Ein abweichendes Verhalten zeigen *Zinkweiß, Zinksulfid* und *gebrannter Kalk*, deren Refraktionsäquivalent ungeachtet der hohen Deckkraft gering ist. (Farbenzeitung 17. 20—21. 7/10.) HÖHN.

Oskar Baudisch, *Entwicklung von Färbungen auf der Faser durch Lichtenergie.* Fixiert man α -Nitrosoarylhydroxylaminammoniumsalze auf der tierischen Faser, dämpft und belichtet die so entstandenen schwachen Färbungen, so entstehen Farbtöne von außerordentlicher Echtheit und Leuchtkraft. — Zur Darst. von α -Nitrosophenylhydroxylaminammonium reduziert man α -Nitronaphthalin nach WILLSTÄTTER und KUBLI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1936; C. 1908. II. 235) mit Schwefelammonium zu α -Naphthylhydroxylamin, löst dieses trocken in Ä. oder Bzl., leitet bei 0° trockenes NH_3 ein und versetzt mit überschüssigem Amylnitrit. Geringere Ausbeuten werden erhalten, wenn man α -Nitronaphthalin in wss. Aceton mit NaNO_2 , Zinkstaub und salzsaurer Eisenchloridlsg. behandelt, die tiefrote Lsg. mit NH_3 oder Sodalg. alkal. macht u. das α -Nitrosophenylhydroxylamin als Cu-Verb. abscheidet. — Freies α -Nitrosophenylhydroxylamin ist weiß, krystallinisch, sehr lichtempfindlich. — Das NH_4 -Salz bildet weiße Blättchen (aus ammoniakalischem A.); wird am Licht sehr rasch rosa und am besten in einer NH_3 -Atmosphäre in Dunkeln aufbewahrt.



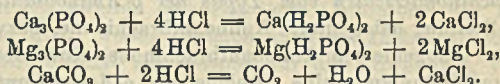
In W. ist es weniger l. als Nitrosophenylhydroxylaminammonium. Wie dieses gibt es innere Komplexsalze mit Fe u. Cu. Das Eisensalz (I. oder II.) ist sl. in Ä. mit tieferer Farbe. $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N})_2$, graublau. Das NH_4 -Salz ist leicht zu α -Nitrosophthalin oxydierbar und zu α -Diazonaphthalin reduzierbar.

Für die Entwicklung von Färbungen behandelt man die Faser (Seide oder Wolle) ca. $\frac{1}{4}$ Sde. mit einer Lsg. des Ammoniumsalzes in w. verd. NH_3 , windet aus, dämpft schwach, spült und belichtet. Belichtet man, ohne vorher zu dämpfen, so entstehen auf der Faser schmutzigrotbraune Zersetzungsprodd. Die beim Dämpfen entstehenden, schwach gelben bis gelbbraunen Färbungen sind im Dunkeln unbeschränkt haltbar; am Tageslicht, besonders rasch im Sonnenlicht gehen sie in kirsch- bis dunkelrote Färbungen von außerordentlicher Echtheit über. Der Übergang des gelben Farbstoffes in den roten ist eine rein photochemische Rk. und konnte bis jetzt durch kein chemisches Mittel bewirkt werden. — Wahrscheinlich wird das auf der Faser fixierte α -Nitrosophenylhydroxylaminammonium durch das Dämpfen unter Abspaltung von $\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{NH}_4$ in α -Nitrosophthalin übergeführt, das unter Mitwirkung der reduzierenden Kraft der Faser in Azoxynaphthalin übergeht; die Rotfärbung dürfte auf einer Umlagerung des α -Azoxynaphthalins in o-Oxyazonaphthalin beruhen. — Nitrosophenylhydroxylaminammonium liefert bei gleicher Behandlung auf der tierischen Faser intensiv gelbe Färbungen;

die Lichtempfindlichkeit des Azoxybenzols ist aber bedeutend geringer als die des α -Azoxynaphthalins. — Auf pflanzlichen Fasern fixierte Nitrosoarylhydroxylaminammoniumsalze liefern beim Dämpfen und Belichten nur stumpfe und unschöne Nüancen. (Chem.-Ztg. 35. 1141—42. 12/10. Zürich.) HÖHN.

E. Lewy, *Naturfarbige Photographien*. Vf. beschreibt ein neues patentiertes Verf. zur Herst. transparenter Bilder, von denen mittels Ausbleichverfahrens durch einmaliges Kopieren naturfarbige Kopien auf Papier usw. hergestellt werden können. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1956—57. 13/10. [9/9.] Steinbeck.) RÜLLE.

Josef Pardeller, *Die Herstellung reiner Tierkohle unter Gewinnung der Nebenprodukte*. Reine Knochenkohle stellt man meist durch Extrahieren von minderwertigem *Spodium* oder Spodiumstaub mit gewöhnlicher HCl dar; lukrativer ist es aber, reine HCl zu verwenden. Vf. bespricht eingehend die Herst. reiner Tierkohle (Knochenkohle), zunächst in theoretischer und dann in praktischer Hinsicht, wobei auch die Verarbeitung der Extraktionslauge, einer ziemlich reinen Phosphat-chlorcalciumlg., auf *Phosphate* (Calciummagnesiumphosphat für Speisenzusätze) erörtert wird. Die Zers. des Rohmaterials (Spodiumstaub oder gewöhnliche Knochenkohle), die im Durchschnitt aus 75% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 8% feinverteiltem Kohlenstoff, 2% $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ und 15% anderen Mineralsubstanzen, hauptsächlich CaO u. CaCO_3 , besteht, vollzieht sich nach den Formeln:



In Betracht kommt noch als Nebenfabrikation die Herst. von präcipitiertem *Calciumcarbonat*, besonders für kosmetische Zwecke aus der als Rückstandsflüssigkeit verbleibenden CaCl_2 -Lsg. und die Gewinnung von *Alkaliphosphaten* aus der sauren Phosphatlg. (Seifensieder-Ztg. 38. 953—54. 30/8. 989—90. 6/9. 1013—14. 13/9. 1037—38. 20/9. u. 1073—1074. 27/9.) ROTH-Cöthen.

F. Pannertz, *Zur Beurteilung des Naphthalinwaschöles* wird Leuchtgas in langsamem Strome (30—40 l in der Stunde) erst durch zwei hohe, mit reinem Naphthalin lose gefüllte Zylinder geleitet, dann durch einen Absorptionszylinder mit ca. 20 ccm des Waschöles, darauf durch einen Zylinder mit citronensaurem W., um schließlich in 2 Zylindern mit übersättigter Pikrinsäurelg. jeden Rest Naphthalin wieder abzugeben. Die Pikrinsäure wird bis zur Entfernung des Gasgeruches gekocht u. mittels Barythydrat und Phenolphthalein als Indicator titriert. Gutes Waschöl darf bei 18° nicht mehr als 2 g Naphthalin in 100 ccm Gas aufgenommen lassen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 1004—5. 14/10. Crefeld.) LEIMBACH.

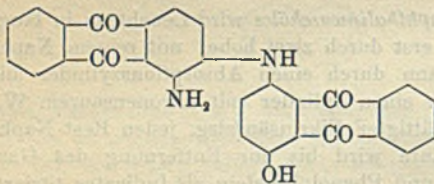
Henri Silbermann, *Die alkalische Fixierung der Leuchtsalze*. Zur Überführung der Leuchtsalze in Hydroxyde auf der Faser behandelt man die Schläuche (aus Baumwolle, Ramie, Kunstseide) $\frac{1}{2}$ Stde. unter Luftabschluß mit konz. wss. NaOH (25—30° Bé.), preßt ab und bringt das stark geschrumpfte Material direkt in das Fluidbad; durch Umsetzung des Cellulosenatrons entsteht auf der Faser eine unl. Thor-Cerverb. (Thoriumcellulosat oder -oxydhydrat), während das Bad klar bleibt. Auf ein und dasselbe Rohgewicht des Schlauchgewebes wird so ein geringeres Quantum der Leuchterden als nach dem gewöhnlichen Verf. fixiert, unbeschadet der Leuchtkraft und Widerstandsfähigkeit der Glühkörper. (Chem.-Ztg. 35. 1037. 21/9.) HÖHN.

Jos. Schneider und Vladimil Simáček, *Erzeugung kochbeständigen Leders und Pelzwerkes*. (Vortrag im Zentralverein der böhmischen Gerber am 28/9.) Die Kochbeständigkeit wurde beurteilt nach der Menge des Nd., der entsteht, wenn man ein Stück des Leders der Einw. sd. W. aussetzt und darauf zu dem W. eine Lsg. von Tannin und NaCl gibt; bei wenig kochbeständigem Leder zeigt sich die Leimbildung schon durch Gelatinieren des Aufgusses an. Alaun-, eisen- und fettgares Leder sind ganz kochunbeständig, chrom- und lohbares Leder zeigt verschiedene Abstufungen der Beständigkeit. Zur Prüfung der Einw. auf die Kochbeständigkeit wurden verschiedene Metallsalze und organische Verb. benutzt; zu dem Zwecke wurden die Blößen mit den Lsgg. dieser Stoffe unter verschiedenen Bedingungen digeriert. Am besten haben sich bewährt: Cs-, V-, Cr-, U- und Pt-Verb., ferner Formaldehyd, Aceton, Hydrochinon, Phloroglucin. (Collegium 1911. 368—69. 14/10. [29/9.]) RÜHLE.

Patente.

Kl. 22b. Nr. 240276 vom 3/8. 1910. [30/10. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonderivaten vom Typus der o-Aminodianthrachinonylamine*. Läßt man auf in o-Stellung halogenierte Aminoanthrachinone, bezw. deren Derivate (mit Ausnahme der o-halogenierten Aminoanthrachinone) einwirken, so erhält man Verb. der Dianthrachinonylaminreihe, welche als o-Aminodianthrachinonylamine bezeichnet werden können. Die Rk. wird zweckmäßig bei höherer Temp., z. B. in einem hochsiedenden Lösungsmittel bei Ggw. von Kontaktsubstanzen, wie z. B. Kupfer, und mit oder Zusatz eines säurebindenden Mittels ausgeführt. Die neuen Prodd. sind kräftige Küpenfarbstoffe und sind ferner als Ausgangsprodd. für die Herst. anderer Farbstoffe von großem Werte. — Aus 1,4-Aminooxyanthrachinon,



Naphthalin, Natriumacetat, Kupferstaub und 1-Amino-2-bromanthrachinon erhält man Aminooxydianthrachinonylamin nebenst. Formel; dunkelblaue Nadelchen, Lsg. in konzentrierter Schwefelsäure violettblau. Der Farbstoff gibt eine mißfarbig braune Küpe, aus der Baumwolle in kräftigen, blauen Nuancen angefärbt wird. — Die

entsprechende Verb. aus 1-Methylamino-2-bromanthrachinon bildet blaue Nadeln, l. in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe; aus der braunen Küpe wird Baumwolle blau angefärbt. — Das Prod. aus 1-Aminoanthrachinon + 1-Amino-2-bromanthrachinon bildet z. B. dunkelbraune Krystalle, welche sich in hochsiedenden organ. Lösungsmitteln mit rotbrauner Farbe lösen. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist blau und nimmt beim Verdünnen mit Wasser zunächst eine lebhaft grüne Farbe an; schließlich fallen rotbraune Flocken aus. — Ferner ist der Farbstoff aus 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon und 1,4-Aminooxyanthrachinon angeführt, mit welchem man in der Küpe graue bis olivbraune Färbungen erhält.

Kl. 22b. Nr. 240327 vom 2/11. 1909. [31/10. 1911].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur*

Darstellung von Anthrachinonfarbstoffen. Durch Umsetzung eines Moleküls von 1,4-Diaminoanthrachinon oder der Leukoverb. mit einem Moleküle der o-Chlorbenzoesäure oder ihrer Derivate erhält man Carbonsäuren, welche den Charakter von nach Blau nuancierten Säurefarbstoffen besitzen. Sie vermögen Wolle in saurem Bade zu färben, können zur Herst. von Pigmenten Verwendung finden und sind außerdem durch Einw. wasserentziehender Mittel in Küpenfarbstoffe überführbar. — Zur Darst. der Verb. verfährt man in der Weise, daß man 1,4-Diamino- oder Leuko-1,4-diaminoanthrachinon mit o-Chlorbenzoesäure oder ihren Derivaten in Ggw. eines Kupfersalzes, eines säurebindenden Mittels und in einem indifferenten Lösungsmittel erhitzt. An Stelle der o-Chlorbenzoesäure kommen vorteilhaft deren Ester zur Verwendung; es sind dann die entstehenden Ester zu verseifen.

Kl. 22b. Nr. 240404 vom 3/3. 1911. [4/11. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 189938 vom 29/9. 1906; frühere Zus.-Patt. 198729, 198909, 199943, 199944, 209535, 213502 und 213503; vgl. C. 1909. II. 1515.)

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, Verfahren zur Darstellung chromierbarer, blauer Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe. Es werden 2,6-Dichlor-4-dimethylaminobenzaldehyd oder 2,6-Dichlor-4-diäthylaminobenzaldehyd mit aromatischen o-Oxycarbonsäuren zu Leukokörpern kondensiert und diese zu Farbstoffen oxydiert. Während die Farbstoffe aus den o-Chlor-p-dialkylaminobenzaldehyden die Wolle nachchromiert lebhaft blauviolett färben, geht durch den Eintritt des zweiten orthoständigen Chloratoms der Ton dieser Färbung in ein reines Blau über, wobei zugleich auch die Lichtechtheit sich noch erhöht. — Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung von o-Kresotinsäure, $\text{OH} : \text{CH}_3 : \text{CO}_2\text{H} = 1 : 2 : 6$.

Kl. 22e. Nr. 240805 vom 20/2. 1907. [28/10. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 239673 vom 14/2. 1907; C. 1911. II. 1187.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Küpenfarbstoffen der Thioindigoreihe. Es werden zwecks Gewinnung grünschwarzer Farbstoffe 5-Amino-3-oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure (aus p-Aminophenylthioglykol-o-carbonsäure, $\text{CO}_2\text{H} : \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 5$), bezw. 5-Amino-3-oxy(1)thionaphthen und deren Alkyl-, Aryl-, Acidylsubstitutionsprodd. mit Luft oder schwachen Oxydationsmitteln in schwach ätzalkal. oder alkalicarbonatalkal. Lsg. oder in neutraler Suspension oxydiert.

Kl. 30h. Nr. 240407 vom 9/2. 1911. [3/11. 1911].

Adolf Diefenbach, Bensheim a. B., Hessen, Verfahren zur Herstellung eines gereinigten Extraktes aus Cascara sagrada. Man sättigt die Auszüge aus der Cascara sagrada in wss. Lsg. mit einem wasserlöslichen Salz. Durch den Salzzusatz bildet sich ein reichlicher Nd. Aus der Fl. scheidet man durch geeignete Behandlung das Salz ab, worauf man die salzfreie Fl. eindampft. Zum Aussalzen können Kochsalz, Ammoniumchlorid, Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, sowie auch andere in W. ll. Salze benutzt werden. Das gel. Salz scheidet man durch Zusatz von A. aus der wss. Lsg. ab. Die Extrakte sind in W. klar l.; die wss. Lsg. bleibt nach Zusatz von verd. Schwefelsäure oder Salzsäure klar, während die Handelsextrakte damit sofort Fällung ergeben. Die wss. Lsg. gibt auch auf vorsichtigen Zusatz von Tanninlg. keine oder eine nur geringe flockige Fällung, während die Handelsextrakte bei gleicher Behandlung dicke Ndd. liefern.

Kl. 40a. Nr. 240365 vom 19/10. 1909. [31/10. 1911].

Wilhelm Witter, Hamburg, Verfahren zur Verarbeitung von Zinkerzen, nament-

lich gemischter Bleizinksulfide, bei gleichzeitiger Gewinnung von metallischem Blei einerseits und Zinkoxyd andererseits, bei welchem die oxydischen Erze mit Eisen reduziert werden. Das Verf. besteht darin, daß man die nötigenfalls vorher völlig abgerösteten Erze entweder mit metallischem Eisen oder mit einem Gemisch von Oxyden des Eisens u. Kohlenstoff reduziert, wobei im übrigen in der dem Patent 232097 (C. 1911. I. 1020) entsprechenden Weise verfahren wird, nämlich, daß man das Gemisch von Erz und Eisen in einem mit Gasfeuerung versehenen Flammenofen auf eine fl. Schlackenschicht bringt u. auf eine Temp. von etwa 1200° derartig erhitzt, daß das Gemisch nur von strahlender Wärme getroffen u. reduziert wird, worauf die Schmelzung der Gangart nach beendeter Reduktion unter der direkten Einw. der Flammen erfolgt. Das Blei sammelt sich dabei unterhalb der Schlackenschicht an, während das reduzierte Zink wieder zu Oxyd verbrennt und durch den Schornstein abzieht.

Kl. 40 a. Nr. 240366 vom 22/7. 1910. [2/11. 1911].

Alfred Wiedemann, Hohenlohehütte, O.-S., *Verfahren zum Auslaugen von Hüttenerzeugnissen u. dgl., welche Zink, Cadmium und Blei als Metall oder als Oxyde enthalten, mittels Säure.* Die Rohstoffe werden der Einw. einer Schwefelsäure, Zink und Cadmium enthaltenden Lauge unterworfen, welche in den Gaswäschtürmen der Kontakt-Schwefelsäurefabriken gewonnen wird. Eine solche Lauge kann z. B. 25—30% Schwefelsäure u. je 0,2% Zink u. Cadmium enthalten.

Kl. 40 a. Nr. 240367 vom 7/9. 1910. [2/11. 1911].

Robert Joseph Mc Nitt, Niagara Falls, V. St. A., *Verfahren zur Gewinnung von Alkalimetall aus seinen Legierungen.* Beim Durchpressen eines zweckmäßig auf höhere Temp. erwärmten Stromes indifferenten Gases, z. B. Stickstoff, durch die geschmolzene Legierung, insbesondere *Bleialkali*, unterhalb des Kp. des Alkalimetalls wird dieses zu einem hohen Prozentsatz und rasch aus der Legierung ausgetrieben. Als zweckmäßige Temp. hat sich mittlere Rotglut erwiesen, u. weiterhin ist es sehr förderlich, den Gasstrom unter verhältnismäßig starkem Druck durch die Legierung nach der Vorlage zu treiben, und zwar in möglichst weitgehender Verteilung, derart, daß die Legierung zu einer schaumförmigen M. verteilt wird. Die Stärke des Druckes richtet sich nach der Höhe der Metallschicht, die das Gas zu durchdringen hat. In der Vorlage muß dem indifferenten Gase Gelegenheit gegeben werden, sich mit den niederzuschlagenden Metaldämpfen abzukühlen und kühl aus der Vorlage auszutreten.

Kl. 40 a. Nr. 240451 vom 5/3. 1911. [4/11. 1911].

Hermann Pape, Billwärder, Bez. Hamburg, *Verfahren zur Entschwefelung von Zinksulfat durch Glühen.* Dem Zinksulfat wird Zinkoxyd, und zwar in möglichst feinem Zustande, beigemischt und das Gemisch alsdann geglüht. Es findet dabei die Abspaltung von schwefliger S. in vollkommener Weise bei Temp. statt, die einen normalen Glühbetrieb ohne Nachteil für die Haltbarkeit der Glühöfen ermöglichen. Man erhält einen Glührückstand, welcher nahezu frei von Schwefel ist und sich für alle diejenigen Zwecke brauchen läßt, wofür *Zinkoxyd* Verwendung findet, beispielsweise für die Herst. von metallischem Zink im Zinkofen.

Kl. 40 b. Nr. 240452 vom 17/7. 1910. [4/11. 1911].

Sand- und Steinzeugwerke C. Grosspeter, G. m. b. H., Großkönigsdorf b. Köln, *Verfahren zur Herstellung von zinnhaltigen Legierungen von Kupfer oder Eisen mit Natrium oder Kalium.* Es wird das Alkalimetall an Zinn gebunden u. dann das Eisen oder Kupfer in dieser Legierung aufgel. Die Herst. auf elektro-

lytischen Wege erfolgt in der Weise, daß *Natrium* durch den Strom an einer fl. Zinnektrode abgeschieden wird, und sich mit dem fl. Zinn legiert. Diese Legierung löst nun schon bei 800—900° begierig Eisen oder Kupfer auf unter Abscheidung eines Teiles des Zinns.

Kl. 40 c. Nr. 240368 vom 11/8. 1909. [3/11. 1911].

John Richard Williams, Henry Wentworth Bradley und Benjamin Bradley, Sheffield, Engl., *Elektrolytische Zelle zum Fällern oder Feinen von Metallen*. Die Anoden bestehen aus Paaren dünner Platten, die durch Abstandsstücke voneinander getrennt und gleichzeitig versteift sind. Hierdurch wird eine große Starrheit der Anode bei geringem Gewicht erzielt, und bei l. Anoden wird die im Verlaufe des Prozesses eintretende Änderung des Abstandes zwischen Anoden und Kathoden vermieden, wie sie bei Anoden aus je einer einzigen dicken Platte sich findet.

Kl. 45 i. Nr. 240285 vom 12/8. 1910. [31/10. 1911].

Gustav Grether, Coblenz, *Verfahren zur Herstellung von Mitteln gegen Pflanzenschädlinge*. Es werden *Phenoxylessigsäure* oder *Kresoxylessigsäure* als Zusatz verwendet.

Kl. 78 f. Nr. 237683 a vom 30/9. 1908. [27/10. 1911].

Lucium-Werk elektrochemische Metallindustrie, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung pyrophorer Massen für Zünd- und Leuchtzwecke mit Hilfe von Edelerdmetallen*. In dem Neudruck der Patentschrift 237683 (vgl. C. 1911. II. 815) ist das Verfahren auf die Anwendung von *Bor* zur Legierung mit Edelerden beschränkt.

Kl. 85 c. Nr. 240307 vom 7/7. 1910. [31/10. 1911].

Martin Ziegler, Friedenau bei Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung von Abwässern*. Die Abwässer werden nach Absetzen des Grobschlammes durch denselben abgesaugt, so daß der Feinschlamm von dem Grobschlamm zurückgehalten wird. Beim Hindurchsaugen der Abwässer durch den Schlamm wird ein annähernd bakterienfreies, klares Abwasser erzielt.

Bibliographie.

- Arndt, K., Die Bedeutung der Kolloide für die Technik, allgemeinverständlich dargestellt. 2. Auflage. Dresden 1911. 8. Mark 1,50.
- Austin, L. S., Metallurgy of the common Metals, Gold, Silver, Iron, Copper, Lead and Zinc. 3. edition. San Francisco 1911. 8. with figures. cloth. Mark 20.
- Barre, M., Contribution à l'étude des Sels doubles formés par les Sulfates peu solubles avec les Sulfates alcalins. Paris 1910. gr. in-8. 173 pg. av. figures.
- Beadle, C., and Stevens, H. P., Rubber. Production and utilisation of the raw product. London 1911. 8. 142 pg. cloth. Mark 1,80.
- Béhal, A., et Valeur, A., Traité de Chimie Organique d'après les théories modernes. 3. édition, augmentée. Volume II. Fascicule 2. Paris 1911. gr. in-8. pg. 561 à 1180 av. figures.
- L'ouvrage complet, 2 volumes, 1908—1911. 1136 et 1180 pg. av. figures. Mark 32.

- Bericht über den 2. internationalen Kältekongreß, Wien 1910, 6.—12. Oktober. 2 Bände. Wien 1911. Lex. 8. 315 u. 1085 SS. mit Figuren. Mark 24.
- Beringer, C. and J. J., Textbook of Assaying. 12. edition. London 1910. 8. 468 pg. with figures. cloth. Mark 10,80.
- Calmette, A., et Rolants, E., Recherches sur l'épuration biologique et chimique des Eaux d'égout effectuées à l'Institut Pasteur de Lille. Volume VI. Paris 1911. gr. in-8. 228 pg. av. 2 planches et 36 figures. Mark 5.
- Carré, P., Hydrocarbures, Alcools et Ethers de la Série grasse. Paris 1911. 8. 414 pg.
- Chancrin, E., Chimie générale appliquée à l'agriculture. 3. édition. Paris 1910. 12. 296 pg. av. figures.
- Deerr, N., Cane Sugar. Textbook on the agriculture of the Sugar Cane, the manufacture of Cane Sugar etc. London 1911. roy. 8. 608 pg. with figures. cloth. Mark 21.
- Depierre, J., L'Impression des Tissus et spécialement l'impression à la main à travers les âges et dans les divers pays. Paris 1910. gr. in-8. av. planches et figures. Mark 12.
- Dittrich, M., Chemische Experimentierübungen für Studierende u. Lehrer. Heidelberg 1911. 8. Mark 5.
- Don, J., and Chisholm, J., Modern Methods of Water Purification. London 1911. 8. 384 pg. cloth. Mark 15,50.
- Donington, G. C., Class-book of Chemistry. 3. edition. London 1911. 8. with figures. cloth. Mark 3,80.
- Graebe, C., Untersuchungen über Chinone. Herausgegeben von H. Decker. Leipzig 1911. gr. 8. VIII u. 672 pg. mit 1 Bildnis. Leinenband. Mark 10.
- Granger, A., Fabrication et emploi des Matériaux et Produits Réfractaires. Paris 1910. 8. av. 172 figures. Mark 12,50.
- Kohn-Abrest, E., Recherches sur l'Aluminium. Paris 1911. gr. in-8. 90 pg. av. figures. Mark 5.
- Malette, J., Analyse chimique des Chaux et Ciments. Guide pratique. Paris 1911. 8. 74 pg. av. figures. Mark 3.
- Mermet, A., Manipulations de Chimie. (Le petit laboratoire-matériel simplifié.) Métaux, Chimie organique. Paris 1910. 8. 600 pg. av. figures. Mark 8,50.
- Mitzakis, J., The Russian Oil Fields and Petroleum Industry. London 1911. 8. 106 pg. with illustrations. cloth. Mark 10,80.
- Plimmer, R. H. A., Practical Physiological Chemistry. London 1910. 8. 278 pg. cloth. Mark 6,20.
- Pöschl, V., Einführung in die Kolloidchemie. 3. Auflage. Dresden 1911. 8. Mark 2.
- Ristenpart, E., Organische Farbstoffe. Leipzig 1911. (Aus WEYLS „Einzelschriften zur chemischen Technologie“). 8. XI u. 122 SS. mit 20 Fig. u. 392 Farbmustern (auf 54 Tafeln). Mark 9.
- Vigneron, H., Electrochimie. Paris 1911. 8. 160 pg. av. 49 figures. Mark 2.
- Wadmore, J. M., Elementary Chemical Theory. London 1911. 8. 288 pg. cloth. Mark 3,70.
- Weimarn, P. v., Grundzüge der Dispersoidchemie. Dresden 1911. 8. Mark 4.
- Winawer, B., Analyse quantitative volumétrique (Dosages). 2. édition, augmentée. Paris 1911. 8. av. figures. Mark 3.
- Worden, E. C., Nitrocellulose Industry. Compendium of history, chemistry, manufacture etc. 2 volumes. London 1911. 8. with illustrations. cloth. Mark 43.