

Chemisches Zentralblatt.

1911 Band I.

Nr. 21.

24. Mai.

Apparate.

Hermann Schelenz, *Zur Erfindung des Rückflußkühlers*. (Vgl. H. MEYER, Chem.-Ztg. 34. 351. 421; C. 1910. I. 1665.) Schon DIOSCORIDES gibt bei der Rußdarst. aus Weibrauch an, daß man das Auffangegefäß für den Ruß, über das Verbrennungsgefäß gestülpt, immerwährend mit einem mit W. genetzten Schwamm bestreicht. Der Vf. erwähnt Destillationsgeräte von den Arbeiten der Alchemistin KLEOPATRA aus dem 3. Jahrhundert, solche von PORTA, schlangenförmig gewundene Rückflußkühler von BIRINGUCCI aus dem 15. Jahrhundert u. Geräte von DÖBEREINER in Jena, welche alle Merkmale der späteren kontinuierlichen *Extraktionsapparate* mit Rückflußkühler (von MOHR, ELSNER, SOXHLET etc.) an sich tragen. (Chem.-Ztg. 35. 416—17. 18/4. Kassel.) BLOCH.

Fritz Friedrichs, *Neue Gaswaschflaschen*. Es werden Gaswaschflaschen beschrieben, bei denen das Gaseinleitungsrohr eine schraubenartige Form erhalten hat und derartig in ein zylindrisches Gefäß eingesetzt ist, daß ein ca. 125 cm langer, spiralförmiger Kanal gebildet wird, welchen die Gasblasen durchstreichen müssen. Dadurch wird eine vorzügliche Absorption gewährleistet. Der Raum zwischen Zylinder und Schraube ist so gering, daß zwar die Gasblasen nicht direkt aufsteigen können, aber der mitgerissenen Fl. ein Weg zum Ablauf nach dem unteren Teil des Gefäßes frei gelassen wird. Bei einem sehr raschen Gasstrom empfiehlt es sich, noch ein Rücklaufrohr einzuschmelzen. — Die Gaswaschflaschen werden in verschiedenen Formen, mit eingeschmolzenem oder eingeschlif-fenem Zu- und Ablaufrohr etc., von GREINER & FRIEDRICHS in Stützerbach i. Th. gefertigt. DRGM. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 175—76.) BUSCH.

H. Stoltzenberg, *Serpentinenkühler und -waschflaschen*. Vf. weist darauf hin, daß der von FRIEDRICHS (vgl. S. 701) beschriebene Kühler ihm bereits vor zwei Jahren gesetzlich geschützt und von HUGERSHOFF, Leipzig, in Vertrieb gebracht wurde. Zugleich hatte Vf. Waschflaschen nach demselben Prinzip konstruiert, bei denen die Gasperlen den Schraubenwindungen des inneren Rohres folgen müssen, da sie nicht in der Lage sind, die capillare Flüssigkeitsschicht, die sich zwischen den äußeren Schraubenwindungen und der Gefäßwand bildet, zu durchbrechen. Auch beide Seiten einer solchen Glasschraube können, wie aus einer im Original abgebildeten Figur hervorgeht, benutzt werden. DRGM. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 544—45. 24/3. [25/2.]) BUSCH.

Fritz Friedrichs, *Gaswaschflasche mit verbesserter Zuleitungsröhre*. Das Gaseinleitungsrohr ist oberhalb der Endöffnung mit einer Düse versehen, die aus einem gebogenen Rohrstückchen besteht, dessen obere Ausmündung mit der seitlichen Öffnung verschmolzen ist. Der von oben kommende Gasstrom zerreißt am unteren Ende dieses Röhrchens in einzelne Gasblasen, die kontinuierlich zwischen sich

Teile der Waschflüssigkeit nach oben befördern. Dadurch wird eine Zirkulation derselben vom Boden bis zur Oberfläche erreicht. — Die Waschflaschen werden von GREINER & FRIEDRICH, Stützerbach i. Th., in den Handel gebracht. DRGM. (Chem.-Ztg. 35. 323. 25/3.) BUSCH.

Fritz Friedrichs, *Verbesserter Schraubenkühler*. Derselbe unterscheidet sich von den früher (S. 701) beschriebenen Modellen hauptsächlich dadurch, daß der Mantel eine schraubenförmige Gestalt erhalten hat, während der eigentliche Kühlkörper von einer glatten, zylindrischen Glasröhre gebildet wird, welche die Dämpfe in einem spiralförmigen Wege umkreisen müssen. Die Kondensate können daher ungehindert nach unten ablaufen. — Zu beziehen von GREINER & FRIEDRICH in Stützerbach i. Th. DRGM. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 782. 2S/4. [1/4.]) BUSCH.

F. Hillig, *Der Blumentopf als Ersatz für die Brücke der pneumatischen Wanne*. Als Untersatz beim Sammeln von Gasen leistet ein umgestülpter Blumentopf mit seitlich angebrachtem Loch, in das man die Zuleitungsröhre steckt, gute Dienste. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 24. 98. März. Toledo, U. S. A.) BUSCH.

Otto Hartmann, *Bemerkungen über die Empfindlichkeit der Wage*. Vf. bemerkt, daß die Ausführungen von BATSCINSKI (S. 605) nicht ganz neu sind, und entwickelt einige weitere Formeln zur Empfindlichkeit der Wage. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 24. 93—94. März. Pforzheim.) BUSCH.

Alfred Krafft, *Filtriergestell*. In einem langen, schräg gestellten Gestell befindet sich eine Reihe von Trichtern, deren Röhren sich über einer Rinne befinden. Die ersten stets trübe durchlaufenden Tropfen von Zuckerlsgg. fallen in die Rinne und werden gemeinsam aufgefangen. Sind die Lsgg. klar, werden Glasflaschen unter die Trichter gestellt. Dies Gestell hat auch noch die Annehmlichkeit, daß Verwechslungen der einzelnen Gefäße bei Entnahme von Polarisationsproben ausgeschlossen sind. (Journ. of Ind. and Engin Chem. 3. 113—14. 1/2. Waiialua, Oahu. Chem. Lab. of Waiialua Agricultural Co.) STEINHORST.

James S. McHargue, *Ein neuer Absorptionsapparat*. Der App. besteht aus 3 Röhren von 100 mm Länge und 15 mm Durchmesser, die durch eingeschlifene Hohlstopfen geschlossen und mittels U-förmiger Röhren miteinander verbunden sind, und zwar so, daß 2 Röhren ein U bilden, und die dritte mittels Glasstützen über den beiden angebracht ist. Der App. hat die Annehmlichkeit, daß er bei der Benutzung auf den Arbeitstisch gelegt werden kann. Die Füllung besteht mit Ausnahme des mit CaCl_2 gefüllten letzten Drittels des letzten Rohres aus Natronkalk und ist so beschaffen, daß sie durch ein 6-maschiges Sieb geht, von einem 20-maschigen aber zurückgehalten wird. Das Gewicht des gefüllten App. beträgt ca. 75 g und genügt für 8 CO_2 -Best. aus 0,25 g Carbonat mit 40% CO_2 . Der App. wird von EIMER und AMEND, New-York, geliefert. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 112. 1/2. Lexington, Kentucky. Chem. Lab. of Kentucky Geol. Survey.) STEINHORST.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Kurt H. Meyer, *Über Keto-Enol-Tautomerie*. I. Die quantitative Bestimmung von Keto-Enol-Tautomeren. Vf. hat bei der Unters. von Acetyldibenzoylmethan, Mesityloxydoxalsäureester u. Diacethernsteinsäureester in ihren desmotropen Formen

gefunden, daß alle Enole mit Brom momentan reagieren, alle unzweifelhaften gesättigten Ketone nicht, u. daß dieser Unterschied in alkoh. Lsg. am schärfsten ist. Den gleichen Unterschied zeigen auch die kürzlich vom Vf. (s. S. 886) beschriebenen Desmotropen. Die offenbar zunächst entstehenden Dibromide lassen sich nicht isolieren, sondern spalten leicht HBr ab und gehen in Halogenketone über. Aus Benzoylacetone wurde in CS_2 -Lsg. bei langsamem Zugabe des Broms ein *Hydrobromid des Benzoylacetons* (Krystalle, verliert an der Luft HBr) u. bei schnellem Zugabe des Broms das *Hydrobromid des Brombenzoylacetons* (gelbliches, bald erstarrendes Öl, verliert an der Luft HBr) erhalten.

Man kann die Menge eines Enols durch Titrieren des fraglichen Ketoenolgemenges mit alkoh. Bromlsg. bis zum Eintritt bleibender Bromfärbung quantitativ bestimmen. Wegen der raschen Änderung des Titers der alkoh. Bromlsg. ist es aber besser, mit alkoh. Bromlsg. von unbekanntem Gehalt zu titrieren und dann das gebildete Bromketon quantitativ zu bestimmen. Dies geschieht dadurch, daß die Bromketone in alkoh. Lsg. durch Jodwasserstoff bei gelinder Wärme quantitativ zu Ketonen reduziert werden, und sich das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlg. titrieren läßt. Man titriert also das Ketoenolgemenge, indem man zu der alkoh. Lsg. alkoh. Bromlsg. von unbekanntem Gehalt bis zum Umschlag hinzufügt, dann Jodkalium zugebt und mit Thiosulfat titriert. Auf diese Weise wurde gefunden, daß beide desmotropen Formen des *Acetyldibenzoylmethans* in alkoh. Lsg. schließlich einen Gleichgewichtszustand liefern, der ca. 75% Enol enthält.

II. *Die Tautomerie des Acetessigesters.* Nach der vorstehend beschriebenen Methode läßt sich auch das Enol des Acetessigesters titrieren. Man kann das Verschwinden der Eisenenolätfärbung als Titerumschlag benutzen. Es ergab sich, daß fl. Acetessigester unabhängig von der Konzentration u. unabhängig vom Lösungsmittel 7,71% Enol enthält. Läßt man Lsgg. von Acetessigester in Alkoholen längere Zeit stehen, so tritt schließlich ein Gleichgewichtszustand ein. Man kann also durch Titration das Gleichgewicht selbst und die Umlagerungsgeschwindigkeit messen. Die letztere wird in W., Äthylalkohol und Methylalkohol durch Kurven wiedergegeben. Das Gleichgewicht entspricht bei 0° in W. 0,4% Enol, in Methylalkohol 6,87% Enol, in Äthylalkohol 12,0% Enol, in Ä. 27,1% Enol. Die Gleichgewichtswerte, die noch für mehrere andere Lösungsmittel bestimmt wurden, stehen in keiner Beziehung zur Dielektrizitätskonstante u. dem Assoziationsfaktor. Die von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3049; C. 1910. II. 1882) spektroskopisch bestimmten, von den hier erhaltenen abweichenden Werte stimmen laut Privatmitteilung von HANTZSCH nach erneuter Berechnung seiner Kurven mit den Titrationsergebnissen gut überein.

In Lsg. vermehrt sich die Menge der Ketoform des Acetessigesters beim Erhitzen. Im fl. Acetessigester verändert sich das Gleichgewicht beim Erhitzen kaum. Bei der Dest. vermehrt sich die Enolmenge. Das Verhalten des Acetessigesters bestätigt die von DIMROTH aufgefundenene Regel, daß das Verhältnis der Konzentrationen beider Formen beim Gleichgewichtszustand in einem Lösungsmittel gleich dem Verhältnis ihrer Löslichkeiten, multipliziert mit einer vom Lösungsmittel un-

abhängigen Konstante G , ist: $\frac{C_1}{C_2} = \frac{L_1}{L_2} G$. Durch Hexan, in dem die Enolform

II. ist, läßt sie sich aus dem fl. Acetessigester herausschütteln. So erhält man fast reine Ketoform. Die Konstante G berechnet sich zu 0,09. Schließlich hat Vf. auch die Umlagerungsgeschwindigkeit des Acetessigesters bestimmt. Sie ist sehr abhängig von Verunreinigungen, aber überall meßbar groß. Namentlich beschleunigt Halogenwasserstoff in nicht dissoziierenden Medien die Umlagerung ganz enorm. Durch die Ergebnisse dieser Arbeiten wird die Theorie von BALY und DESCH (Ztschr. f. physik. Ch. 55. 485; C. 1906. II. 85) widerlegt.

Vf. hat schließlich noch andere tautomere Verbb. im fl. Zustande untersucht. Er findet: *Acetessigsäuremethylester* 4,10%, Enol, *Methylacetessigsäuremethylester* 3,16% Enol, *Bromacetessigester* 4,00% Enol, *Benzoylessigsäuremethylester* 16,3% Enol, *Benzoylessigsäureäthylester* 31,9% Enol, *Acetondicarbonsäureester* 16,8% Enol, *Acetylaceton* 80,4% Enol. Festes *Benzoylaceton* und festes *Dibenzoylmethan* sind reine Enole. Allgemeine Beziehungen zwischen der Konstitution u. dem Gleichgewicht lassen sich vorläufig nicht erkennen. (LIEBIGS Ann. 380. 212—42. 11/4. [24/2.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.) POSNER.

G. Spezia, *Der Druck, selbst mit der Zeit vereinigt, verursacht keine chemische Reaktion.* Der *Opal* von Baldissero wandelt sich mit einer verd. Natriumsilicatlg. während 7 Tagen bei 280—290° in Quarz um, dagegen zeigte ein Prisma desselben Opals, in der gleichen Lsg. bei Zimmertemp. vom 13. Juli 1898 bis 25. Juni 1906 einem Drucke von 1600 Atmosphären ausgesetzt, keinerlei Quarzbildung. Selbst fortgesetzter Druck kann also die Atombewegung nicht bedingen, welche den chemischen Prozessen eigen ist. (Rivista di miner. e cristallografia italiana 35. 62—64; Ztschr. f. Krystallogr. 49. 208. 25/4. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

A. Lottemoser, *Bericht über die Arbeiten aus dem Gebiete der Kolloidchemie im Jahre 1908.* Ausführlicher Bericht, der auch die technischen Anwendungen, z. B. Färberei, Gerberei, Seifenindustrie etc., sowie die physiologischen Probleme der Kolloidchemie umfaßt. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 295—330. 15/4. [17/2.]) SACKUR.

Van der Waals, *Bemerkungen über die Werte der kritischen Größen.* Zu den früher so genannten Größen: $v_k = 3 b_0$, $p_k = \frac{1}{27} \frac{a}{b_0^2}$ und $R T_k = \frac{8}{27} \frac{a}{b_0}$, bei deren Best. angenommen ist, daß die Größe b beim kritischen Punkt denselben Wert hat wie bei unendlich großem Volumen, sind im Lauf der Zeit noch folgende kritischen Größen gekommen:

$$\frac{p_k v_k}{R T_k} = \frac{1}{s}, \quad \frac{R T_k}{p_k} = r s b_0, \quad \left(\frac{T}{p} \frac{dp}{dT} \right)_k = f, \quad \frac{a}{v_k R T_k} = \frac{f-1}{s} \quad \text{und} \quad \left(\frac{v}{v-k} \right)_k = \frac{f}{s}.$$

Die 8 Größen sind nicht unabhängig voneinander. Ist vielmehr durch die Wahl des Stoffes die Größe a u. b_0 bestimmt, dann ist die Kenntnis von 3 Größen, nämlich r , s und f , genügend, um alle kritischen Größen zu berechnen. Das wird des Näheren besprochen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam Wisk. en Nat. Afd. 19. 1310—30. 25/3.) LEIMBACH.

Roman Cegielskij, *Über das Sieden der Elektrolyten bei Stromdurchgang.* Die bei dem *Durchgang von Strom* durch einen *Elektrolyt* möglichen *Wärmetönungen* werden diskutiert und die Abhängigkeit der Temperatursteigerung von Stromstärke und Konzentration für eine Reihe von Elektrolyten unter den verschiedensten Bedingungen gemessen. (Verh. Phys. Ges. 13. 227—48. 30/3. [Febr.] Czernowitz. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Günther Schulze, *Der Einfluß der Elektrolyte auf die elektrolytische Ventilwirkung.* Unterwirft man eine Zelle, deren Anode aus *Tantal* besteht, der Elektrolyse bei konstantem Strom, z. B. 2 Milliamp./qcm, so zeigt die Klemmenspannung folgendes Verhalten: Zunächst steigt sie auf einem Ast a steil an, dann kommt nach einem Knickpunkt I ein etwas weniger steil geneigter Ast b , und schließlich nach einem 2. Knickpunkt wird die Spannung sofort konstant oder erreicht asymptotisch einen konstanten Maximalwert. In den Teilen b und c der Spannungskurve

ist der Stromdurchgang von verschieden geformten Funken begleitet, was man auch aus dem periodischen Schwanken der Stromstärke erkennen kann. Die *maximale Spannung*, die sich nach dem Knickpunkt *II* einstellt, eignet sich gut zur Charakterisierung des Einflusses, den die Natur und Konzentration des Elektrolyten auf die Ventilwrkg. ausübt. Sehr umfangreiche Verss., bei denen die gel. Elektrolyten weitgehend variiert wurden, führten zu folgenden Ergebnissen: Die Maximalspannung ist nur vom Anion und nicht vom Kation abhängig, und zwar von der Ionenkonzentration und nicht von der Gesamtkonzentration. Bei komplexen Anionen, die Metalle enthalten, ist bei gleicher Ionenkonzentration — 0,05-n. wurde stets untersucht — die Maximalspannung lediglich vom Metall abhängig. Sämtliche Metalle lassen sich nach der Größe dieser spezifischen Maximalspannung in eine Reihe anordnen, die beim Palladium bei 20 Volt anfängt und wahrscheinlich bei Aluminium mit 600 Volt endet. Die Maximalspannung der Anionen, die nur Metalloide enthalten (N, C, S), liegt zwischen 440 und 500 Volt. Mit wachsender Konzentration nimmt die Maximalspannung bei allen Anionen in nahezu gleicher Weise ab, und zwar ruft eine Verdünnung um 1% etwa eine Erhöhung der Maximalspannung um 0,24 Volt hervor.

Die *Metalle* rufen auch eine Erniedrigung der Maximalspannung hervor, wenn sie als kationische Bestandteile nichtdissoziierter Molekeln in der Lsg. vorhanden sind, doch ist ihre Wrkg. dann nicht so groß, wie wenn sie als Anionen gel. sind.

Die Unterss. wurden auch auf die Ventilwrkg. der Metalle *Aluminium*, *Wismut* und *Antimon* ausgedehnt. Hier ist zwischen der wahren Maximalspannung zu unterscheiden und der scheinbaren, die durch eine Auflösung der Ventilmetalle im Elektrolyten vorgetäuscht wird. Die erstere scheint für alle vier untersuchten Metalle in gleichen Elektrolyten die gleiche zu sein, die letztere bleibt hinter der wahren des Tantals um so mehr zurück, je löslicher das Metall im Elektrolyten ist. (Ann. der Physik [4] 34. 657—710. 7/4. 1911. [26/12. 1910.] Charlottenburg. Phys.-techn. Reichsanstalt.) SACKUR.

H. G. Cannegieter, *Ionisation von Gasen durch Licht aus Geißlerschen Röhren. Untersuchung auf möglicherweise hierbei auftretende selektive Erscheinungen.* Wie verschiedene feste und fl. Körper, so verhalten sich auch Gase lichtelektrisch. Sie werden bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ionisiert und leitend. Stellt man sich das Auftreten dieser elektrischen Ladung als eine Resonanzerscheinung vor, in dem die Elektronen der Gasmoleküle dann in Mitschwingung versetzt werden, wenn die Periode ihrer Eigenschwingungen mit der Periode der sie treffenden Schwingungen zusammenfällt, dann wird man erwarten können, daß sich die stärkste ionisierende Wrkg. in einem Gase zeigt, wenn die ultravioletten Strahlen aus einer mit demselben Gase gefüllten GEISZLERSchen Röhre kommt. Das wird nun in vorliegender Arbeit mittels besonders konstruierter App. an *Wasserstoff- Stickstoff- und Kohlenoxydstrahlung* geprüft; es konnte aber nichts von der zu erwartenden selektiven Wrkg. beobachtet werden. Wohl aber erkennt man in den erhaltenen Ionisationswerten eine deutliche Abhängigkeit vom Gasdruck der bestrahlten Gase. Bei höheren Gasdruckwerten ist der Wasserstoff am stärksten ionisiert, nach ihm CO, N₂, Luft, O₂. Bei Erniedrigung der Spannung ändert sich das Verhältnis. In jedem Gase einzeln steigt mit Abnahme der Spannung die Ionisationskurve, und zwar umso steiler, je niedriger die Drucke werden. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam Wisk. en Nat. Afd. 19. 1331—36. 25/3.) LEIMBACH.

W. H. Julius und B. J. Van der Plaats, *Beobachtungen über die anormale Dispersion des Lichts in Gasen.* (Erste Mitteilung.) Eine Betrachtung der

Photogramme der Absorptionsspektren von *Jod-, Brom- und Stickstoffdioxyddampf* unterstützt die Ansicht, daß mit selektiver Absorption stets anormale Dispersion verbunden ist. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam Wisk. en Nat. Afd. 19. 1275—79. 25/3.)
LEIMBACH.

Wheeler P. Davey, *Die mittlere Tiefe, in welcher Röntgenstrahlen in einer Silberscheibe entstehen*. Der Vf. findet als Resultat seiner Verss., daß die mittlere Tiefe, in welcher X-Strahlen in einer Antikathode aus Silber entstehen, direkt proportional dem bei der Erzeugung der X-Strahlen angewandten Potential ist. (Journ. Franklin Inst. 171. 277—85. Pennsylv. State Coll. Dep. of Physics.) BUGGE.

J. Stark, *Bemerkungen zur Diskussion über die Intensitätsverteilung im Dopplereffekt von Kanalstrahlen*. Entgegnung auf GEHRCKE und REICHENHEIMS Angriff (S. 1029). Aus den vorliegenden Daten geht hervor, daß das Verhältnis der Abstände der zwei Intensitätsmaxima von der ruhenden Linie für Kathodenfallwerte unter 1500 Volt größer als 1,41 sein kann, für größere Kathodenfallwerte kann es auch kleiner werden. GEHRCKE und REICHENHEIMS Hypothese kann nicht alle Einzelheiten der Beobachtung erklären. Der Vf. diskutiert einige Angaben von STRASSER (Ann. der Physik [4] 31. 890; C. 1910. I. 1574), aus denen die Gegner Folgerungen gegen STARKS Ansichten ableiten wollten. Doch kann auf die Einzelheiten der Diskussion nicht eingegangen werden. STRASSERS Unters. widerlegen jedenfalls die Ansicht nicht, sondern stützen sie eher, daß das Verschwinden des Intensitätsminimums im *Dopplereffekt* von *Wasserstoffkanalstrahlen* infolge der Beimischung von schwereren Gasen durch Zerstreung der Strahlen bewirkt wird. (Verh. Phys. Ges. 13. 193—202. 15/3. [10/2.] Aachen. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.)
W. A. ROTH-Greifswald.

H. v. Dechend und W. Hammer, *Bemerkung zu der Mitteilung der Herren E. Gehrcke und O. Reichenheim: Über das Dopplerspektrum der Wasserstoffkanalstrahlen*. (Vgl. S. 1029.) Das Auftreten der Doppelpmaxima im *Dopplerspektrum* der *Wasserstoffkanalstrahlen* und das Verhältnis der Verschiebungen hängt von der Größe der Kathode ab. Bei kleiner Kathode wird für das Verhältnis statt 1,41 ($\sqrt{2}$) 1,78 gefunden. Daraus wird geschlossen, daß die H- und H₂-Teilchen alsdann nicht mehr gleiche kinetische Energie besitzen. Das können die Vff. aus Ablenkungsverss. (Photogramm im Original) direkt schließen. Die H₂-Teilchen haben bei kleinerer Kathode eine geringere kinetische Energie. In der kleinen Abweichung des Verhältnisses von dem theoretischen Wert $\sqrt{2}$ liegt also kein Beweis gegen GEHRCKE u. REICHENHEIMS Erklärungsweise. (Verh. Phys. Ges. 13. 203—5. 15/3. [17/2.*].)
W. A. ROTH-Greifswald.

E. Darmois, *Untersuchungen über die natürliche Rotationspolarisation und die magnetische Rotationspolarisation*. Der erste Teil behandelt die Apparate und Methoden zur Messung der natürlichen und der magnetischen *Rotationspolarisation*. Im zweiten Teil wird über Messungen an folgenden Substanzen berichtet: α - und β -Pinen, Dihydropinen, C₁₀H₁₈, Limonen, Dihydrolimonen, C₁₀H₂₀, Camphen, Dihydrocamphen, Campher und Borneol. Alle untersuchten Körper zeigen nahe beieinander liegende magnetische Rotationsdispersionen; die natürlichen Rotationsdispersionen sind, selbst im sichtbaren Spektrum, sehr verschieden. Die beträchtliche Absorption im Ultraviolett, welche man bei allen untersuchten Substanzen beobachtet, übt einen merklichen Einfluß auf die natürliche Rotation aus; weniger deutlich ist dieser Einfluß bei der magnetischen Rotation zu merken. Einige der angewandten Körper (β -Pinen, Campher) zeigen eine anormale natürliche Dispersion,

während die magnetische Dispersion in dem untersuchten Bezirk normal ist. Das WIEDEMANNsche Gesetz ist jedenfalls ohne jede Bedeutung. (Ann. Chim. et Phys. [8] 22. 247—81. Februar. 495—590. April.)
BUGGE.

Martin Knudsen, *Die molekulare Wärmeleitung der Gase und der Akkommodationskoeffizient*. Die Abhandlung befaßt sich theoretisch und experimentell mit der Wärmeleitung in sehr verd. Gasen. Die alte Theorie muß modifiziert werden, da das empirisch gefundene Wärmeleitvermögen bei kleinen Drucken viel kleiner wird, als es die Theorie verlangt. Übereinstimmung zwischen Theorie u. Erfahrung wird erst erzielt nach Einführung den sogenannten Akkommodationskoeffizienten:

$$a = \frac{T_1 - T_2}{T_1 - T_2'}$$
 Hier bedeutet T_1 die Temp. einer Gasmolekelgruppe, die sich einer festen Wand von Temp. T_2' nähert, und T_2 die Temp. der Molekeln, die die Wand verlassen. Im maximalen Grenzfalle ist $a = 1$. Dies wird nahe erreicht, wenn die Oberfläche der Wand rauh ist. Im allgemeinen ist $a < 1$, u. zwar bei Wasserstoff kleiner als bei Luft und Kohlendioxyd. Bei glatter Glasoberfläche wurde a für Wasserstoff zu 0,26 bei 0° gefunden.

Auf die Einzelheiten der Theorie und der Verss. kann im Referat nicht eingegangen werden. Die verwendete Methode war die folgende: Als Wände konstanter Temp. dienten zwei konzentrische Glaszylinder, von denen der äußere durch Eis gekühlt wurde, während der innere durch einen aufgewickelten Pt-Draht erwärmt werden konnte. Seine Temp., sowie die von ihm abgegebene Wärme wurde durch Messung des Widerstandes, der Stromstärke u. der Spannung bestimmt. An Stelle des inneren Zylinders wurde auch ein in der Achse des äußeren Zylinders gespannter, blanker oder platinierter Pt-Draht verwendet. Der Raum im Innern des äußeren Zylinders konnte mit Gasen von verschiedenem Druck gefüllt werden. Die Verss. standen im besten Einklang mit der Theorie. (Ann. der Physik [4] 34. 593—656. 7/4. [11/1.] Kopenhagen. Univ.)
SACKUR.

Joh. Koenigsberger, *Über die Atomwärmen der Elemente*. NERNST u. seine Schüler haben die spezifischen Wärmen fester Stoffe bei tiefen Temp. bestimmt und glauben, aus ihren Messungen eine Bestätigung der Theorie von EINSTEIN ableiten zu können, nach der die Atomwärme aller Elemente mit abnehmender Temp. nach Null konvergiert (vgl. z. B. MAGNUS u. LINDEMANN, Ztschr. f. Elektrochem. 16. 269; C. 1910. I. 1823). Diese Theorie läßt aber die Energie der freien Elektronen außer acht, die mindestens bei den Metallen erheblichen Anteil an der Wärmeenergie besitzt. Der auf die Elektronenbewegung zurückzuführende Anteil der spezifischen Wärme beträgt der Theorie zufolge $= 3a$, wenn a die Zahl der freien Elektronen pro Atom ist. Bei Halbleitern und bei Nichtleitern ist die Zahl der freien Elektronen bei tiefen Temp. gering, sie steigt nach Formeln, die der Vf. früher entwickelt und begründet hat (mit SCHILLING u. KILCHLING, Ann. der Physik [4] 32. 229. 860; C. 1910. II. 57. 538). Tatsächlich zeigt eine Zusammenstellung aller bisher bekannten Werte, daß die Atomwärmen der Metalle bei den tiefsten bisher erreichten Temp. größer sind als die der Halbleiter, u. diese größer als die der Isolatoren. Nur für letztere können die EINSTEINschen Formeln gelten. Bei Halbleitern und Metallen treten Zusatzglieder auf. Bei Metallen strebt die Atomwärme wahrscheinlich bis 1500° dem Maximalwert $3 + 6 = 9$ zu, was auch durch die Erfahrung bestätigt wird. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 289—93. 15/3. [27/2.])
SACKUR.

Anorganische Chemie.

P. Pascal, *Magneto-chemische Untersuchungen über die Atomstruktur der Halogene.* (Vgl. Ann. Chim. et Phys. [8] 19. 60; C. 1910. I. 809.) In bezug auf ihr Verhalten gegenüber den Gesetzen der Additivität des Diamagnetismus zerfallen die Halogenverbb., abgesehen von den Fluorverbb., in 2 Gruppen. 1. Normale Derivate, in welchen das Cl, Br u. J ihre natürlichen Eigenschaften beibehalten, wie z. B. die Säurechloride, die Substitutionsprodd. der Essigsäure u. die im Kern substituierten aromatischen Halogenderivate, welche unfähig sind, durch Austritt von Halogenwasserstoff eine ungesättigte Verb. zu bilden. 2. Anormale Derivate, welche stets schwächer diamagnetisch sind, als die vorhergehenden. Hierhin gehören z. B. die meisten aliphatischen Verbb., die Ammoniumsalze, besonders aber diejenigen Verbb., in denen mehrere Halogene an ein u. dasselbe Metalloid- oder Metallatom gebunden sind. Die letztere Klasse von Verbb., bei denen mehrere Halogene um ein und dasselbe zentrale Atom gruppiert sind, ist vom Vf. neuerdings eingehend studiert worden. In der folgenden Tabelle bedeutet D die Abnahme des molekularen Diamagnetismus und S die experimentell gefundene molekulare magnetische Empfindlichkeit:

| | -10^{-7} D | -10^{-7} S | | -10^{-7} D | -10^{-7} S |
|-----------------------------------------------------------|--------------|--------------|-------------------------------------------|--------------|--------------|
| CHCl ₂ ·CHCl ₂ | 32 | 935 | SbBr ₃ | 652 | 1082 |
| CCl ₂ ·CCl ₂ | 29 | 877 | SbCl ₃ | 504,5 | 901 |
| C ₆ H ₅ CHCl ₂ | 35,5 | 1019 | SnCl ₄ | 147 | 1201 |
| CHClBr·CHClBr | 112,5 | 1131 | SnBr ₄ | 233,5 | 1554 |
| CB ₂ :CB ₂ | 148 | 1197 | SbCl ₅ | 615,5 | 1207 |
| CB ₂ J:CB ₂ J | 178,5 | 1458 | CHBr ₃ | 219,5 | 833 |
| CJ ₂ :CJ ₂ | 215 | 1713 | CH ₂ Br ₂ | 76 | 686 |
| CHCl ₂ ·CCl ₃ | 116,5 | 1033 | BCl ₃ | 83,5 | 623 |
| CCl ₃ ·CCl ₃ | 207 | 1175 | SiHCl ₃ | 120 | 744 |
| CCl ₃ NO ₂ | 115 | 785 | PCl ₃ | 242,5 | 660 |
| CHCl ₃ | 114,5 | 607 | CCl ₄ | 212,5 | 688 |
| SiC ₂ H ₅ Cl ₃ | 102 | 1010 | SiCl ₄ | 132 | 912 |
| SiCl ₃ ·SiCl ₃ | 230 | 1439 | CB ₄ | 327,5 | 1012 |
| CCl ₃ Br·CCl ₃ Br | 287,5 | 1314 | CJ ₄ | 507,5 | 1415 |
| CB ₃ ·CB ₃ | 498 | 1542 | PSCl ₃ | 262,5 | 795 |

Trägt man die Werte D als Ordinaten, die Gewichte der korrespondierenden Halogengruppen als Abszissen ein, so sieht man, daß die Punkte von Anfang an eine Gerade bilden, und daß deren Winkelkoeffizient λ den Verlust an spezifischer magnetischer Empfindlichkeit für jedes Atom der Halogengruppe mißt. Die für λ beobachteten Werte haben einen aliquoten Teil, welcher gleich $0,2468 \cdot 10^{-7}$ ist u. in λ 1, bezw. 2, 3, 4, 5, 6, 10, 11, 14 und 16 mal enthalten ist. Dieser aliquote Teil findet sich außerdem in den spezifischen magnetischen Empfindlichkeiten des Cl, Br und J, in welchen er 24, 16 und 15 mal vorkommt. Die Abnahme der Empfindlichkeit erreicht übrigens in einem Atom niemals die Gesamtmenge der in ihm enthaltenen aliquoten Teile.

Wenn man diese Eigenschaften nicht durch Änderungen des Freiheitsgrades der Elektronen erklären will, so wird man dazu geführt, das diamagnetische Atom eines Halogens in noch kleinere, identische Elemente zu zerlegen, deren Zahl jedoch von einem zum anderen Halogen wechseln kann. Möglicherweise kann das magnetische Feld dazu dienen, die Tätigkeit der Neben- oder Gegenvalenzen der Halogene, welche in den Theorien von BLOMSTRAND, JÖRGENSEN u. WERNER in der Struktur

der komplexen Salze eine Rolle spielen, zu verfolgen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 862—65. [27/3.*])

DÜSTERBEHN.

P. Pascal, *Untersuchungen über die magnetischen Eigenschaften des Fluors*. (Vgl. vorst. Ref.). Für *Fluorbenzol*, C_6H_5F , fand Vf. als molekulare, magnetische Empfindlichkeit die Werte $-608 \cdot 10^{-7}$, $-607 \cdot 10^{-7}$, für *p-Fluorphenetol*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4F$, die Werte $-915 \cdot 10^{-7}$, $-919 \cdot 10^{-7}$, woraus sich die atomistische, magnetische Empfindlichkeit des Fluors im Mittel zu $-65,5 \cdot 10^{-7}$ u. die spezifische, magnetische Empfindlichkeit zu $-3,447 \cdot 10^{-7}$ berechnet. Das Fluor ist also bedeutend schwächer diamagnetisch, als zu erwarten war. Der im Cl, Br u. J enthaltene aliquote Teil $-0,2468 \cdot 10^{-7}$ findet sich auch im Fluor, denn die spezifische Empfindlichkeit dieses Elementes $-3,447 \cdot 10^{-7}$ setzt sich zusammen aus $(14 \times 0,2468 - 0,008) 10^{-7}$. — Die Nachbarschaft mehrerer an ein zentrales Atom gebundener Fluoratome ruft keine Störung in der Additivität der magnetischen Eigenschaften hervor, dagegen tritt eine deutliche Abnahme (*D*) der magnetischen Empfindlichkeit (*S*) ein, sobald das Fluor einem anderen Halogen v. ist. So wurde bei $C_6H_5CF_3$ die molekulare Empfindlichkeit zu $-805 \cdot 10^{-7}$ gefunden, zu $-801,5 \cdot 10^{-7}$ berechnet, bei $(NO_2)_4C_6H_4(CF_3)_3$ zu $-876 \cdot 10^{-7}$ gefunden, zu $-868,5 \cdot 10^{-7}$ berechnet, während bei $C_6H_5CF_2Cl$ (*S* = $-908 \cdot 10^{-7}$) eine Abnahme -10^{-7} *D* von 37,5 gefunden, von 36,3 berechnet wurde.

Das Fluor nimmt durch die Rolle, welche es in den Körpern spielt, in welchen es sich in der Nachbarschaft von 1 Atom O befindet, eine Sonderstellung ein. Das Studium des *Butyryl-* u. *Benzoylfluorids* zeigt nämlich, daß der doppelt gebundene O in diesen Verb. diamagnetisch ist, im Gegensatz zu den Säurechloriden. Das Fluor verhält sich also hier in magnetischer Beziehung wie der O. — Die spezifische, magnetische Empfindlichkeit des C, S, P, B, Hg etc. enthält übrigens gleichfalls den aliquoten Teil $-0,2468 \cdot 10^{-7}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1010 bis 1012. [10/4.*])

DÜSTERBEHN.

F. Alex. Mc Dermott, *Einige Versuche über die Bildung von Ammoniak aus den Elementen*. Vf. hat 3 Reihen von Vers. über die direkte Vereinigung von N und H angestellt, die er in rein katalytische, halbkatalytische und elektrische einteilt. 1. leitete er ein Gemisch von $3H_2 + N_2$ bei 20, 100, 300° unter Rotglut über Platinasbest, Palladiumasbest, reduziertes Fe und feingepulvertes 85%ig. käufliches Ferromangan. In allen Fällen konnte in dem Gasgemisch nachher Spuren von NH_3 nachgewiesen werden, am wirksamsten war das Ferromangan. — 2. wurden bei 100° unter Atmosphärendruck Gemische von N und Wasserdampf über wasserzersetzende Substanzen, wie Eisenfeile, Zinkstaub, 2%ig. Na-Amalgam geleitet. — Bei der 3. Reihe, die in Gemeinschaft mit Norman Roberts ausgeführt wurde, ließ man einen elektrischen Funken zwischen Pt-Elektroden bei Atmosphären- oder höherem Druck in einem Gemisch von H, N und HCl überspringen. Nebel traten häufig auf, doch konnte NH_3 niemals sicher nachgewiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 515—17. April. Washington, D. C.)

PINNER.

A. Ritzel, *Die Krystalltracht des Chlornatriums in ihrer Abhängigkeit vom Lösungsmittel*. Die wesentlichsten Resultate seiner Unterss. hat Vf. bereits an anderer Stelle publiziert (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1910. 498; C. 1910. II. 864). Als Lösungsmittel dienten reines W., sowie solches mit Zusatz von Harnstoff, Formamid und KNO_3 . Für die Krystalltracht sind bestimmend die Löslichkeit u. die Oberflächenspannung der Krystallflächen und außerdem noch die Struktur des Krystallmoleküls selbst. Zunächst wünschenswert wären wirklich zuverlässige Messungen der Oberflächenspannung zwischen Krystallfläche und Lösungsmittel, auf Grund solcher würde die Wrkg. der einzelnen, die Krystalltracht bestimmenden

Faktoren schärfer abgegrenzt werden können, und damit wäre die Möglichkeit gegeben, Genaueres über die Eigenschaften des Krystallmoleküls auszusagen. (Ztschr. f. Krystallogr. 49. 152—92. 25/4. Jena.) ETZOLD.

H. W. Foote und F. L. Haigh, *Über die Bildung von Doppelsalzen*. (II. Mitteilung.) *Die Caesium-Quecksilberdoppelchloride, welche sich aus Aceton bilden*. Während die Zus. derjenigen Doppelsalze, welche mit Lösungsmittel krystallisieren, von der Natur desselben abhängig ist (vgl. FOOTE, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 618; C. 1910. II. 1) läßt sich theoretisch zeigen, daß eine solche Abhängigkeit bei Doppelsalzen ohne Lösungsmittel nicht bestehen kann. Vf. zeigen an dem Beispiel der Reihe $\text{CsCl} \cdot 5\text{HgCl}_2$, $\text{CsCl} \cdot 2\text{HgCl}_2$, $\text{CsCl} \cdot \text{HgCl}_2$, $2\text{CsCl} \cdot \text{HgCl}_2$, $3\text{CsCl} \cdot \text{HgCl}_2$, daß aus Aceton bei 25° die gleichen Salze krystallisieren wie aus W. (vgl. WELLS, Amer. Journ. Science, SILLIMAN 44. 221; FOOTE, Amer. Chem. Journ. 30. 339; C. 1903. II. 1112). Die Unters. wurde nach der schon früher (l. c.) benutzten Löslichkeitsmethode durchgeführt. Wegen der sehr geringen Löslichkeit des CsCl in Aceton (die gesättigte Lsg. bei 25° enthält 0,032%) mußte dies Salz als äußerst feines Pulver verwendet werden. Alkohol ließ sich als Lösungsmittel nicht verwenden, da er CsCl noch weniger löst, und die Einstellung des Gleichgewichtes daher zu lange Zeit erfordert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 459—62. April. New-Haven, Conn. Yale Univ. SHEFFIELD Chem. Lab.) PINNER.

St. Lindeck, *Bemerkung zu der Mitteilung: „Über eine Beziehung zwischen dem Temperaturkoeffizienten und dem spezifischen Widerstand einiger Metalle, insbesondere von Kupfer“*. (Vgl. S. 867.) Schon 1864 haben MATTHIESSEN u. VOGT eine Beziehung zwischen der prozentischen Abnahme der Leitfähigkeit einer Legierung zwischen 0 und 100° und dem Leitvermögen bei 100° aufgestellt, nach der die beiden genannten Größen einander proportional sind. Verläuft die Änderung des spezifischen Widerstandes mit der Temp. in dem betrachteten Intervall linear, so ist die alte Formel mit der des Vfs. identisch. Für Cu gilt die Gleichung in einem weit größeren Bereich, als MATTHIESSEN u. VOGT annehmen, die sie auf Leitfähigkeitsunterschiede bis 30% beschränkten. Die Regel gilt ferner nicht nur für Unterschiede im Leitvermögen, die durch Beimengungen hervorgerufen sind (M. u. V.), sondern auch für solche, die durch Unterschiede in der Härte verursacht sind. (Verh. Phys. Ges. 13. 281—82. 30/3. [24/3.]) W. A. ROTH-Greifswald.

Jos. Hanus und O. Kallauner, *Die Einwirkung des Wasserstoff- und Natrium-superoxyds auf Wismutsalze*. Durch Oxydation von Wismutnitratlsg. mit ammoniakal. H_2O_2 oder alkal. Natriumperoxyd entstehen in der Kälte gelbe, in der Wärme auch braun (bei Anwendung von Na_2O_2) gefärbte Prodd., welche auch bei gleichen Darstellungsbedingungen verschiedene Zusammensetzung aufweisen. Die Körper enthalten aktiven Sauerstoff, der sich mit $\text{KJ} + \text{H}_2\text{SO}_4$ oder $\text{MnSO}_4 + \text{HNO}_3$ nachweisen läßt. Durch H_2SO_4 erfolgt je nach Konzentration schnellere oder langsamere Zers. unter Entw. von O; HNO_3 löst in der Kälte nur langsam unter Farbenschlag in Rotbraun. Die braunen, mit Na_2O_2 dargestellten Prodd. verlieren durch 5 Min. lange Einw. von sd. W. ihre Färbung nicht. Allgemein entstehen bei größerer Konzentration der OH-Ionen, Ggw. größerer Mengen des Oxydationsmittels und höherer Temp. sauerstoffreichere Prodd. — Die Zus. wurde in der Weise bestimmt, daß eine gewogene Menge des Präparats im Kohlensäurestrom erhitzt und die entweichenden Gase im STAEDLSchen App. über stark glühendes Kupferdrahtnetz geleitet wurden, worauf der verbleibende N über KOH aufgefangen und gewaschen wurde; aus der Gewichtszunahme des Cu ergibt sich die Menge des freien und des an N gebundenen O. Die indirekte Best. des aktiven O ist

jedoch infolge Kompensation verschiedener Fehler nicht ganz verlässlich. Mit ammoniakal. H_2O_2 erhaltenes Prod. hatte die Zus.: 94,29% Bi_2O_3 , 1,12% N_2O_5 , 0,37% O; mit Na_2O_2 in der Kälte: 95,27% Bi_2O_3 + Alkali, 0,71% N_2O_5 , 0,24% O; mit Na_2O_2 in der Wärme: 96,30% Bi_2O_3 + Alkali, 0,24% N, 1,16% O. (Ztschr. f. anorg. Ch. 70. 232—39. 10/4. 1911. [10/6.* 1910.] Prag. Analyt. Lab. d. Böhm. Techn. Hochschule.)
HÖHN.

Hippolyte Copaux, *Die Konstitution der Metawolframate*. (Bemerkungen zu der Abhandlung von A. Rosenheim und F. Kohn.) Vf. hat für die Metawolframate die Formel $6\text{M}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 24\text{WO}_3$ + aq. vorgeschlagen (Ann. Chim. et Phys. [8] 17. 217; C. 1909. II. 338), während ROSENHEIM u. KOHN (S. 867), zum Teil auf Grund des Verhaltens von Metawolframat bei der Entwässerung in der Wärme, zu der Formel $\text{M}_2 \left[\text{WO} \left(\frac{\text{WO}_4}{\text{H}_2\text{O}} \right)_3 \right]$ + aq. gelangten. Der Verlauf der Entwässerung des Bariummetawolframats, das die Bruttoformel $\text{BaO} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 9,5\text{H}_2\text{O}$ hat, stimmt jedoch nicht mit der Hypothese von ROSENHEIM überein, sondern bestätigt die Formel des Vf., $6(\text{BaO} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O})$, die sich aus obiger allgemeinen Formel für die Metawolframate ergibt. Das Salz hält bei 110° 1,5 Mol. W. fest, bleibt dann bis 150° gewichtskonstant, nimmt zwischen 200 — 250° wieder ab und enthält dann noch 0,5 Mol. H_2O .

Die Entwässerung eines Stoffes hängt in Wirklichkeit viel mehr von seiner Individualität als von der Entwässerungstemp. ab. Der Grad der Entwässerung eines Salzes bei einer bestimmten Temp. kann sogar mit der Geschwindigkeit des Trocknens wechseln. Kaliumsilicomolybdänat, $4\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Si}_2\text{O}_4 \cdot 24\text{MO}_3$ + $36\text{H}_2\text{O}$, hält bei sofortigem Erwärmen auf 105° 2 Mol. H_2O fest; wird es zuerst bei gewöhnlicher Temp. über Baryt getrocknet, so behält es 4 Mol. H_2O , die bei nunmehrigem Erhitzen auf 105° nicht entweichen. Ganz analog behält Lithiumsilicomolybdänat von 58 Mol. H_2O bei sofortigem Erhitzen auf 110° 10 Mol. H_2O , bei vorherigem Entwässern in der Kälte aber 12 Mol. Magnesiumsulfathydrat, MgSO_4 + $7\text{H}_2\text{O}$, behält bei direktem Erhitzen auf 105° 2 Mol. H_2O , nach fünfwöchentlichem Trocknen über Baryt in der Kälte und dann auf 105° erhitzt nur 1 Mol. H_2O . — Angesichts dieser Unsicherheiten der Entwässerungsverss. stützt Vf. seine Formulierung vor allem auf die Isomorphie des Bariummetawolframats mit dem Bariumborwolframat, $5\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{WO}_3$ + $54\text{H}_2\text{O}$, und die Isomorphie des Kaliummetawolframats mit dem Kaliumsilicomolybdänat, $4\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Si}_2\text{O}_4 \cdot 24\text{WO}_3$ + $36\text{H}_2\text{O}$, und dem Kaliumborwolframat, $5\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{WO}_3$ + $36\text{H}_2\text{O}$. Aus demselben Grund muß man die der Phosphorwolframsäure, $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3$ + $48\text{H}_2\text{O}$, und der Kieselwolframsäure, $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Si}_2\text{O}_4 \cdot 24\text{WO}_3$ + $48\text{H}_2\text{O}$, isomere Metawolframsäure mit der Formel: $6\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 24\text{WO}_3$ + $48\text{H}_2\text{O} = 6(\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O})$ bezeichnen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 70. 297—300. 10/4. [1/2.] Paris. Lab. f. allem. Chemie d. École de Physique et de Chimie industrielles.)
HÖHN.

Organische Chemie.

Latham Clarke, *2,3-Dimethylhexan*. Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, kann man die verschiedenen bisher bekannten Octane nach ihren Eigenschaften in drei Klassen einteilen, die sich durch die Zahl der Methylgruppen unterscheiden.

Die Vermehrung der Methylgruppen bedingt eine Erhöhung der Flüchtigkeit der KW-stoffe. Bezüglich einiger Regelmäßigkeiten der Kpp., die sich aus dem Vergleiche mit Hexanen und Heptanen ergeben, vgl. das Original.

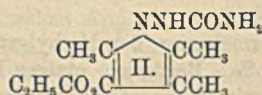
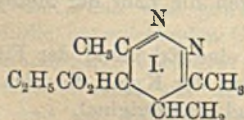
| | Kp. | D. ¹⁵ ₁₅ | Brechungsquotient N _D ²³ |
|--------------------------------|------------------|--------------------------------|---------------------------------------------------|
| 1. N-Octan | 124,7° (760 mm) | 0,7068 | 1,3963 |
| 2. 2-Methylheptan | 116,0° (761 mm) | 0,7035 | 1,3944 |
| 3. 3-Methylheptan | 117,6° (760 mm) | 0,7167 | 1,4022 |
| 4. 4-Methylheptan | 118,0° (760 mm) | 0,7217 | 1,3978 |
| 5. 2,3-Dimethylhexan | 113,9° (758 mm) | 0,7246 | 1,4075 |
| 6. 2,4-Dimethylhexan | 110,0° (763 mm) | 0,7083 | 1,3986 |
| 7. 2,5-Dimethylhexan | 108,25° (760 mm) | 0,6991 | 1,3930 |
| 8. 3,4-Dimethylhexan | 116,5° (759 mm) | 0,7270 | 1,4038. |

Die Darst. des *2,3-Dimethylhexans* führte Vf. nach zwei Methoden aus: Dimethylacetessigester, $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$, wurde durch Verseifung in Dimethylacetone, $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2$, übergeführt, welches durch Einw. von n-Propylmagnesiumbromid in 2,3-Dimethyl-3-hexanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, übergeht. Dies wurde in 2,3-Dimethyl-3-jodhexan, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CJ}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, und durch Reduktion in 2,3-Dimethylhexan, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, verwandelt. Nach der zweiten Methode wurde zuerst Methyl-n-propylacetessigester, $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, in 3-Methyl-2-hexanon, $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$, übergeführt, dieses mit Methylmagnesiumjodid in 2,3-Dimethyl-2-hexanol, $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, dann in Jodid übergeführt und durch Reduktion der KW-stoff daraus dargestellt. Die zweite Methode gibt bessere Ausbeuten.

Experimenteller Teil. *Dimethylacetessigester* wird am vorteilhaftesten in zwei Etappen dargestellt, indem man den zuerst gebildeten Monomethylacetessigester reinigt und in Benzollsg. mit 1 At. Na und CH_3J eine Woche bei Zimmertemp. stehen läßt. Ausbeute 60—70%. — *Dimethylacetone* (2-Methyl-3-butanon), Kp.₇₆₀ 95—95,3°. — *2,3-Dimethyl-3-hexanol* aus 2-Methyl-3-butanon und Propylmagnesiumbromid. Fl., Kp.₇₅₈ 158—158,2°, mischbar mit den gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln, unl. in W. Riecht nach Eucalyptusöl. — Durch Behandeln des Alkohols mit rot. P und J und darauffolgende Reduktion mit Zn und HCl, zuletzt mit Mg u. HCl entsteht das stark riechende *2,3-Dimethylhexan*. — *3-Methyl-2-hexanon*, Kp.₇₆₀ 136—137°. — *2,3-Dimethyl-2-hexanol* aus 3-Methyl-2-hexanon und Methylmagnesiumjodid, Kp.₇₅₆ 150—151°, unl. in W., mischbar mit organ. Lösungsmitteln, besitzt einen Geruch nach dumpfigen Äpfeln und läßt sich in gleicher Weise wie 2,3-Dimethyl-3-hexanol zu Octan reduzieren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 520—31. April. Cambridge Mass. HARVARD Coll. Chem. Lab.) PINNER.

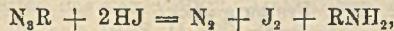
E. Kurowski und L. Nissenmann, *Salze der Pertitansäure mit organischen Basen*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 38—46. — C. 1911. I. 541.) FRÖHLICH.

G. Korschun und C. Roll, *Reaktionen des Diacetbuttersäureesters mit Hydrazinen*. Vorläufige Mitteilung. Zur Darst. des α,β -Diacetbuttersäureesters, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$, wurden zu 230 g absolutem A. und 23 g meth. Na allmählich etwa 110 g Methyl- α -chloräthylketon von KORSCHUN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1127; C. 1905. I. 1153) gefügt und auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Gelbliche, ölige Fl., $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$, Kp.₂₈ 150°. Gibt (25 g) mit überschüssigem Hydrazin in wss., schwach essigsaurer Lsg. die Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$.



(Ausbeute 30,6%), Krystalle (aus Lg.), F. 112,5—113,5°, Kp.₁₈ 200°; Mol.-Gew. gef. kryoskop. in Bzl. 191,29, ber. 196,18; wahrscheinlich der *Ester der 3,4,6-Trimethyl-4,5-dihydropyridazin-5-carbonsäure* (Formel I.). Bei Einw. von Hydrazinacetat auf die alkoh. schwach saure Lsg. des Diacetbuttersäureesters wurde keine höhere Ausbeute erzielt. Beim Erhitzen von 22,5 g des Diacetbuttersäureesters mit 14 g Semicarbazidchlorhydrat und etwa 12 g Natriumacetat oder beim Erhitzen einer essigsäuren Lsg. des Esters mit Semicarbazid und nachfolgendem Zusatz von W. entsteht die Verb. C₁₁H₁₇O₃N₃, F. über 210°, beständig gegen sd., 10%ig. alkoh. KOH, der wohl die Formel II. eines *1-Ureido-2,3,5-trimethylpyrrol-4-carbonsäureesters* zukommt. (Gazz. chim. ital. 41. I. 186—90. 17/4. 1911. [Juli 1910.] Palermo. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

K. A. Hofmann, Heinrich Hock und Heinrich Kirmreuther, Einwirkung von salpetriger Säure auf Aminoguanidin und Semicarbazid; Unterschied zwischen dem Tetrazen, C₂H₈N₁₀O, und den Aziden im Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure. Die Vf. haben die aus Aminoguanidinnitrat und Natriumnitrit entstehende, früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1087; C. 1910. I. 1921) als *Diazohydroxyd*, C₂H₇N₁₀OH, bezeichnete Verb. näher untersucht. Die Vermutung, daß die Verb. den Tetrazolring CN₄H enthalte, erwies sich als irrig. Das aus Diazotetrazol und Aminoguanidin entstehende Guanyltetrazyltetrazen, (HN :)(H₂N·)C·NH·NH·N : N·CN₄H, war nicht identisch mit der fraglichen Verb. Es wurde dann geprüft, ob die Verb. als ein Hydrat des Azids, ·C(:NH)·N₃ + H₂O, anzusehen ist, doch entstanden aus dem Carbamidimidazid, H₂N·C(:NH)·N₃, ganz andere Prodd. Es wurde hierbei gefunden, daß die *Jodwasserstoffsäure* ein *spezifisches Reagens auf die Azidgruppe* ist, indem sie die Azide unter B. von Stickstoff, Jod und Amin spaltet:



während die fragliche Verb. ohne Zers. ein Jodid liefert. Die Vf. sind schließlich zu der Ansicht gelangt, daß die Verb. ein Nitrosohydrazin ist u. die Konstitution (HN :)(H₂N·)·C·NH·NH·N : N·C(:NH)·NH·NH·NO besitzt. Bei der stets unter Wasseraustritt verlaufenden Salzbildung mit Säuren entstehen dann Diazosalze, ·N : N·X.

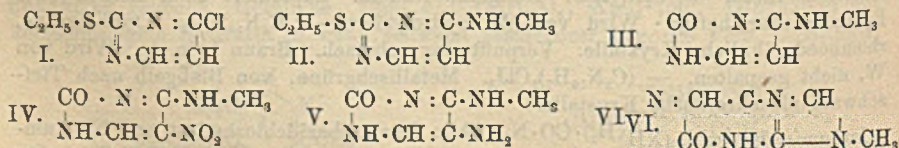
Guanylnitrosoguanilyltetrazen, C₂H₈N₁₀O = (HN :)(H₂N·)·C·NH·NH·N : N·C(:NH)·NH·NH·NO (früher als *Diazohydroxyd*, C₂H₇N₁₀OH, bezeichnet). Darst. Aus 10 g Aminoguanidinnitrat in 90 cem W. mit 7 g NaNO₂ unter Kühlung. Fast farblose Prismen. — *Carbamidimidazid*, (H₂N·)(HN :)C·N₃. Darst. Zu Aminoguanidinnitrat unter starkem A. wird Salpetrigsäuregas geleitet. Guanylnitrosoguanilyltetrazen liefert bei der Reduktion mit SnCl₂ und rauchender Salzsäure *Tetrazyldiazin*, das durch Behandeln mit W. und Benzaldehyd als *Säuretetrazyldiazin*, C₈H₈N₈, isoliert wurde. Farblose, fast rechtwinklige Prismen aus A., F. 235,5°. Es wurden noch folgende neue Salze des Guanylnitrosoguanilyltetrazens dargestellt. (C₂N₁₀H₇)₂SO₄. Farblose Prismen. Wird durch W. hydrolytisch gespalten. — C₂N₁₀H₇SO₃H, Ag₂SO₄. Seidenglänzende Nadeln. — C₂N₁₀H₇OAg, AgNO₃, 3H₂O. Blaßgelbliche Nadeln oder spitze Prismen. Verpufft beim Erhitzen mit violettem Licht. — C₂N₁₀H₇J. Hellgelbe Nadeln. Explodiert beim Reiben oder Erhitzen sehr heftig. Wird von W. hydrolysiert. — C₂N₁₀H₇J₅. Dunkelgrüne, rhomboederähnliche Krystalle. Verpufft nur schwach. Braun l. in A. Wird von W. nicht gespalten. — (C₂N₁₀H₇)₂ClJ₃. Metallischgrüne, von Blaßgelb nach Tief-schwarz pleochroitische Krystalle.

Carbaminsäureazid, (NH₂)·CO·N₃. Aus Semicarbazidchlorhydrat und Natriumnitrit. Liefert mit Kupferacetat zuerst ein *Kupferazidacetat*, CuN₂C₂H₃O₂ (gelbgrüne Nadeln), und dann Kupferazid (dunkelbronzeglänzende, rechteckige Prismen).

— *Hydrazodicarbonamid*, $(\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)$. Aus Semicarbazidchlorhydrat, Natriumacetat und Natriumnitrit in W. unter starker Kühlung. Farblose Täfelchen. Liefert bei der Oxydation mit Bichromat und verd. H_2SO_4 *Azodicarbonamid*, $(\text{NH}_2)\text{CO} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)$. Gelbe Krystalle. (LIEBIGS Ann. 380. 131—47. 11/4. [31/1.] Berlin. Anorg.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

Heinrich Baumhauer, *Krystallographisch-optische Untersuchungen*. 1. *Natriumplatincyanür*, $\text{Na}_2\text{PtCy}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Triklin von pseudohexagonalem Habitus, 1,7010 : 1 : 0,8092, $\alpha = 94^\circ 56' 45''$, $\beta = 92^\circ 18'$, $\gamma = 89^\circ 0' 30''$. Häufig verzwillingt, optisch negativ, die Doppelbrechung nimmt mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes ab. — 2. *Strontiumplatincyanür*, $\text{SrPtCy}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Die farblose, stabile Modifikation wurde vom Vf. bereits früher untersucht (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 359; C. 1907. II. 688). Die Doppelbrechung sinkt mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes, optisch wahrscheinlich negativ. — 3. *Rubidiumplatincyanür*, $\text{Rb}_2\text{PtCy}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (?). Monokline Tafeln oder Prismen, 0,9313 : 1 : 0,5325, $\beta = 99^\circ 48' 15''$. Schöne himmelblaue Fluorescenz. Diese Modifikation geht leicht in eine farblose über, außerdem scheint noch eine gelbe zu existieren. Optisch positiv, augenscheinlich isomorph mit dem Kaliumsalz. — 4. *Yttriumplatincyanür*, $\text{Y}_2\text{Pt}_2\text{Cy}_{12} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$, wurde bereits früher beschrieben (l. c.), besitzt augenscheinlich kirschrote Fluorescenz. Die Zusammenstellung der optischen Eigenschaften der untersuchten Cyanüre siehe im Original. — *Kaliumpickrat*, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OK}$. Rhombisch, 0,6972 : 1 : 0,3723. Negative Doppelbrechung (vgl. VON LANG, Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 31. 111. 1858). — *Ammoniumpickrat*, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{ONH}_4$. Rhombisch, isomorph dem vorigen, 0,6799 : 1 : 0,36 (vgl. VON LANG, l. c.). Negative Doppelbrechung. Die Beschreibung der optischen Verhältnisse ist im Original nachzulesen. (Ztschr. f. Krystallogr. 49. 113—32. 25/4. Freiburg i/S.) ERZOLD.

Carl O. Johns, *Untersuchungen über Purine*. III. Mitteilung. *Über 2-Oxy-9-methylpurin und 2,8-Dioxy-9-methylpurin*. (Forts. von S. 721.) Erhitzt man 2-Äthylmercapto-6-chlorpyrimidin (I.; WHEELER u. JOHNSON, Amer. Chem. Journ. 29. 496; C. 1903. I. 1310) mit einer wss. Methylaminlsg. auf 100° , so entsteht 2-Äthylmercapto-6-methylaminopyrimidin (II.), farblose Prismen aus verd. A., F. 55° , unl. in W., ll. in A., Ä.; eine Verb., die durch Kochen mit konz. HCl übergeführt wird in 2-Oxy-6-methylaminopyrimidin (III.), Prismen aus W., F. 270° unter Zers., unl. in Ä., Bzl., wl. in k. A., ll. in h. W. Löst man diesen Körper in konz. H_2SO_4 und behandelt mit rauchender HNO_3 , so resultiert 2-Oxy-5-nitro-6-methylaminopyrimidin (IV.), Prismen aus h. W., die sich oberhalb 300° schwärzen, unl. in A., Ä., wl. in W., l. in 20% ig. HCl oder verd. NH_3 . Reduktion der Nitroverb. in ammoniakal. Lsg. mittels frisch gefällten $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ergibt 2-Oxy-5-amino-6-methylaminopyrimidin (V.), in h. W. ll. Prismen aus h. W., die 1 Mol. H_2O enthalten; in wasserfreiem Zustand unl. in Ä. und Bzl., wl. in A., Zersetzungspunkt $210-225^\circ$. Durch Erhitzen der wasserfreien Substanz mit 85% ig. Ameisensäure auf 100° , Eindampfen zur Trockne u. Erhitzen des Rückstandes auf $130-140^\circ$ erhält man 2-Oxy-9-methylpurin (VI.), Prismen aus W., die 1 Mol. H_2O enthalten, sich bei 290° braun färben



und bei ca. 310° zers.; zl. in k. W., fast unl. in k. A., unl. in Toluol. — Erhitzt

man 2-Oxy-5-amino-6-methylaminopyrimidin mit Harnstoff auf 150—160°, so entsteht

$$\text{N} : \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \quad \text{2,8-Dioxy-9-methylpurin (VII.)}, \text{ Prismen aus h.}$$
 VII.
$$\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \text{---} \text{N} \cdot \text{CH}_3 \quad \text{W., die bei 315° noch nicht schm., unl. in organischen Lösungsmitteln, wl. in W., ll. in SS. u.}$$
 in verd. NaOH. (Journ. of Biol. Chem. 9. 161—67. April. YALE University.)

HENLE.

George De F. Barnett und Walter Jones, *Über die Wiedergewinnung von Adenin*. Zur Isolierung von Adenin aus Adeninpikrat eignet sich folgendes Verf.: Eine Lsg. von Adeninpikrat in 10%ig. NH₃ wird mit einer Lsg. von AgCl in NH₃ behandelt, der gebildete gelatinöse Nd. abfiltriert, in h. W. suspendiert, mit HCl zers. und die blaßgelbe Lsg. vom AgCl abfiltriert. Man schüttelt die salzsaure Adeninslg. mit etwas Ä. aus, neutralisiert sie mit NaOH, fällt das Adenin mit CuSO₄ u. NaHSO₃ aus, zers. die Cu-Verb. mittels H₂S, filtriert, dampft das Filtrat ein und krystallisiert aus h. 5%ig. H₂SO₄ um. (Journ. of Biol. Chem. 9. 93—96. April. JOHNS HOPKINS University.)

HENLE.

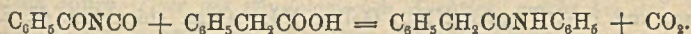
M. Padoa und F. Graziani, *Versuche über die Phototropie einiger Phenylhydrazone*. (Gazz. chim. ital. 41. I. 203—20. — C. 1909. II. 809; 1910. I. 32 und 520.)

ROTH-Cöthen.

R. Ciusa und A. Bernardi, *Einwirkung von Hydroxylamin auf die Ketone des Typus RCH:CH:CH:COR*. (Gazz. chim. ital. 41. I. 144—57. — C. 1910. II. 882.)

ROTH-Cöthen.

Treat B. Johnson und Lewis H. Chernoff, *Benzoylphenylacetamid*. Die Differenz der Eigenschaften des von WHEELER, JOHNSON u. Mc FARLAND (Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 787; C. 1903. II. 830) dargestellten *Benzoylphenylacetamids*, C₆H₅CH₂CONHCOC₆H₅, von denen der von COLBY u. DODGE (Amer. Chem. Journ. 13. 6) erhaltenen Verb. angeblich gleicher Konstitution hat die Vf. veranlaßt, beide Unters. einer Nachprüfung zu unterziehen. Die Resultate von WHEELER etc. konnten bestätigt werden, während sich zeigte, daß die von COLBY u. DODGE aus Benzonitril u. Phenylelessigsäure einerseits u. aus Phenylacetnitril und Benzoesäure andererseits dargestellte Substanz vom F. 171° ein Gemenge von *Dibenzamid* und *Diphenyldiacetamid* ist. So erklärt sich auch die Beobachtung dieser Autoren, die bei der Hydrolyse Benzoesäure u. Phenylelessigsäure erhielten. Benzoylphenylacetamid bildet sich ferner fast quantitativ aus Benzoylisocyanat und Phenylelessigsäure in der Kälte:



Bei der Einw. von Benzoylisothiocyanat entsteht die Verb. nicht, sondern hauptsächlich Diphenyldiacetamid.

Experimentelles. *Benzoylphenylacetamid*, C₁₅H₁₃O₂N, farblose Nadeln, F. 129 bis 130°. Bei der Darst. aus *Benzoylisocyanat* und *Phenylelessigsäure* entsteht als Nebenprod. *Dibenzoylharnstoff*, C₁₅H₁₂O₃N₂, F. 208—211°. — Die Einw. von Benzonitril auf Phenylelessigsäure sowohl wie die von Phenylacetnitril auf Benzoesäure ergaben ein Gemisch, das sich bei fraktionierter Krystallisation aus A. in *Diphenyldiacetamid*, (C₆H₅CH₂CO)₂NH, F. 192°, u. *Dibenzamid*, F. 145—147°, zerlegen ließ. — *β-Phenylpropionylbenzamid*, C₁₆H₁₅O₂N = C₆H₅CONHCOC₂H₄CH₂C₆H₅, (vgl. COLBY, DODGE, l. c.), bildet sich quantitativ aus Benzoylisocyanat und *β-Phenylpropionsäure* bei 100°. Krystalle (aus A.), F. 104—105°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 517—20. April. [21/1.] New-Haven. Conn. Yale Univ. SHEFFIELD Lab.)

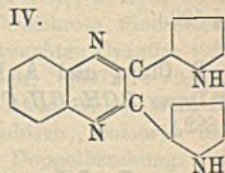
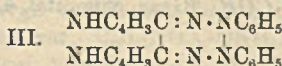
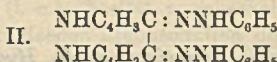
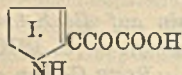
PINNER.

A. Tschitschibabin, *Einfache Reduktionsmethode von Carbinolen der Di- und Triphenylmethane.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 147—49. — C. 1911. I. 883.)
FRÖHLICH.

A. Tschitschibabin, *Dinaphthylmethane und einige Derivate.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 149—58. — C. 1911. I. 883.)
FRÖHLICH.

A. Tschitschibabin, *Über halogensubstituierte Triphenylmethane.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 158—70. — C. 1911. I. 884.)
FRÖHLICH.

Bernardo Oddo, *Synthesen in der Pyrrolgruppe. Dipyrröyl und seine Derivate.*
III. Mitteilung. (Vgl. S. 322.) Mitbearbeitet von Gerolamo Andò. *Dipyrröyl* (α, α -Dipyrrolylätandion), $\text{NH} \cdot \text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{COCOC}_4\text{H}_7 \cdot \text{NH}$. B. aus Jodmagnesiumpyrrol (1,2 g Mg, 8 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und 3,5 g $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$) und Oxalylchlorid (3,2 g) von STAUDINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3563; C. 1908. II. 1677), Kp. 64° , in wasserfreiem Ä. unter Kühlung. Gelbe Krystalle (aus W.), F. $199,5$ — 200° ; Mol.-Gew. gef. kryoskop. in Essigsäure 163 und 177, ber. 188. Gibt mit KMnO_4 α -Ketocarboxypyrrolsäure, F. $115,5^\circ$ (Formel I.); zeigt nicht die Rk. von BAMBERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges.



18. 865), Färbung in alkoh. Lsg. durch KOH. — Osazon, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_8$ (Formel II.). B. aus verd., essigsaurer Lsg. des Diketons durch Phenylhydrazinacetat (3 Mol. auf 1 Mol. Diketon). Gelbrote Krystalle (aus W. und A.), F. 146° , l. in A., weniger l. in Bzl. und PAe.; färbt sich beim Erhitzen mit A. u. FeCl_3 u. darauffolgendes Ausäthern rotbraun wohl infolge der B. von Oxydationsprodd., Azotetrazonen (Formel III.). *Dipyrrolylchinoxalin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_4$ (Formel IV.). B. bei etwa $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von Dipyrröyl (0,57 g) in essigsaurer Lsg. durch o-Phenylendiaminchlorhydrat (0,77 g) in wenig W. Gelbe Krystalle (aus wss. A.), F. 158° ; liefert in ganz geringer Menge mit konz. HCl eine violette Färbung; die Lsg. in konz. HCl entfärbt sich mit PtCl_4 zunächst und gibt dann einen roten Nd. und verhält sich analog gegen Oxalsäure und HgCl_2 . Ag-Verb. des Dipyrröyls, $\text{AgN} \cdot \text{C}_4\text{H}_7\text{CO} \cdot \text{COC}_4\text{H}_7\text{N} \cdot \text{Ag}$. B. aus einer sd., wss., alkoh. Lsg. des Diketons durch eine konz. AgNO_3 -Lsg. und 1—2 Tropfen NH_3 . Gelber Nd. (Gazz. chim. ital. 41. I. 248 bis 255. 17/4. 1911. [August 1910.] Pavia. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Physiologische Chemie.

P. Van Romburgh, *Hypaphorin und seine Beziehung zu Tryptophan.* *Hypaphorin* ist ein in den Samen von Erythrina Hypaphorus BOERL. vorkommendes Alkaloid, welches bei 255° unter Zers. schm., $[\alpha]_D = +91$ — 93° zeigt, beim Erhitzen unter Entw. indolartig riechender Dämpfe verbrennt und mit SS. kristallisierte Verb. eingeht (vgl. GRESHOFF, Mededeelingen uit 's Lands Plantentuin 25. 54 [1898]). Analysen der wasserfreien Substanz ergaben Werte, die für die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ sprechen; mit HCl gibt sie ein Salz von der Zus. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$. Durch Erhitzen mit wss. KOH wird Hypaphorin zers. unter B. von Trimethylamin

$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{--- C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \text{--- CO} \\ \text{NH} \cdot \text{CH} \quad \quad \quad \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{O} \end{cases}$$
 und Indol. Möglicherweise kommt dem Hypophorin nebenstehende Formel zu; es wäre demnach ein vom Tryptophan abzuleitendes α -Trimethyl- β -indolpropioibetain. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 1250—53. 6/4. [25/3.*] Utrecht. Org.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

Fred. C. Koch, *Über die Gegenwart von Histidin in Thyreoglobulin vom Schwein*. Durch Extraktion getrockneter, fast fettfreier Schilddrüsensubstanz vom Schwein mit 0,75% ig. NaCl-Lsg. u. Behandlung des wss. Extrakts mit gesättigter NH_4 -Sulfatlg. wurde ein Thyreoglobulin gewonnen, aus welchem sich *Histidin* isolieren ließ. (Journ. of Biol. Chem. 9. 121—22. April. Chicago. Biochem. Univ.-Lab.) HENLE.

Walter Jones, *Über Nucleasen*. Es wurde die Einw. eines Extrakts aus Ochsenmilz auf Guanylsäure und eines Extrakts aus Schweinepankreas auf Guanylsäure, Guanin und Adenin untersucht. Ließ man Ochsenmilzextrakt bei 40° drei Tage lang auf Guanylsäure (aus Schweinepankreas) einwirken, so wurde dieselbe vollständig in Guanin verwandelt, welches letzteres unter der Einw. der in dem Extrakt enthaltenen Guanase sofort in Xanthin überging. In dem Reaktionsprod. war infolgedessen lediglich Xanthin enthalten, wogegen Guanylsäure nicht mehr zugegen war, ebensowenig Guanin oder Adenin. Gekochter Ochsenmilzextrakt wirkte auf Guanylsäure nicht ein. Die Milz des Ochsens enthält demnach eine durch Hitze zerstörbare *Guanylase*, welche Guanylsäure unter B. von Guanin zu hydrolysieren vermag. — Ein Extrakt aus Schweinepankreas wirkte auf Guanylsäure unerwarteter Weise nicht ein, wohl aber auf Guanin und Adenin, welche durch 5-tägige Digestion bei 40° in Xanthin, bezw. Hypoxanthin übergeführt wurden, wodurch die Ggw. einer *Guanase* und einer *Adenase* im Pankreas des Schweines bewiesen wird.

Überließ man Schweinepankreas in Ggw. von Chlf. der Autolyse, so wurden Xanthin und Hypoxanthin gebildet, aber kein Guanin oder Adenin; kochte man das Prod. der Autolyse mit H_2SO_4 , so erhielt man indes erhebliche Mengen von Guanin. Man muß danach annehmen, daß die im Schweinepankreas enthaltene Guanylsäure bei der Autolyse des Organs unangegriffen bleibt; anderenfalls könnte beim Kochen des Prod. der Autolyse mit H_2SO_4 kein Guanin mehr auftreten. (Journ. of Biol. Chem. 9. 129—37. April. JOHNS HOPKINS Univ.) HENLE.

Walter Jones, *Über die physiologischen Agenzien, welche bei der Nucleinvergärung in Betracht kommen, mit besonderer Berücksichtigung von vier verschiedenen Desamidasen*. Durch gewichtsanalytische Bestst. wurde festgestellt, daß bei der Autolyse des Pankreas, der Leber und der Milz vom Schwein aus den in diesen Organen enthaltenen *Nucleinsäuren* Phosphorsäure abgespalten wird, und daß Extrakte der genannten Organe auch aus *Thymusnucleinsäure* und aus Guanylsäure Phosphorsäure abspalten. Das gleiche tut ein Extrakt aus Ochsenpankreas. Die bei der Autolyse des Pankreas resultierenden Basen waren Xanthin und Hypoxanthin; unterwarf man das Reaktionsprod. der Hydrolyse mittels H_2SO_4 , so wurden noch weitere Mengen von Hypoxanthin sowie Guanin gebildet, wogegen die Hydrolyse der frischen Drüse Guanin, Hypoxanthin und Adenin ergab. Offenbar erfolgt bei der Autolyse des Pankreas eine Hydrolyse in zweierlei Richtung. Einmal entstehen freie Purinbasen, die unter der Einw. der in der Drüse enthaltenen Guanase und Adenase desamidiert werden und in Xanthin und Hypoxanthin übergehen. Daneben wird Phosphorsäure abgespalten, so daß Guanosin und Adenosin

gebildet werden; ersteres gibt bei der Hydrolyse Guanin, letzteres wird desamidiert und gibt dann bei der Hydrolyse Hypoxanthin.

Ließ man Schweine- oder Ochsenpankreas auf Thymusnucleinsäure einwirken u. unterwarf das Reaktionsprod. der Hydrolyse mittels H_2SO_4 , so resultierten als Prodd. der Zers. der Thymusnucleinsäure neben Phosphorsäure Guanin u. Hypoxanthin, aber fast kein Xanthin; es spricht dies für die Ggw. einer Adenosin-desamidase und für die Abwesenheit einer Guanosin-desamidase. — Prodd. der Autolyse der Schweineleber waren Guanin u. Xanthin; die Hydrolyse des Reaktionsprod. mittels H_2SO_4 ergab weitere Mengen von Xanthin. — Die in der früheren Arbeit (vorst. Ref.) ausgesprochene Ansicht, daß Schweinepankreas auf Guanylsäure nicht einwirke, ist dahin zu berichtigen, daß Guanosin durch Schweinepankreas nicht angegriffen wird. (Journ. of Biol. Chem. 9. 169—80. April. JOHNS HOPKINS UNIV.)

HENLE.

H. D. Dakin, *Das Schicksal der Benzoylessigsäure im Tierkörper*. Wurde Katzen subcutan oder intravenös Benzoylessigsäure in Form ihres Na-Salzes verabfolgt, so ließen sich im Harn der Tiere neben unveränderter Benzoylessigsäure Acetophenon, Cinnamoylglykokoll, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Hippursäure und *l*-Phenyl- β -oxypropionsäure, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, farblose Nadeln aus sd. Toluol, F. 115—116°, nachweisen. — Katzen, denen intravenös zimtsaures Na + Glykokoll injiziert worden war, schieden geringe Mengen Cinnamoylglykokoll im Harn aus. (Journ. of Biol. Chem. 9. 123—28. April. New York. HERTER Lab.)

HENLE.

A. J. Wakeman und H. D. Dakin, *Der Abbau von Phenylalanin, Tyrosin und ihren Derivaten*. Überlebende Hundelebern wurden in situ ca. 1 Stde. lang durchströmt mit Gemischen aus defibriniertem Ochsenblut, dem Blut des betreffenden Hundes selbst und Lsgg. von Phenylalanin, p-Methylphenylalanin, p-Methoxyphenylalanin, p-Methylphenylbrenztraubensäure und p-Methoxyphenylbrenztraubensäure in NaCl-Lsg. In allen Fällen ließen sich in der Durchströmungsf. Acetessigsäure u. Aceton nachweisen. Da p-Methylphenylalanin, p-Methoxyphenylalanin, p-Methylphenylbrenztraubensäure u. p-Methoxyphenylbrenztraubensäure nicht in-stande sind, p-Chinonderivate zu liefern u. dennoch in der Leber in Acetessigsäure und Aceton umgewandelt werden, so kann die Auffassung von O. NEUBAUER, daß bei der B. von Acetessigsäure aus Tyrosin intermediär chinonartige Substanzen oder Homogentisinsäure auftreten müßten, nicht zutreffen.

Ausgangsmaterial für die Darst. der p-Methylphenylbrenztraubensäure, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$, waren p-Methylbenzaldehyd u. Hippursäure. Werden diese beiden Substanzen unter Zusatz von Na-Acetat und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad erhitzt, so entsteht das Azlacton der Benzoylamino-p-methylzimtsäure, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C \cdot N : C(C_6H_5) \cdot O \cdot CO$, gelbe Nadeln aus A. oder Essigester, F. 141 bis 142°, unl. in k. W., ll. in h. A. Durch Kochen mit NaOH wird dies Azlacton zers. unter B. von NH_3 , Benzoessäure und p-Methylphenylbrenztraubensäure, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$, Nadeln aus wss. A.; F. 178—180°, ll. in A. und Ä. — Die Darst. der p-Methoxyphenylbrenztraubensäure, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$, geschah durch Erhitzen des Azlactons der Benzoylamino-p-methoxyzimtsäure (DAKIN, Journ. of Biol. Chem. 8. 19; C. 1910. II. 989) mit NaOH; sie krystallisiert aus h. W. in Nadeln vom F. 190—192° u. ist sil. in A., Ä., wl. in k. W. (Journ. of Biol. Chem. 9. 139—50. April. New York. HERTER Lab.)

HENLE.

H. D. Dakin, *Die chemische Natur der Alkaptonurie*. Löst man das Azlacton der Benzoylamino-p-methylzimtsäure (vorsteh. Ref.) in h. 5%ig. NaOH u. füllt mit HCl, so erhält man α -Benzoylamino-p-methylzimtsäure, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot$

NH·CO·C₆H₅, farblose Nadeln aus verd. A., F. 226—227° unter Zers. Behandelt man diese S. mit Na-Amalgam u. kocht das Reaktionsprod. mit HCl, so resultiert *p*-Methylphenylalanin, CH₃·C₆H₄·CH₂·CH(NH₂)·CO₂H, farblose Prismen, aus salzsaurer Lsg. durch NH₃ fällbar, F. 277—279° unter Zers.

Wurde einem an Alkaptonurie leidenden Patienten *p*-Methylphenylalanin oder *p*-Methoxyphenylalanin (Tyrosinmethyläther) (Journ. of Biol. Chem. 8. 18; C. 1910. II. 990) mit der Nahrung verabreicht, so schied er nicht mehr Homogentisinsäure aus als bei normaler Ernährung; ein Beweis dafür, daß der Alkaptonuriker die Fähigkeit, einfache Phenylalanin- oder Tyrosinderivate abzubauen, nicht verloren hat. Nach Verabfolgung großer Mengen inaktiven *p*-Methylphenylalanins ließ sich aus dem Harn des Alkaptonurikers in geringer Menge *d*-Acetyl-*p*-methylphenylalanin, C₁₄H₁₅O₂N, isolieren: farblose Nadeln aus Chlf., F. 170—171°, ll. in h. W., wl. in Chlf., Bzl., $[\alpha]_D^{20} = +34,6^\circ$. — Ein normales Individuum, welchem *p*-Methylphenylalanin u. *p*-Methoxyphenylalanin verabfolgt wurden, verbrannte diese Substanzen vollständig; krystallinische Derivate der Aminosäuren waren im Harn nicht nachzuweisen. — Wurde *p*-Methylphenylalanin an Katzen verfüttert, so traten im Harn der Tiere in geringer Menge zwei Derivate dieses Körpers auf, nämlich *p*-Methylphenylelessigsäure, CH₃·C₆H₄·CH₂·CO₂H, u. *p*-Methyluraminophenylpropionsäure, CH₃·C₆H₄·CH₂·CH(CO₂H)·NH·CO·NH₂, Prismen aus sd. W., F. 195—196° unter Aufschäumen. Zum Vergleich wurde letztgenannte Verb. auch aus *p*-Methylphenylalanin und K-Cyanat synthetisch dargestellt.

Die Annahme, daß die Homogentisinsäure ein normales Zwischenprod. beim Abbau des Tyrosins und Phenylalanins im Tierkörper sei, und daß Alkaptonurie lediglich darauf beruhe, daß der Organismus die Fähigkeit zur Weiterverarbeitung der Homogentisinsäure verloren habe, wird durch die Verss. nicht gestützt. Es scheint vielmehr, daß schon die bloße Bildung der Homogentisinsäure im Organismus als ein anormaler Vorgang aufzufassen ist. (Journ. of Biol. Chem. 9. 151 bis 160. April. New York. HERTER Laboratory.)

HENLE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Witte, *Ein Beitrag zum Kapitel der Zinnvergiftungen*. In den von GÜNTHER (vgl. S. 249) erwähnten Fällen sind weder Durchfälle noch Stuhlverstopfungen beobachtet worden, sondern nur bereits nach einigen Stdn. wieder behobenes Übelbefinden und Erbrechen. Vf., der an den Verss. zur Aufklärung dieser Fälle mit beteiligt war, glaubt, daß es sich hierbei weniger um eigentliche Vergiftungserscheinungen, als bloß um heftiges, durch zufällige Umstände bedingtes Unwohlsein gehandelt hat. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 17. 88—91. 15/3. [19/1.] Öffentliches Nahrungsmittelunters.-Amt d. Stadt Merseburg.)

RÜHLE.

Ednard Spaeth, *Die künstliche Färbung unserer Nahrungs- und Genußmittel*. Vf. bespricht weiter eingehend die künstliche Färbung von Gemüsekonserven, Hülsenfrüchten, Krebsbutter, Krebsextrakt, Krebspulver, Anchovis, Kaviar u. Eierkonserven (vgl. Pharm. Zentralhalle 51. 467; C. 1910. II. 403 u. S. 342). (Pharm. Zentralhalle 52. 243—51. 9/3. 282—91. 16/3. 310—16. 23/3. 336—43. 30/3. 368—74. 6/4. 400—3. 13/4. 459—67. 27/4.)

STEINHORST.

C. F. Doane, *Die Verdaulichkeit von Käse*. Künstliche Verdauungsverss. und Verss. am Menschen ergaben übereinstimmend, daß Käse ein Nahrungsmittel von hoher Verdaulichkeit und hohem Nährwert ist. Erhebliche Unterschiede in den Verdauungskoeffizienten von Käse verschiedenen Reifungsgrades konnten nicht fest-

gestellt werden. Verdauungsstörungen wurden auch nach reichlichem Genuß von Käse nicht beobachtet. Die Verss. wurden hauptsächlich mit amerikanischem Cheddarkäse, aber auch mit anderen Sorten ausgeführt. Es wurden N, Fett und Verbrennungswärme in der Nahrung u. in den Faeces bestimmt. Auch Verss. im Respirationscalorimeter wurden angestellt. — Bei *Best. des Fettes in den Faeces* ergaben sich Unterschiede, ob das Fett in gewöhnlicher Weise oder erst nach Behandlung mit HCl u. A. mit Ä. extrahiert wurde. Vf. arbeitete daher so, daß er 2 g des Materiales mit 10 ccm W. u. 2 ccm starker Natronlauge in einer Porzellanschale über kleiner Flamme 10—20 Min. erwärmte, konz. HCl im Überschuß und 10 ccm A. hinzugab, zur Trockne dampfte und dann die vollkommen getrocknete Substanz mit Ä. extrahierte. (U.S. Dep. of Agric. Bureau of Animal Industry. Circular 166. 22 Seiten. 25/2. Sep.) KEMPE.

Edmund O. von Lippmann, *Über das Präservieren in Zucker*. Die Kenntnis der präservierenden Eigenschaften des Honigs ist im Orient eine uralte. HERODOT und XENOPHON berichten vom Aufbewahren von Leichnamen in Honig (auch in Ägypten soll dieser Brauch bestanden haben). Nach und nach trat der Zucker für sämtliche Zwecke an Stelle des Honigs u. ersetzte diesen auch bei der Zubereitung und Präservierung pflanzlicher und tierischer Stoffe. Man behandelt Ekzeme und Geschwüre mit Zucker und streut offene Wunden mit Zucker ein. Ausfühlich hat sich J. J. BECHER 1669 betreffs der gärungs- und fäulnishemmenden Eigenschaften des Zuckers ausgesprochen. (Chem.-Ztg. 35. 397. 13/4.) BLOCH.

Pharmazentische Chemie.

William A. Pearson, *Herstellung und Gehaltsbestimmung von Arzneimitteln*. In Betracht kommen chemische und biologische Prodd. und pflanzliche Präparate. Angaben über Herst. Methoden, Beziehungen zwischen Fabrikant, Grossist und Detailist, der Drogenhandel in den Vereinigten Staaten, Veröffentlichungen von Untersuchungsmethoden. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Journ. Franklin Inst. 171. 415—21. April. [5/1.] Vortrag in Sekt. of Physics and Chemistry.) GRIMME.

Alfred C. Crawford, *Zusammenstellung der chemischen Arbeiten über die wirksamen Bestandteile des Mutterkorns*. Vollständige Zusammenfassung der Literatur über Mutterkorn, seine Bestandteile und Präparate bis in die neueste Zeit. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Amer. Journ. Pharm. 83. 147—71. April. Leland Stanford. Pharm. Lab. d. Univ.) GRIMME.

Horatio C. Wood, jr., *Aufbewahrung von Mutterkorn und daraus hergestellten Fluidextrakten*. Vf. hat Verss. angestellt über die Veränderung des Gehaltes an wirksamen Substanzen bei verschiedener Aufbewahrung. Seine Versuchsanordnung war folgende: Frisch bereitetes Extrakt wurde in 3 Teile geteilt, der erste in vollständig gefüllter, hermetisch geschlossener brauner Flasche aufbewahrt, der zweite in weithalsigem, mit Watte verschlossenem Gefäß, der dritte in Glasstöpselflasche, welche von Zeit zu Zeit geöffnet wurde. Wöchentlich wurde der Gehalt an Sphacelotoxin bestimmt (Amer. Journ. Pharm. 81. 215—18; C. 1909. II. 154). Die ermittelten Verluste sind in einer Tabelle zusammengestellt. Auf Grund seiner Verss. stellt Vf. folgende Forderungen auf: Abfüllen des Fluidextrakts sofort nach der Herst. in kleine, braune Flaschen, Aufbewahren hermetisch geschlossen

und nicht länger wie ein halbes Jahr. (Amer. Journ. Pharm. 83. 172—75. April. Medico-chirurgical College.) GRIMME.

Wilhelm Mitlacher, *Über eine Fälschung der Folia Sennae durch die Blätter von Ailanthus glandulosa Des.* Zusammenstellung der beobachteten Verfälschungen. Botanische und mkr. Beschreibung der Blätter von Ailanthus glandulosa, Angaben über die Verwendung derselben in Indien und China. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 49. 149—51. 8/4. Wien. Pharmakognost. Univ.-Inst.) GRIMME.

Max Nyman und **Richard Björkstén**, *Bismutum subsalicilicum*. Vf. haben das Präparat nach den verschiedensten Vorschriften der Literatur hergestellt, um ein leichtes, krystallinisches Prod. zu erhalten. Auf Grund ihrer umfangreichen Arbeiten schlagen sie als zur Darst. im Apothekenlaboratorium am besten geeignet das Verf. von FISCHER u. GRÜTZNER (HAGER, Handbuch der pharm. Praxis 1903) vor: Auflösen von 484 Tln. BiNO_3 unter Zusatz von etwas HNO_3 in der 15-fachen Menge W. Filtrirte Lsg. unter Umrühren in gleiches Volumen verd. NH_3 eintragen, Nd. mit W. auswaschen, mit w. W. in Porzellanschale zu dünnem Brei anrühren, eintragen von 138 Tln. Salicylsäure und vorsichtig auf dem Wasserbade erhitzen, bis M. krystallinisch erstarrt. Krystallbrei auf Leinwand sammeln, mit wenig lauwarmem W. einige Male abspülen und trocknen. Betreffs Einzelheiten, besonders auch wegen der Prüfung des Präparates, wird auf das Original verwiesen. (Pharm. Zentralhalle 52. 423—28. 20/4. Helsingfors. Pharm. Inst. d. Univ.) GRIMME.

Erw. Richter, *Über die Schwammkohle (Spongia tosta), deren Zusammensetzung und der aus ihr bereiteten Tinktur*. Literatur über Schwammkohle, deren Herst. u. Bestandteile. Da die Gehaltsangaben sehr schwanken, hat Vf. eine Reihe von Handelspräparaten und daraus hergestellte Tinkturen nach angegebener Verf. analysirt. Die Resultate sind in mehreren Tabellen zusammengestellt. Vf. stellt folgende Forderungen auf: Der Jodgehalt soll mindestens 0,6%, der in HCl u. W. unl. Rückstand höchstens 6% betragen. Das Rösten der Schwämme soll bei mäßiger Temp. geschehen um Verluste an J zu vermeiden. Die Farbe der Kohle sei braunschwarz bis braun. Zur Herst. von Tinktur soll 60%ig. A. benutzt werden. Der Jodgehalt der Tinktur soll mindestens 0,07% betragen, die D. soll 0,9003—0,9029 (15°) sein. (Apoth.-Ztg. 26. 317—19. 26/4. Leipzig. Pharm. Lab. der homöopath. Zentral-Apotheke von Dr. WILLMAR SCHWABE.) GRIMME.

Mineralogische und geologische Chemie.

Wlad. Timofejew, *Über schraubenförmigen Bau bei Silicaten*. In Mandelsteinen aus dem Gouvernement Olonez bildet ein nach seinen optischen Eigenschaften, seiner D. und seiner qualitativ chemischen Beschaffenheit den rhombischen Amphibolen (Gedrit) zuzurechnendes Mineral meist feinfaserige, grünliche Sphärolithe, welche den die Mandeln ausfüllenden Chaledon umgeben oder in letzteren eingebettet sind. Die Fasern weisen im parallel polarisierten Licht einen periodischen Wechsel isotroper und verschieden stark doppeltbrechender Partien auf, besitzen also einen schraubenförmigen Aufbau, und zwar ist die Drehung meist eine rechts-, bisweilen aber auch eine linkssinnige. Ganz ähnliche Erscheinungen zeigten sich auch bei einem Chlorit. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 227—29. 15/4. Petersburg.) ETZOLD.

J. Morozewicz, *Über Lublinit, eine neue Varietät des Kalkspates*. Vf. weist darauf hin, daß er den Lublinit entdeckt hat (S. 290), während SPENCER u. WETZEL

irrtümlich dessen Entdeckung WATITSCH zuschreiben. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 229—30. 15/4. Krakau.)
ETZOLD.

J. Hörhager, *Über die Bildung alpiner Magnesitlagerstätten und deren Zusammenhang mit Eisensteinlagern*. Vf. führt die Literatur an, zitiert eine große Anzahl von Analysen, bespricht die über die B. der Lagerstätten geäußerten Ansichten und kommt zu folgendem Endresultat: Als Nachwirkung des Vulkanismus entstanden Spalten und Klüfte, aus denen Exhalationen von Schwefelmetallen (Fahlerz) und h. Quellen empordrangen und ihren Gehalt nahe unter oder an der Oberfläche absetzten. Die Fe-Lsgg. dürften aus größeren Tiefen stammen als die Mg-Lsgg., beide sich stellenweise vermischt haben. Der Kalk, der bei Ausfällung des Fe in Lsg. ging, wurde gleich dem von Mg-Lsgg. durchdrungenen weggeführt, nur im Innern der Magnesitlager ist zuweilen noch ein Rest vorhanden. Die Infiltration der Magnesitlsg. erfolgte von oben, dies ergibt sich neben anderem daraus, daß Magnesitlager nach unten in Kalk oder Dolomit übergehen. Hiermit wird die mulden- oder trichterartige Gestalt der Magnesitlagerstätten, die nicht weit in die Tiefe reichen, erklärlich. Zwischen den Schichten liegen nur unbedeutende Mengen, die den sogenannten Wurzelgängen der Erzlager entsprechen, die bedeutendsten, abbauwürdigen Magnesitlager befinden sich in der Höhe. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 59. 222—26. 22/4.)
ETZOLD.

Friedrich Katzer, *Die Steinkohlenvorkommen Südbrasilien*. Die Arbeit ist ein Auszug aus dem ausführlichen Bericht, welchen eine unter der Leitung von J. C. WHITE stehende Kommission der Regierung erstattet hat. Die Vorkommen führen in ihrer unteren Abteilung Pflanzenabdrücke der Glossopterisflora des alten Gondwanalandes, sind also obercarbonisch oder unterpermisch. Relativ am besten ist die Bonito- u. die Barra Branco, resp. S. Jeronymokohle, deren Heizwert bis auf 6000 Calorien ansteigt, doch lassen die geringe Mächtigkeit, der hohe Aschen- und lokal S-Gehalt keine Möglichkeit erkennen, daß Brasilien jemals seinen Kohlenbedarf auch nur annähernd selbst decken könnte. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 59. 201—7. 15/4.)
ETZOLD.

E. Weinschenk und H. Steinmetz, *Weitere Mitteilungen über den neuen Typus der Moldawite*. Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 737; C. 1909. I. 398 beschrieb WEINSCHENK bei Kuttenberg gefundene Glaskugeln und rechnete dieselben zu den Tektiten, eine Ansicht, die später von verschiedenen Seiten (vgl. SUESS, Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 462; C. 1909. II. 747) zurückgewiesen wurde. Jetzt zeigen Vf., daß der erst beschriebene Typus von Glaskugeln recht selten ist. Die Analyse eines Kügelchens von Oberkaunitz ergab die unter 1. stehenden Werte, wonach es sich um ein ungewöhnlich basisches, stark zur Entglasung neigendes Material handelt, wie es von auch nur annähernd gleicher Zusammensetzung unter natürlichen irdischen Vorkommnissen nicht bekannt ist und prähistorischer Kunstfertigkeit nicht zugeschrieben werden kann. Jedes sicher künstliche, antike oder prähistorische Glas enthält mindestens 20—25% mehr SiO₂ als das von Oberkaunitz. Nimmt man dazu die bei recht verschiedener Färbung merkwürdige Übereinstimmung in der D. und Lichtbrechung, die beide hoch über dem für gewöhnliche Gläser normalen Werte stehen, ferner die von der normalen Verwitterungs-oberfläche gänzlich verschiedene Ziselierung der Oberfläche, so dürfte keine weitere Deutung möglich sein, als in den Kügelchen außerirdisch entstandene, sehr basische Tektite zu sehen. Sehr schwierig ist die Entscheidung jedenfalls, denn eine in einem römischen Grab gefundene, in Regensburg aufbewahrte Kugel hatte die

Ziselierung der böhmischen, wies aber eine chemische Beschaffenheit auf, die fast ganz in den Rahmen normaler römischer Gläser fällt (2.).

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | CaO | MgO | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O |
|----|------------------|--------------------------------|------|------|-------|------|--------------------------------|-------------------|
| 1. | 45,67 | 6,64 | 0,79 | 1,10 | 27,49 | 2,60 | — | — |
| 2. | 64,25 | 0,57 | — | Sp. | 3,04 | Sp. | 0,25 | 13,79 |

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 231—40. 15/4. München.)

ETZOLD.

Analytische Chemie.

F. Hundeshagen, *Carbonathärte — Nichtcarbonathärte*. Vf. empfiehlt, wie bereits wiederholt (S. 175), die alten, für die heutigen exakten Zwecke unzulänglichen Härtebegriffe (der temporären oder vorübergehenden u. der bleibenden Härte), und die zugehörige Bezeichnungsweise ganz fallen zu lassen, bezw. letztere nur für die alten Begriffe anzuwenden, u. für die neueren Begriffe (der auf Carbonate, bezw. Di- oder Hydrocarbonate bezogenen, und der durch Nichtcarbonate, im wesentlichen Sulfate, Chloride und Nitrate bedingten Härte) auch eine besondere Terminologie zu prägen u. ausschließlich anzuwenden. Der vom Vf. vorgeschlagene Ausdruck „Carbonathärte“ für die auf Carbonate bezügliche Härte ist wohl ziemlich allgemein angenommen; auch der für die durch Nichtcarbonate bedingte Härte ebenfalls vom Vf. vorgeschlagene Ausdruck „Nichtcarbonathärte“ ist vielfach als bequem und unzweideutig anerkannt worden und sollte zum Nutzen der Sache unter Ausschluß unzweckmäßiger Ausdrücke gebraucht werden. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 17. 123—26. 15/4. [16/3.] Stuttgart.)

RÜHLE.

J. P. Batey, *Bemerkungen zu der Bildung von Hypojoditen und ihrer Wirkung auf Natriumthiosulfat. Eine Fehlerquelle bei gewissen Jodtitrationen*. Die Resultate bei der Antimontitration mit Jod in Ggw. von NaHCO₃ stimmten bei Anwendung der direkten und der rascher auszuführenden und schärfere Endreaktion gebenden indirekten Titration nicht genau überein, während die beiden Arbeitsweisen bei BECKETT (Chem. News 102. 101; C. 1910. II. 996) die gleichen Resultate gaben. Verss. erwiesen, daß die doppelte Titration quantitative Resultate gab, wenn der Betrag des zugesetzten Bicarbonats eine bestimmte Grenze nicht überstieg (1—1,5 g NaHCO₃ oder 20 ccm einer gesättigten Lsg. für jede 0,15 g Sb oder 25 ccm einer $\frac{1}{10}$ -n. Lsg.). Das ROCHELLESche Salz erzeugt auch bei großem Überschuß keine Fehler. Die Ggw. von NaHCO₃ bei der Titration von Jod durch Na₂S₂O₃ zeigt einen bedeutenden Verlust an Jod an, weniger die Ggw. von Borax; die Ggw. von ROCHELLES Salz erzeugt überhaupt keinen Verlust. Der Verlust ist nicht auf B. von Jodat zurückzuführen; Jodat wirkt weder für sich, noch im Gemisch mit NaHCO₃ oder KJ oxydierend auf Na₂S₂O₃. Dagegen wirkt Hypojodit auf Thiosulfat, es wird viel mehr Jod verbraucht, als zur B. von Tetrathionat notwendig ist. Die Einw. erfolgt (vielleicht in mehreren Zwischenstufen) nach der Endgleichung: Na₂S₂O₃ + 4NaOJ + 2NaOH = 2Na₂SO₄ + 4NaJ + H₂O.

Auch auf Tetrathionat wirkt Hypojodit oxydierend unter B. von H₂SO₄, aber viel langsamer als auf Thiosulfat; es ist daher unwahrscheinlich, daß die Oxydation des Thiosulfats durch Hypojodit zu Schwefelsäure über Tetrathionat erfolgt. — Bei der Einw. von Natriumbicarbonat auf Jod scheint Natriumhypoiodit gebildet zu werden, dessen Menge jedoch durch Ggw. von freier Kohlensäure vermindert wird. Bei der Oxydation von Antimono- zu Antimoniverbb. durch Jod wird HJ gebildet, welche mit NaHCO₃ reagiert und CO₂ frei macht. Ist das Verhältnis CO₂ : NaHCO₃ nun genügend groß, so wird die B. von Hypojodit verhindert und

Thiosulfat nicht oxydiert, und die Resultate werden auch bei indirekter Titration genau. (The Analyst 36. 132—37. April. [1/3.] Chem. Dep. School of Technol. Manchester.)
BLOCH.

Harrison E. Ashley und Warren E. Emley, Fehler bei der Bestimmung der Korngröße von Mineralien und die Anwendung von Oberflächenfaktoren. Die Vff. kommen zu folgenden Schlüssen: Es ist ungenau, die Größe mkr. Mineralkörner mit dem Durchmesser anzugeben, wenn dieser Ausdruck nicht besonders definiert wird. Die durch mkr. Messung berechneten Volumina erfordern mehrfache Korrektion. Die durch mechanische Analyse erhaltene Größenverteilung in jeder Fraktion eines Tons folgt mehreren Gesetzen. MELLORS (Pottery Gazz. 35. 788; Trans. Engl. Ceram. Soc. 9. 94 [1910]) Oberflächenfaktor $\frac{6}{s} \left(\frac{W_m}{d_m} + \frac{W_n}{d_n} + \frac{W_o}{d_o} + \dots \right)$ oder PURDYS (Illin. State Geol. Survey, Bull. 9. 152 [1908]) Formel $\left(\frac{W_m}{d_m} + \frac{W_n}{d_n} + \frac{W_o}{d_o} + \dots \right)$ gibt die Resultate der mechanischen Analyse am besten wieder. Die Oberflächenfaktoren werden unvergleichbar, wenn verschiedene Grenzgrößen für die kleinsten Größen angenommen werden. SEGERS Grenzen — 0,04, 0,225, 0,010 und 0 mm — erweisen sich bei Ton als überaus wertvoll. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 87—91. Febr. 1911. [27/12. 1910.]
BLOCH.

W. O. Walker und J. A. Mc Rae, Notiz über die Bestimmung von Halogen in organischen Verbindungen. Die von BACON (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 49; C. 1909. I. 943) beschriebene Modifikation der STEPANOWSchen Methode zur Best. von Halogen durch Reduktion mit Na u. A. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4056; C. 1907. I. 300) gibt bei aromatischen Verbb. erheblich zu niedrige u. nicht übereinstimmende Resultate. Durch Erhöhung der von BACON empfohlenen Mengen Na und A. erhöhen sich die gefundenen Werte, ohne jedoch die Theorie zu erreichen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 598—99. April. Kingston. Ontario. Canada. School of Mining.)
PINNER.

L. T. Bowser, Die Bestimmung sehr kleiner Mengen Calcium mittels Kaliumpermanganat. 5—10 ccm einer Lsg. mit wenigstens 0,3 mg Ca werden mit einigen Tropfen NH_3 und 0,4 g NH_4Cl -Pulver gekocht und nach Hinzufügung von 0,2 g Ammoniumoxalat nochmals aufgekocht: Man gibt dann das gleiche Volumen 3%ig. NH_3 hinzu und filtriert nach 3-stdg. Stehen durch ein kleines Asbestfilterrohr und wäscht mit 3%ig. NH_3 aus. Der Nd. wird mit 1 ccm $\frac{1}{1}$ -n. H_2SO_4 zers., zur h. Fl. 5—10 ccm $\frac{1}{200}$ -n. Permanganatlsg. gegeben und mit $\frac{1}{200}$ -n. Oxalsäure zurücktitriert. Die Pipetten und Buretten haben so feine Spitzen, daß 10 Tropfen = 0,15 ccm sind. Vom Ergebnis ist der in einem blinden Vers. ermittelte Verbrauch an KMnO_4 durch Asbest, H_2O und H_2SO_4 abzuziehen. Eine große Reihe von Unterss. hat als Titerwert für $\frac{1}{200}$ -n. Lsgg. 0,0793 mg Ca pro ccm ergeben, während die Theorie 0,1002 mg Ca ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 82—84. 1/2. 1911. [11/10. 1910.] Wooster, Ohio. Ohio Agricultural Experimental Station.)
STEINHORST.

J. I. D. Hinds, Sulfitmethode zur Trennung und zum Nachweis von Strontium und Calcium. Strontiumsulfid ist swl. in W. (0,033 g auf 1 l), Calciumsulfid mäßig l. (1,2 g auf 1 l). Strontiumsulfid ist auch beträchtlich weniger l. als Strontiumsulfat (0,11 g auf 1 l). Zwischen Barium- u. Strontiumsulfid ist die Differenz der Löslichkeit klein. Alle diese Löslichkeiten sind in sauren Lsgg. gesteigert. In Ggw. von genügend HCl wird Ba-Ion durch Sulfid-Ion gefällt, Sr-Ion nicht; in verd. essig-

saurer Lsg. werden Ba- u. Sr-Ion gefällt, Ca-Ion nicht. Der Vf. hat mittels einer frisch dargestellten konz. (nahezu gesättigten) Lsg. von Natriumsulfit, welches er als Fällungsmittel vorschlägt, die Fällungsgrenzen von Sr-Lsgg. und die Fällungsgrenzen von Ca und Sr mit Ammoniumoxalat bestimmt, und er gibt nun folgende praktische u. leichte *Analysenmethode für die Bariumgruppe* an, deren Hauptvorteil im leichten und unfehlbaren Nachweis von Ca in Ggw. von Sr liegt:

1. Man fällt als Carbonat, wäscht u. löst in der geringsten Menge von warmer verd. Essigsäure. — 2a. Man fügt zu 1 cem dieser Lsg. einige Tropfen HCl, dann 1 cem einer frisch dargestellten (da sonst stärker sulfathaltigen), konz. Lsg. von Natriumsulfit. Ein entstehender Nd. ist Bariumsulfid, der die Ggw. von Ba beweist. — b. Man fügt zu 1 cem der Lsg. einige Tropfen verd. Essigsäure, dann 1 cem Sulfitlsg. Ein Nd. ist Barium- oder Strontiumsulfid; bei Abwesenheit von Ba (vgl. 2a.) kann er nur Sr sein. — c. Sind Ba und Sr abwesend, fügt man zu 1 cem der Lsg. 1 cem Sulfit; ein Nd. ist Calciumsulfid, das in Essigsäure ll. ist. — 3. Man schafft anwesendes Ba-Ion weg mit Dichromat-Ion u. befreit, wenn nötig, das Filtrat vom Dichromat-Ion durch Fällung als Carbonat u. Lsg. in verd. Essigsäure. — 4. Zu 5 cem der Lsg. von 3 (oder von 1, wenn Ba abwesend ist) fügt man etwa 3 cem Sulfitlsg. (oder so viel, als genügend ist zur vollständigen Fällung). Ein Nd. kann Ca- oder Sr-Sulfid sein (kein Nd. zeigt nicht deren Abwesenheit an!). In jedem Fall fügt man 1 cem verd. Essigsäure zu oder so viel, um den Nd. ganz oder fast ganz aufzulösen unter Vermeidung eines großen Überschusses. Ist viel Sr vorhanden, so löst sich der Nd. nicht auf. Man erhitzt zum Sd., läßt den Nd. sich langsam absetzen u. gießt die Fl. so oft durch ein Filter, bis sie vollkommen klar ist. Der Nd. ist Strontiumsulfid, möglicherweise mit etwas Calciumsulfid gemengt, das Filtrat enthält das meiste Ca u. sehr wenig Sr. — 5. Man fügt zu 5 cem des Filtrats von 4. ein wenig Ammoniumoxalatlsg.; ein Nd. ist Calciumoxalat; eine geringe Trübung kann von Sr herrühren. Im letzteren Fall verd. man einen anderen Teil des Filtrats mit der gleichen Menge W. und fügt Oxalat zu. Der Nd. muß Calciumoxalat sein, da die Strontiumkonzentration unter die Fällungsgrenze von Strontiumoxalat herabgesunken ist. — 6. Man bedeckt den Nd. von 4. mit HCl, erhitzt zum Sd. und macht die Flammenprobe auf Sr. Viel Ca im Nd. kann die Strontiumflamme maskieren. In diesem Falle gestattet folgende Arbeitsweise eine scharfe Unterscheidung: Von 2 Platindrähten taucht man den einen in eine reine HCl-Lsg. eines Ca-Salzes, den anderen in die zu prüfende Lsg., bringt dann beide Drahtmitten in die gleiche Bunsenflamme in deren unteres Ende und zieht sie langsam durch, bis die Enden in der Flamme sind. Na u. K brennen zuerst ab, schließlich ergibt sich auch nur bei einer Spur Sr ein offensichtlicher Unterschied zwischen beiden Färbungen. — 7. Zur weiteren Bestätigung von Sr fügt man Calciumsulfitlsg. zu einem Teil der Lsg. von 3. u. kocht; ein langsam erscheinender Nd. zeigt Sr an. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 510—14. April; Chem. News 103. 157—58. 7/4. Univ. Nashville, Tennessee.)

BLOCH.

Jos. Hanus und Arn. Soukup, *Quantitative Bestimmung des Kupfers mittels unterphosphoriger Säure*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 52; C. 1910. II. 1685.) Die bei der Best. des Kupfers mittels unterphosphoriger Säure nach MAWROW u. MUTHMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 11. 268; C. 96. I. 769) gefundenen Resultate sind nur scheinbar korrekt; sie sind mit positiven und negativen Fehlern, welche sich unter günstigen Umständen kompensieren können, behaftet. Der positive Fehler wird besonders durch Oxydation des ausgeschiedenen Kupfers, der negative durch unvollständige Fällung oder auch durch Wiederauflösen des ausgeschiedenen u. oxydierten Kupfers herbeigeführt. Die Menge des bei der Kupferfällung mittels unterphosphoriger S. im Filtrat bleibenden Cu hängt von der Kon-

zentration der H-Ionen in dem Fällungsmedium u. von der Dauer der Berührung des Cu mit der Luft u. des oxydierten Cu mit der sauren Lsg. ab. Die Konzentration der H-Ionen ist bedingt durch die Rk. selbst, den Überschuß der H_3PO_4 und ihre Reinheit, und schließlich, bei Anwendung von NaH_2PO_4 oder $Mg(H_2PO_4)_2$, durch die zur Beschleunigung der Rk. zugefügte S. — Nur durch wiederholte, vorsichtige Neutralisation kann man zu befriedigenden Resultaten gelangen und die Menge des im Filtrat gebliebenen Cu auf ein Minimum erniedrigen, wenn nicht zu lange gekocht wird, um der Oxydation der H_3PO_4 vorzubeugen. Die Herabsetzung der H-Ionenkonzentration durch Zusatz von Natriumacetat oder Kaliumcitrat hat keinen merklichen Einfluß auf den quantitativen Ausfall der Rk. — Die *unterphosphorige Säure* ist also zur genauen gravimetrischen Best. des Cu und zur Trennung desselben von Cd, Zn und anderen Metallen nicht geeignet. (Ztschr. f. anorg. Ch. 70. 282—93. 10/4. 1911. [10/6.* 1910.] Prag. Analyt. Lab. d. Böhm. Techn. Hochschule.) HÖHN.

Raymond C. Benner und William H. Ross, *Die Schnellbestimmung von Nickel und Kobalt mittels Netzkathode und stationärer Anode*. Mit einer zylindrischen Pt-Netzkathode von ca. 6 g Gewicht, 3,5 cm hoch u. 2,5 cm im Durchmesser aus 0,1 mm starkem Draht (26 Maschen pro cm) u. einer anderen von 4 cm Höhe u. 3,5 cm Durchmesser aus Draht von 0,2 mm Stärke (18 Maschen pro cm) haben Vf. aus $(NH_4)_2SO_4$, $NH_4C_2H_3O_2$, $NaC_2H_3O_2$, $NH_4CHO_2 + NaCHO_2$, $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2C_2O_4$ und KCN enthaltenden Lsgg. Ni u. Co elektrolytisch gefällt. Die Spannung betrug 4—7 Volt, die Stromstärke 3—5 Amp. Im allgemeinen wurden ebenso wie bei Pb u. Cu (vgl. BENNER (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 195. 348; C. 1910. II. 1092. 1685) befriedigende Resultate erhalten. Die Fällungsgeschwindigkeit ist für alle in ammoniakalischer Lsg. anwendbaren Elektrolyten praktisch die gleiche, in saurer Lsg. ist die Geschwindigkeit etwas geringer und nimmt bei Erhöhung der Säuremenge etwas ab. Die Elektrolyse mittels der Netzkathode ist trotz der etwas geringeren Geschwindigkeit dem mechanischen Rühren vorzuziehen, da die Apparatur bedeutend einfacher ist. — Einzelheiten u. Kurven der Fällungsgeschwindigkeiten vgl. im Original. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 493—504. April. Tucson. Univ. of Arizona.) PINNER.

Roger C. Wells, *Empfindlichkeit der colorimetrischen Bestimmung des Titans*. Bei Farbbest. von Titanlsgg., die mit H_2O_2 oxydiert waren, im STEIGERSCHEU Colorimeter (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 215; C. 1908. I. 1323) zeigte sich die Größe der „merklichen Farbänderung“ (vgl. HORN, BLAKE, Amer. Chem. Journ. 36. 202; C. 1906. II. 1218) über ein weites Gebiet hin praktisch konstant. Führt man die Best. aus, indem man die unbekannte Lsg. durch eine Lsg. von bekanntem Gehalt substituirt, so ergibt sich eine Genauigkeit von ca. 2%. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 504—7. April. Washington. Lab. of the U. S. Geological Survey.) PINNER.

Albert Fernau, *Zur Identifizierung des Kreosot- und Guajacolcarbonats*. Vf. bemängelt die Prüfungsvorschrift der Pharmakopöe VIII, nach welcher der zu untersuchende Nd. überhaupt kein Kreosot, resp. Guajacol enthält, da die durch Kochen mit alkoh. KOH entstehenden Ndd. der K-Salze beim Auswaschen vollständig dissoziiert werden. Vf. schlägt folgende Methode vor: Lösen von 10 g Kreosotcarbonat in 30 ccm alkoh. KOH und in Porzellanschale auf dem Wasserbade auf 15 g eindampfen. Kreosot durch allmählichen Zusatz von verd. HCl abscheiden, Fl. auf 60 ccm verdünnen und im Schüttelzylinder mit 5—10 g NaCl aussalzen. 10 g Carbonat geben etwa 9 ccm Kreosot, welches wie üblich untersucht wird. — Die Unters. von Guajacolcarbonat ist analog. Vf. macht darauf

aufmerksam, daß der für dasselbe geforderte F. 78—84° falsch ist. Er ist in 89° zu korrigieren. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 49. 165. 15/4.) GRIMME.

W. Alberda van Ekenstein und J. J. Blanksma, *Über die Liebermannsche Eiweißreaktion*. Die LIEBERMANNsche Rk. (Auftreten einer dunkelblauen Farbe beim Kochen mit HCl) geben nur solche Eiweißkörper, die Tryptophan u. zugleich eine Hexosegruppe enthalten; beim Erwärmen derselben mit HCl entsteht zunächst aus der Hexosegruppe ω -Oxymethylfurfurol, und dies gibt mit Tryptophan die charakteristische, blauviolette Färbung. (Chemisch Weekblad 8. 313—15. 22/4. Amsterdam.) HENLE.

Arnold Backe (mit A. Wiborg und E. Röer), *Analyse gesüßter kondensierter Milch*. Es wird dargetan, daß, wenn auch mit den zurzeit zur Verfügung stehenden Verf. genaue Analysen gesüßter kondensierter Milch möglich sind, so doch durch gewisse Umstände die Genauigkeit der Ergebnisse bis zu einem gewissen Grade beeinträchtigt werden kann; diese hängen zusammen mit einer teilweisen Entmischung der Milch, die sich in einer Aufräumung und einer Ausscheidung von Lactose, weniger von Saccharose, in Krystallen äußert. Häufig, ganz nach der Größe der Zuckerkrystalle, erhält solche Milch einen grießigen Geschmack. Die mehr oder weniger weitgehende Trennung in Zonen verschiedener Zus. hängt ganz ab von der Größe der Krystalle, der Konsistenz der Milch u. der Länge der Zeit, während der die Milch ruhig in den Büchsen stehen konnte. Eine dünne, nicht grießig schmeckende Milch zeigte 7 Monate nach ihrer Herst. vom Deckel der Büchse nach dem Boden folgende Gehalte:

| | | | | | |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| an Lactose % . . . | 6,04 | 10,43 | 11,47 | 12,53 | 16,43 |
| an Saccharose % . . | 44,23 | 43,80 | 43,55 | 42,82 | 41,88 |

(The Analyst 36. 138—41. April. [1/3.*])

RÜHLE.

O. v. Sobbe, *Versuche zur Prüfung der beim Schaefferschen Quarkprober benutzten Farrentafel*. Es sollte festgestellt werden, ob die in der SCHAEFFERSchen Farrentafel (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 425; C. 1909. II. 1685) angegebenen Fe_2O_3 -Mengen mit den entsprechenden Farbtönen übereinstimmen. Bei den Verss. wurde genau nach Vorschrift verfahren. Es ergab sich, daß nach 10 Min. eine Übereinstimmung der Farben nicht eingetreten war, daß sich eine solche aber allmählich entwickelte und nach 3 Stdn. vollkommen war. Da SCHAEFFER (l. c.) eine Beobachtungszeit von 10 Min. seinen Verss. zugrunde gelegt hat, so darf ein Fehler in seiner Farrentafel angenommen und auf Unrichtigkeit der von ihm angegebenen Mengenverhältnisse von Fe_2O_3 zurückgeführt werden; die Tafel würde richtig sein, wenn es sich um das 5-fache seiner Fe_2O_3 -Menge handelt (KLEIN hatte das 10-fache gefunden). Hat SCHAEFFER aber keine prozentische Mengenangabe gemeint, sondern seine Zahlen als g auf 20 g Quark bezogen, so ist seine Farrentafel richtig. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 7. 172—74. April. Kiel. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.) RÜHLE.

Franz Michel, *Über den forensisch-chemischen Blutnachweis mittels der Leukomalachitgrünbase*. Bessere Ergebnisse als mit der Guajacprobe u. der MEYERSchen Rk. (Münch. med. Wehschr. 50. 1492) mit alkalischer Phenolphthaleinlsg. erzielte Vf. bei Verwendung einer farblosen Lösung der Leukomalachitgrünbase in verdünnter Essigsäure. Vorzüge dieser Lsg. sind: große Empfindlichkeit, reiner Farbenton, Arbeiten mit beliebig kleinen Mengen; bei einer gewissen Konzentration verläuft die Rk. quantitativ, so daß man einen Anhalt über die ungefähre Blutmenge

erhält; längere Haltbarkeit der Lsg. gegenüber der Phenolphthaleinslg. Genaue Angaben über Herst. der Lsg. und Ausführung der Rk. schließen sich an. (Chem.-Ztg. 35. 389—90. 11/4. Luxemburg.) RÜHLE.

Georg Feuerstein, *Gibt die Methode zur Bestimmung der α - und β -Bittersäure im Hopfen immer brauchbare Werte, und läßt sich dieselbe zur Dosierung der Hopfengabe im Sudhaus heranziehen?* Die Vorschrift zur Best. der Bittersäure im Hopfen durch Extraktion mit Petroläther vom Kp. 30—50° gibt zu erheblichen Differenzen Anlaß, da niedriger siedender Petroläther viel weniger extrahiert als hochsiedender. Einheitliche Resultate kann man erhalten, wenn man den käuflichen PAe. durch Zusatz von Bzn. auf einen Kp. von etwa 45—50° korrigiert. Die Extraktion muß stets mit zerkleinertem Hopfen in 6 Stdn. ausgeführt werden. — Die Bitterstoffanalyse läßt sich vielleicht zur Dosierung des Hopfens im Sudhause verwerten. (Wehschr. f. Brauerei 28. 169—74. 15/4.; Ztschr. f. ges. Brauwesen 34. 187—90. 22/4. 197—200. 29/4. Lützschena. Freiherrl. v. STERNBURG'sche Brauerei.) PINNER.

C. J. Reichardt, *Zum Nachweis von Indican in Gegenwart von Jodsalzen und deren Ermittlung.* Vf. teilt auf Grund seiner Verss. mit, daß die JAFFÉ'sche Indicanprobe nach dem D.A.B.V. bei Ggw. von J-Salzen mit frischem Harn nicht eintritt, auch nicht, wenn die Chlf.-Lsg. mit Thiosulfat behandelt wurde. Er schlägt statt dessen die Prüfung nach OBERMAYER vor, welche wie folgt auch eine Best. des J erlaubt: Mischen von 50 cem klarem Urin mit 30,0 g 10%ig. Bleiacetatlsg. (nicht 25%iger, wie das Arzneibuch vorschreibt), Abfiltrieren u. Nd. mit W. auswaschen. Filtrat alkal. machen mit KOH, Pb(OH)₂ abfiltrieren, Filtrat mit Stärkelslg. versetzen und FeCl₃-Lsg. bis zur Schwarzfärbung. 1 cem $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat zugeben und mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. auf Schwarz zurücktitrieren. — Pb-Nd. mit NH₄Cl-Lsg. erwärmen u. Filtrat wie oben behandeln. (Pharmaz. Ztg. 56. 321. 22/4. Rußdorf.) GRIMME.

Herbert S. Shrewsbury, *Bemerkung über Henry C. Freys Verfahren zur Bestimmung von Petroleum in Terpentinöl.* Eine Nachprüfung des Verf. von FREY (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 420; C. 1908. I. 1581) an bekannten Mischungen von Terpentinöl und Petroleum ergab, daß das Verf. augenscheinlich nur bei zwischen 30 und 70% liegenden Gehalten an Kerosin brauchbar ist, und daß innerhalb dieser Grenzen die erhaltenen zutreffenden Werte auch nur durch Fehlerausgleich zustande kommen. (The Analyst 36. 137—38. April. [1/3.*]) RÜHLE.

Torald Sollmann, *Verhalten von Gummi und ähnlichen Substanzen bei der Mooreschen Reaktion.* Glucoselslg. wird durch KOH oder NaOH in der Kälte mehr oder minder braun gefärbt. Die Rk. ist noch deutlich bei einem Gehalt von 0,5% Glucose. Sie tritt aber auch ein bei Xylose, Dextrose und Lävulose, Maltose und Lactose, nicht bei Saccharose u. Stärke. Aldehyde geben die Rk. auch. Vf. hat Akaziengummi, Traganth und Sherrygummi (Agar, Cetraria u. Chondrus) in dieser Hinsicht untersucht und bei allen mehr oder minder braune Färbungen beim Erwärmen mit NaOH erhalten. FEHLING'sche Lsg. wurde von ihnen nicht reduziert, sondern erst nach dem Erhitzen mit verd. SS. (Amer. Journ. Pharm. 83. 176—77. April. Cleveland, Ohio. Pharmakol. Lab. d. Univ.) GRIMME.

Heinrich Loebell, *Zum Nachweis von Produkten der Braun- und Steinkohlendestillation neben Naturasphalt und Erdölrückständen.* Der Vf. fand die GRAEFE'schen Angaben (Chem.-Ztg. 30. 299; C. 1906. I. 1633) im allgemeinen bestätigt, doch ergab die Diazobenzolprobe auf Phenole bisweilen unbestimmte Zwischen-

farben, oder sie trat bei einigen Mastixproben nur schwach ein. Asphaltarten verschiedener Herkunft, sowie Mischungen von Naturasphalt mit Prodd. der Steinkohlendest. zeigen gegenüber Aceton ungleichartiges Verhalten. Etwa 2 g Bitumen werden in der Porzellanschale auf dem Wasserbad erwärmt, mit der gleichen Menge Sand gut vermischt, und nach dem Erkalten mit farblosem Aceton im weiten Reagensglas gut durchgeschüttelt. Bleibt die Lsg. farblos, oder färbt sie sich nur schwach gelblich, so liegt kein Verdacht auf phenolhaltige Zusätze vor. Tritt dagegen eine stärkere Färbung der Lsg. ein, so wird filtriert, das Filtrat bis zum völligen Verjagen des Acetons eingedampft, und der braunrote, ölige Rückstand nun nach GRAEFE mit NaOH und Diazobenzolechlorid behandelt. — Bei Asphaltmastix und leicht pulverisierbarem Bitumen ist das Vermischen mit Sand unnötig. Das Verhalten gegen Aceton zeigt, daß sich die Phenole in diesen Asphaltfabrikaten in freiem Zustand befinden und nicht (nach MARCUSSON, S. 933) in Form von wl. Calciumphenolat. (Chem.-Ztg. 35. 408. 15/4. Berlin.) BLOCH.

R. Mellet, *Genauere Bestimmung des Nicotingehaltes in Tabak und in grünen Pflanzen von „Nicotiana tabacum“*. Das Verf. von TÓTH (S. 1085) ist sehr brauchbar zur Best. des Nicotins in Lsgg. seiner Salze oder in Tabakextrakten; dagegen gibt es noch kein Verf., das eine genaue Best. des Nicotins in festen Substanzen (Tabakblättern, bearbeitetem Tabak) gestattet, und außerdem sind die zur Best. des Nicotins in trockenem Tabak bestimmten Verff. nicht auf die Nicotinbest. in der frischen Pflanze übertragbar. Ein für beiderlei Zwecke verwertbares Verf. hat Vf. ausgearbeitet. Es wird die fein zerschnittene Substanz (und zwar gewöhnlich 30 g des trockenen Tabaks oder 250 g der grünen Pflanze) mit sd. W. in einem luftdicht verschlossenen Kolben behandelt und nach 24 Stdn. nach dem Abkühlen mit Kalkmilch versetzt, der Ballon wieder verschlossen und 24 Stdn. unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Dann wird das in Freiheit gesetzte Nicotin im Wasserdampfstrom abdestilliert, wobei darauf zu achten ist, daß sich das Volumen der Fl. im Kolben verringert, ihre Konzentration also erhöht. Beträgt das Volumen des Destillats etwa das 2–3fache der ursprünglichen Fl., so kann die Dest. abgebrochen werden. Das Destillat wird mit H_2SO_4 angesäuert, vor Luft geschützt stark eingengt und nach Zusatz von KOH mit Ä. ausgezogen. Die äth. Lsg., die noch NH_3 enthält, wird eingedunstet, bis die Dämpfe kein NH_3 mehr enthalten — Verlust an Nicotin ist dabei nicht zu befürchten — und darauf der Ä. bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der Rückstand wird in W. gelöst und mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 titriert. Die Fehlerquellen des Verf. werden erörtert; durch zahlreiche Bestst. mit bekannten Mengen Nicotins wurde der Gesamtverlust an Nicotin zu 0,06 g festgesetzt, der den jeweils gefundenen Werten zuzuzählen ist. Die Genauigkeit des Verf. hängt unter Berücksichtigung der eben erwähnten Korrektur in gewissem Maße von der Menge des gefundenen Nicotins ab; unter den Bedingungen des Vers. beträgt diese Menge weniger als 0,5 g und der Fehler, bezogen auf Nicotin, weniger als 1,5%, bezogen auf trockenen Tabak, höchstens einige Tausendstel g, und auf grünen Tabak höchstens einige Zehntausendstel g. (Schweiz. Webschr. f. Chem. u. Pharm. 49. 117–20. 4/3. Lausanne.) RÜHLE.

J. Leister, *Zur Nicotinbestimmung in Tabakextrakten*. Wenn nach dem Verf. nach ULEX (S. 1085) zu hohe Werte erhalten werden, so liegt dies nur an schlechtem Verreiben des Pulvers; es bleibt dann NH_3 eingeschlossen, das später im Destillat als Nicotin mitbestimmt wird. Vf. zieht das Verf. nach ULEX allen anderen Verff. vor; es gibt bei Doppelbestst. Unterschiede von 0,1–0,2%. (Chem.-Ztg. 35. 239–40. 4/3.) RÜHLE.

Johannes Schröder, *Zur Bestimmung des Nicotins in konzentrierten Tabaksäften*. An einem Beispiel aus der Praxis wird die Unsicherheit der verschiedenen gebräuchlichen Verf. beleuchtet. Das früher (S. 1084) als „technisch“ bezeichnete Verf. konnte Vf. nicht genau nach Vorschrift ausführen, da ULEX (S. 1085) das Verf. bisher nicht veröffentlicht hatte (vgl. auch vorstehendes Ref.). (Chem.-Ztg. 35. 382. 8/4. Montevideo.) RÜHLE.

Richard Kissling, *Zur Bestimmung des Nicotins in konzentrierten Tabaksäften*. Zu dem von SCHRÖDER (vgl. vorstehendes Ref.) ausgesprochenen Wunsche nach Veröffentlichung des colorimetrischen Verf. bemerkt Vf., daß er zurzeit noch mit Verbesserungsverss. (Verengerung der Fehlergrenzen) beschäftigt ist. Auf die Ausmerzung des von nicht alkaloidischen Tabakbestandteilen entwickelten NH_3 , das als Nicotin berechnet wird, spitzt sich die ganze Frage nach der Best. des Nicotins in Tabaksäften zu. (Chem.-Ztg. 35. 438. 22/4. [10/4.] Bremen.) RÜHLE.

Technische Chemie.

E. Bartow und C. E. Millar, *Über die Menge und Zusammensetzung von Inkrustationen bei einigen Filtriersanden*. Wenn Kalk in Verbindung mit der Wasserreinigung angewendet wird, so bilden sich häufig Inkrustationen an Röhren und auf Sandkörnern. Die Vff. bestimmten den Umfang dieser Inkrustation, die Größe der inkrustierten Körner, sowie die Zus. der Inkrustation. Das Volumen des Sandkornes war bisweilen auf das 7-fache gestiegen. Die Inkrustation bestand hauptsächlich aus Calciumcarbonat, daneben Ferro- und Magnesiumcarbonat, sowie aus Magnesiumsulfat. Sie ist zurückzuführen auf die unvollständige Fällung des Calciumcarbonats aus dem W., bevor dieses die Filter erreicht. Um sie zu verhüten, kann man dem W. Kohlensäure zuführen oder Eisen- und Aluminiumsulfat zusetzen. Mit letzteren werden sofort Calciumsulfat und Calciumbicarbonat gebildet, welche beide keine Inkrustation verursachen. Einblasen von Luft kann die Zuführung von Kohlensäure nicht ersetzen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 94—95. Februar 7/1. Illinois State Water Supply. Urbana.) BLOCH.

N. Caro und B. Schück, *Untersuchungen über die Veränderung von Wasserstoff in Gasballons*. Die Verss. der Vff. betreffen hauptsächlich die in Ballons verschiedener Größe und Form durch Diffusion eintretenden Veränderungen des Füllgases. Unterss., die an dem Lenkballon Parseval VI (6500 cbm) vorgenommen wurden, erstreckten sich vom 14/8. bis 14/9. 1910; das Luftschiff machte während dieser Zeit längere Fahrten bei teilweise großer Hitze und erhielt 3 Nachfüllungen von 500, 1100 und 1150 cbm H. Das Füllgas hatte die Zus. 98,5% H, 0,27% O, 1,23% N. Bei der ersten Probenahme vor Beginn der Fahrten enthielt es 97,96% H, 0,27% O, 1,77% N. Am 18/8. fand man: 94,9% H, 0,7% O, 4,4% N; am 31/8.: 93,7% H, 0,97% O, 5,33% N und am 14/9.: 92,07% H, 1,43% O, 6,5% N. Aus den Verss. ergibt sich, daß, entsprechend dem Diffusionsgesetz, der H weit schneller aus dem Ballon diffundiert, als die Luft hinein; N wiederum diffundiert leichter als O. — Die Schichtenbildung des Füllgases innerhalb des ruhenden Ballons wurde an einem neuen Freiballon des Berliner Luftschifferbataillons (665 cbm) studiert; die Ergebnisse der Verss., welche 25 Tage dauerten, sind tabellarisch u. graphisch dargestellt. In bezug auf Einzelheiten, auch über die Verluste an Gas und Tragfähigkeit, sei auf das Original verwiesen. (Chem.-Ztg. 35. 405—7. 15/4. Berlin.) JOST.

Alfred S. Halland, *Kryolith und seine industrielle Verwendbarkeit*. *Kryolith*, der in reinem Zustande weiß ist, findet sich zuweilen rauch gefärbt durch die Anwesenheit roter Flußspatkrystalle, die Yttriumfluorid enthalten, durch Erwärmen erhält man Helium, und die dunkeln Stellen, durch Einw. des Radiums entstanden, verschwinden. Vf. gibt eine Übersicht über die chemischen und physikalischen Eigenschaften, sowie die Reinigung. Verwendung findet der Kryolith zur Herst. des Milchglases, zum Emaillieren von Eisenwaren, zur Herst. des Al nach HÉROULT u. als weißer Portlandzement für ornamentale Zwecke. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 63—66. 1/2. 1911. [1/12. 1910.])
STEINHORST.

Harrison E. Ashley, *Über die Zusammensetzung von Tonen und die Anwendung von Schmelzhütten- und anderem Rauch zur Herstellung von Sulfaten aus Ton*. Der Vf. stellte orientierende Versuche über die Wirkung der Wärme auf die Zus. und chemische Natur der Tone an und bespricht die früheren Arbeiten darüber. Eine anfängliche Verzögerung beim Erhitzen von Probestücken im elektrischen Ofen ist auf das bis 200 und 300° zurückgehaltene W. zurückzuführen; eine zweite bei 500—575° auf die Austreibung des gesamten chemisch gebundenen W., eine dritte Verflachung in der Kurve bei 825—925° ist möglicherweise der Umwandlung von Quarz in Tridymit zuzuschreiben. Die bei etwa 925° auftretende Beschleunigung ist vermutlich der B. von Sillimanit zuzuschreiben, welcher aus Tonprodd. bei etwa 1350° auskrystallisiert. — Es wird dann das spezifische Gewicht von Kaolin bei höheren Tempp. und die technische Verwertbarkeit der Extraktion löslicher Sulfate aus Ton mittels Schmelzhüttenrauch besprochen. Zwischen 600 und 900° geglühter Ton nimmt reichlich SS. auf. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 91—94. Februar 1911. [27/12. 1910].)
BLOCH.

D. Tschernobajew, *Der Wärmeeffekt beim Entstehen von Zementklinkern*. Berichtigung verschiedener Druckfehler in dem Aufsätze gleichen Namens (S. 1015). (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 694. 14/4.)
RÜHLE.

F. Rathgen, *Über einige antike Mörtel*. Etwa 4500 Jahre alter Mörtel aus einer ägyptischen Grabanlage des Königs SAHURÉ aus der 5. Dynastie bestand aus 45,54% Gips und 41,36% CaCO₃, nebst 13,10% Unlöslichem etc. Von 3 Mörtelproben von der Pyramide des Chefren war die eine durch CaO verunreinigter Gipsmörtel (CaO 34,68%, SO₃ 34,71%, CO₂ 7,18%), die andere mußte ein Mörtel aus gebranntem CaO sein (CaO 52,93%, SO₃ 0,61%, CO₂ 39,98%), und die dritte war ein für das alte Ägypten typisches Gemenge von Gips u. CaCO₃ (CaO 36,49%, SO₃ 20,52%, CO₂ 16,72%). Ein Mörtel aus dem alten Pergamon (Alter etwa 1700 Jahre) enthielt als Magermittel außer Sand und Kiesstücken noch Gehäuse von Meereschnecken; 2 Analysen ergaben: Unlösliches 15,31 u. 57,98%, CaO 45,83 u. 15,55%, CO₂ 35,65 u. 11,57%. Beide Mörtelproben waren ohne größere Muschelreste, die eine dagegen enthielt größere Kiesstücke, die andere nicht. Aus dem Gehalte des Mörtels an P₂O₅ glaubt Vf. schließen zu können, daß die Muscheln zur Gewinnung des Mörtels verwendet wurden. (Tonindustrie-Ztg. 1911. Nr. 46; Sep. v. Vf. 25/4. 8 SS.)
RÜHLE.

F. Doubs, *Die Herstellung von weichem Flußeisen im Elektroofen aus kaltem und flüssigem Einsatz*. Vf. schildert die Betriebsergebnisse eines Drahtwalzwerkes in Kärnten u. eines Feinblechwalzwerkes in Obersteiermark mit je einem HÉROULTschen Ofen. (Stahl u. Eisen 31. 589—92. 13/4. Rottenmann in Obersteiermark.)
GROSCHUFF.

Peter Klason, *Über Unregelmäßigkeiten im Kochprozeß bei der Darstellung der Sulfitcellulose und über deren Ursachen*. Der Vf. gibt Vorschläge für die Herst. von Sulfitkochsäuren im allgemeinen und für die Herst. von Kochsäuren bei Verwendung von selenhaltigen Kiesen im besonderen. Er bespricht Vorrichtungen gegen Verstäubung, den Verlauf der Abröstung, die Kochtemp., das Waschen der Röstgase zur Entfernung von mitgerissenen Schwefel und Selen. Bei Se-haltigen Kiesen ist zur Herst. der Kochsäure ein Turm besser als eine Kammer. Die freie schweflige S. muß etwa 70% der Gesamtmenge ausmachen. Die Kochsäure darf keine merkliche Menge S enthalten. — Normal zusammengesetzte Sulfitkochsäure ändert sich auch bei gewöhnlicher Temp. u. Abwesenheit von Säure, wobei sich Thio-schwefelsäure, Di- u. Trithionsäure bilden. Diese Zers. wird durch höhere Temp. beschleunigt und verläuft in zwei Stadien. Im ersten Stadium vermehrt sich die Menge dieser SS. langsam, bis die Konzentration den Grad erreicht hat, daß etwa 150 mg S per l Kochsäure sich als zweiwertiger S vorfinden. Im zweiten Stadium werden Di- und Trithionsäure in ihre Komponenten, H_2SO_4 , H_2SO_3 u. S gespalten. Dieser Teil verläuft schneller und so lange, als sich noch Sulfitkalk in Lsg. befindet, welcher mit der H_2SO_4 ausfallenden Gips bildet. Das dritte Stadium fängt dann an, wenn der Sulfitkalk verschwunden ist; es hängt von der fortschreitenden Spaltung der Di- und Trithionsäure in H_2SO_4 , H_2SO_3 u. S ab. Das Schlußresultat wird also dasselbe wie bei der Zers. der schwefligen S., ihr beinahe vollständiger Zerfall in S und H_2SO_4 und kleine Spuren Di- und Trithionsäure. — Bei 135° verwandeln etwa 150 mg feinverteilter S oder 250 mg Schwefelblüte pro l bei normaler Kochzeit sämtlichen Kalk in Gips. Bei einer normal zusammengesetzten Kochsäure, die bis 135° in ca. 40 Stdn. erhitzt wird, schreitet die Zers. so weit fort, daß aller Kalk als Gips ausfällt. Bei 135° hat Selen die gleiche Wrkg. auf die Kochsäure wie S, aber etwa 300-mal so stark, so daß 0,5 mg Se pro l Kochsäure ausreichen, um die Zers. der Säure so weit zu treiben, daß aller Sulfitkalk als Gips ausfällt. Der Effekt von Tellur auf die Kochsäure liegt zwischen dem von S und Se. Arsenige S. übt keine nachweisbare Wrkg. auf Kochsäure aus. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 4. Nr. 1. 27 Seiten. [13/4.* 1910.])

BLOCH.

F. Schwarz und H. Schlüter, *Über Automobil- und Gasmotorenschmieröle*. Um festzustellen, wieweit die B. von Rückständen im Explosionszylinder und die Entw. übelriechender Auspuffgase auf die Beschaffenheit der Schmieröle zurückzuführen sind, wurden verschiedene Öle in spezifisch leichte und spezifisch schwere Anteile zerlegt, in der Annahme, daß die Prüfung der Einzelbestandteile Hinweise dafür geben würde, welche Anteile leicht, und welche schwer verbrennen. Geeignet hierzu erwies sich das Aceton, das aus zäh- u. dickflüssigen Mineralschmierölen die spezifisch schweren Anteile herauslöst. Die weitere Unters. der l. u. der unl. Anteile ergab, daß letztere leichter verharzen als erstere, und ein Vers. an einem Automobil, daß letztere entsprechend der leichteren Verharzungsfähigkeit den unangenehmen Geruch der Auspuffgase verursachen. Die Acetonprobe wird demnach nach weiterem Ausbau vielleicht Schlüsse auf die Ggw. von Stoffen in Automobilschmierölen, die unangenehm riechende Auspuffgase verursachen, gestatten. Die Bestrebungen, die übelriechenden Abgase zu vermeiden, werden nach den Vers. der Vff. besser bei der Beseitigung der in der Beschaffenheit der Schmieröle liegenden Ursachen einsetzen als anderswo. Die Best. des Flüssigkeitsgrades eines Schmieröles gestattet nur, eine genügende Schmierfähigkeit eines Öles zu sichern, aber keinen Rückschluß auf die wichtige Frage der Rückstandsbildung u. der damit zusammenhängenden Frage nach der vollständigen und geruchlosen Verbrennung; zur Beurteilung dieser letzteren Frage gibt es für die hier in Betracht kommenden Öle kein analytisches Merkmal (vgl. KISSLING, Chem. Rev. Fett- u.

Harz-Ind. 16. 3; Chem.-Ztg. 33. 521; C. 1909. I. 471 u. 2028). Wegen der Einzelheiten der Verss. vgl. die Tabellen des Originals. (Chem.-Ztg. 35. 413—15. 18/4. Kgl. Materialprüfungsamt.) RÜHLE.

Richard Kissling, *Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie und Industrie des Leimes*. Ausführlicher Bericht, die wissenschaftliche u. technische Leimchemie u. Leimfabrikation betreffend. (Chem.-Ztg. 35. 423—25. 20/4.) VOLLAND.

Georg Grasser, *Beitrag zur Chemie der Harze*. Verschiedene zur Herst. von Lacken und Firnissen benutzte Harze werden hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Zus. zum Teil auf Grund eigener Verss. beschrieben. Kopale (D. 1,080—1,170) beginnen bei etwa 200° zu schmelzen und geben bei 240—260° ein hellgelbes Destillat (etwa 25% der M.), bis 280° ein braungelbes (etwa 30% der M.) und bis 335° ein rotbraunes (etwa 10% der M.). Kolophonium, aus *Pinus resinosa*, D. 0,810. Dammarharz aus Borneo konnte in alkoh. Lsg. mit NaOH bis zu 80% verseift werden (*Dammarylensäure*). Elemi läßt sich durch mehrstündiges Kochen mit alkoh. KOH verseifen, womit Ggw. eines *Harzalkohols* erwiesen sein dürfte. Bei der trockenen Dest. scheidet sich zunächst ein äth. Öl ab, worauf die Hauptmasse des Harzes unzers. überdestilliert. Bei Schellack, Mastix, Myrrha und Copaiwabalsam wurde nur der Gehalt an den verschiedenen Bestandteilen festgestellt. (Collegium 1911. 148—50. 22/4. [31/3.] Chem. Lab. der Lederfabrik FRANZ RIECKH Söhne.) RÜHLE.

H. Wolfram, *Die Entwicklung der Gasreinigung*. Der Vf. gibt einen Rückblick und bespricht im Anschluß daran die neueren und die neuesten Verf. (besonders von FELD u. ausführlich das von BURKHEISER, vgl. DRP. 212209. 215907. 217315. 223713. 225461; C. 1909. II. 488. 1782; 1910. I. 490; II. 524. 933). Besonders große Vorzüge des BURKHEISERSCHEN Verf. sind die höchst elegante und doch wirkungsvolle und einwandfreie Weise, in der Ammoniak und S. mit Hilfe der zirkulierenden Lauge zur Rk. miteinander gebracht werden, ohne daß ihre Träger, das Rohgas, bezw. das Luftstickstoffgemisch miteinander zur Berührung gelangen; weiter die Gewinnung eines festen Salzes in reiner Form aus seinen verd. Lsgg., ohne daß irgendwelche Wärmemengen zur Verdampfung von W. aufzuwenden sind. Das bei der H₂S-Absorption gebildete Regenerationswasser wird zur B. der S. aus dem Anhydrid völlig wieder verbraucht; endlich die geringe Raumbeanspruchung. Die periodische Berieselung der letzten Kondensatoren mit schwachem Gaswasser hat sich in Hamburg als besonders wirksam erwiesen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 299—305. 1/4. 323—29. 8/4. Gaswerke Hamburg. Vortrag Königsberg.) BLOCH.

W. Appellins und L. Manstetten, *Über Lederrendement und Lederuntersuchung*. Der N-Gehalt der völlig trockenen, reinen Hautsubstanz von Blößen von derselben Tierart ist eine konstante Größe (bei Rind, Kalb und Roß 17,84%); alle Gerbmaterien sind frei von N; somit kann man aus dem N-Gehalt eines fertigen oder eines noch in Gerbung befindlichen Leders auf die Durchgerbung schließen. Vf. haben lohbares Leder zu ihren Versuchen benutzt; solches besteht aus 1. W., 2. Mineralstoffen, 3. Fett, 4. auswaschbaren organischen Stoffen und 5. der eigentlichen Ledersubstanz; letztere besteht aus gebundenem Gerbstoff und Hautsubstanz. Aus dem N-Gehalt berechnet man durch Multiplikation mit 5,62 (1 Tl. N entspricht bei Rind, Kalb u. Roß 5,62 Tln. reiner, trockener Hautsubstanz) die Hautsubstanz, weiter sind zu bestimmen die Bestandteile 1.—4., die Differenz von 100 gibt den gebundenen Gerbstoff und die Summe dieses und der Hautsubstanz

die Ledersubstanz. Hieraus berechnet sich weiter die Rendementszahl und die Durchgerbungszahl (vgl. hierzu PARKER u. PAUL, Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 315; C. 1910. I. 1756); nach v. SCHROEDER gibt erstere an, wieviel lufttrockenes lohbares Leder aus 100 Tln. Hautsubstanz entstanden ist, u. letztere, wieviel Teile Gerbstoff von 100 Tln. Hautsubstanz gebunden worden sind. Enthält ein Leder 71,7% Ledersubstanz (bestehend aus 32,4% gebundenem Gerbstoff u. 39,3% Hautsubstanz), so berechnet sich erstere Zahl zu 254,4%, letztere zu 82,4%.

v. SCHROEDER berechnet weiter aus den Rendementszahlen der Analyse die ungefähren Lederrendements, bezogen auf Grün- oder Weißgewicht (Rendement ist hierbei die Prozentzahl, die angibt, wieviel gebrauchts- oder verkaufsfertige Ware man aus einem bearbeiteten Rohstoff gewonnen hat). Vf. sind hingegen der Ansicht, daß Rendementszahl u. Durchgerbungszahl allein auf das wirklich erzielte Lederrendement keine brauchbaren Schlüsse zulassen, da sie nicht allein von der Gerbung abhängen. Es wirken außerdem mit ein verschiedene Umstände beim Einkauf, die Stellung der Haut (Verhältnis von Fläche und Gewicht), sowie ihre Behandlung bei den Vorarbeiten. Da das Verhältnis von grüner Haut zur Blöße bei den einzelnen Häuten nicht unbedeutend schwankt, sollte von einer Berechnung selbst des ungefähren Rendements nach v. SCHROEDER abgesehen werden.

Vf. haben die hier in Frage kommenden Verhältnisse durch zahlreiche Vers., über die im Original nachzulesen ist, klargestellt u. gelangen zu folgenden Ergebnissen: Rendementszahl u. Durchgerbungszahl lassen keinen Schluß auf das Lederrendement, wohl aber auf den Gerbeeffekt u. die Durchgerbung zu. In der Praxis geben, im Gegensatz zu den aus der Analyse zu berechnenden Werten, die Kernteile der Haut das höchste, die Seiten- und Abfallteile das niedrigste Rendement. Die richtige Probeziehung ist bei Leder äußerst schwierig. Von faßbarem Leder wird mehr Gerbstoff gebunden als von grubengarem Leder, obwohl bei ersterem die Gerbdauer wesentlich kürzer ist als bei letzterem. Es scheint die ganze Menge des gebundenen Gerbstoffs bereits aufgenommen zu sein, sobald die Häute völlig vom Gerbstoff durchdrungen sind. („Ledertechnische Rundschau“ [F. A. GÜNTHERS Deutsche Gerberzeitung 53. (1910)]; Collegium 1911. 133—36. 8/4. 137—44. 15/4. 145—48. 22/4. Freiberg i. S. Lab. d. Deutschen Gerberschule.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 12n. Nr. 234176 vom 14/4. 1908. [1/5. 1911].

Elmer Ambrose Sperry, New-York, *Vorrichtung zur Trennung von wasserfreiem Zinnchlorid und Zinnchloridhydrat*. Wenn bei der Chlorierung von zinnhaltigem Gut Feuchtigkeit im Reaktionsraum vorhanden ist, bildet sich Zinnchloridhydrat. Dieses findet sich in dem (unter 80° abgekühlten) fl. Zinnchlorid stets nur an der Oberfläche schwimmend oder am Boden des Gefäßes, es findet sich nicht in der Fl. selbst verteilt schwimmend. Die Vorrichtung zur Trennung von Zinnchlorid und Zinnchloridhydrat ist gekennzeichnet durch einen Behälter mit zwei Kammern, deren Scheidewand in dem mittleren Teile ihrer Höhe mit Durchbrechungen versehen ist, welche von dem in die eine Kammer eingebrachten Destillat nur das fl. Zinnchlorid in die andere Kammer übertreten lassen, die an der Oberfläche schwimmenden oder am Boden abgesetzten festen Salze dagegen zurückhalten.

Kl. 12o. Nr. 234054 vom 24/12. 1909. [1/5. 1911].

Walther Schrauth, Berlin-Halensee, und **Walter Schoeller**, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung der Alkalisalze von substituierten Oxymyquecksilberbenzoe-*

säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man solche substituierte Oxyquecksilberbenzoesäuren, die keinen sauren, salzbildenden Substituenten enthalten, mit einem Äquivalent Alkali-oxid, -hydroxyd oder -carbonat in wss. Lsg. bringt und diese Lsgg. im Vakuum zur Trockne dampft oder durch Fällung derartiger Lsgg. mit organischen Fällungsmitteln, wie z. B. A., die Reaktionsprodd. zur Ausscheidung bringt. Die Desinfektionskraft des oxyquecksilberbenzoesauren Natriums erfährt eine starke Erhöhung durch die Einführung von Halogen, Alkyl-, bzw. Arylgruppen, Oxalkyl- und Stickstoffsubstituenten, dagegen wird durch die Einführung salzbildender, saurer Gruppen in den Benzolkern, wie Carboxyl-, Phenol- oder Sulfogruppen, die Desinfektionskraft stark herabgesetzt. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. der Natriumsalze aus *Oxyquecksilber-o-toluylsäureanhydrid*, *-o-chlorbenzoesäureanhydrid*, *-acetylanthranilsäureanhydrid* und *-p-methoxybenzoesäureanhydrid*.

Kl. 12o. Nr. 234290 vom 27/3. 1909. [4/5. 1911].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von 2,4-Dichlorbenzotrithlorid*. Läßt man auf *2-Chlor-1-toluol-4-sulfochlorid* in der Wärme Chlor im Überschuß einwirken, so erhält man als Endprod. nahezu einheitlich das *2,4-Dichlorbenzotrithlorid*. Das *2,4-Dichlorbenzotrithlorid* kann vielfache technische Anwendung finden; beim Verseifen nach den üblichen Methoden liefert es z. B. die *2,4-Dichlorbenzoesäure*. Dieses bisher technisch nicht zugängliche Derivat der Benzoesäure, welches ein wertvolles Ausgangsmaterial für die Herst. von Farbstoffen etc. bildet, ist auf diesem Wege außerordentlich leicht und billig zu erhalten.

Kl. 12p. Nr. 233968 vom 15/8. 1909. [27/4. 1911].

Albert Wolff, Köln a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Dialkyläthylendibarnbitursäuren*, darin bestehend, daß man Dialkylbutantetracarbonsäureester der nebenstehenden Formel mit Harnstoff in Ggw. von Alkali-alkoholaten unter Druck erhitzt. — Die Ausgangsmaterialien $\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{R})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ werden aus rohem, im Vakuum von Malonsäureester und Trimethylendicarbonsäureester befreitem *Butantetracarbonsäureester* mit Natriumäthylat und Alkylhalogenid dargestellt. — *Dipropylbutantetracarbonsäureester* krystallisiert aus A. oder Ä. in Plättchen, F. 103—104°. — *Dibenzylbutantetracarbonsäureester* krystallisiert aus A. oder Ä. in Würfeln, F. 124—125°. — *Diäthyläthylendibarnbitursäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_8$, aus *Diäthylbutantetracarbonsäureester* bildet weiße Krystallnadelchen (aus verd. A.), die bei 300° noch nicht schm.; ist wl. in W., zl. in A., ll. in Alkalien, wl. in Ä. — *Dipropyläthylendibarnbitursäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_8$, schm. ebenfalls noch nicht bei 300°. — Die Prodd. sollen ihrer narkotischen Eigenschaften wegen pharmazeutisch verwendet werden.

Kl. 12p. Nr. 234137 vom 27/3. 1910. [1/5. 1911].

Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von hydrierten Chinaalkaloiden*. Die in den Chinarinden neben den bekannten Chinaalkaloiden in kleinen Mengen natürlich vorkommenden Hydrochinaalkaloide *Hydrochinin*, *Hydrocinchonidin* oder *Cinchamidin*, *Hydrocinchonin* oder *Cinchotin*, *Hydrochinidin* oder *Hydroconchinin* (BEILSTEIN, Handbuch, 3. Aufl., Bd. III, S. 827. 858—59), welche sich von den gewöhnlichen Chinaalkaloiden hauptsächlich durch den Mehrgehalt von 2 Atomen Wasserstoff u. ihre Beständigkeit gegen Kaliumpermanganat unterscheiden, erhält man aus den entsprechenden Chinaalkaloiden durch Behandlung mit Wasserstoff in Ggw. von kolloidalen Lsgg. der Metalle der Platingruppe. — Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Hydrierung von *Chinin* in Ggw. von Palladiumchlorür und arabischem Gummi. Die Prodd. finden für arzneiliche Zwecke Verwendung.

Kl. 12 q. Nr. 234217 vom 24/2. 1910. [3/5. 1911].

Alfred Einhorn, München; *Verfahren zur Darstellung von Acetylsalicylosalicylsäure*. Es wurde gefunden, daß die Acetylsalicylsäurekohlenensäurealkylester,

$C_6H_4 \begin{cases} O \cdot COCH_3 \\ COO \cdot COOR \end{cases}$ (R = Alkyl), welche man bei Einw. von Chlorkohlensäureestern auf die Lsg. von *Acetylsalicylsäure* u. tertiären Basen in neutralen Lösungsmitteln in der Kälte erhält, und die bei gemäßiger Einw. von konz. oder bei 12—18-stdg. Einw. von mit Bzl. oder Ä. verd. Pyridin in Acetylsalicylsäureanhydrid übergehen, bei längerer Einw. tertiärer Basen bei gewöhnlicher Temp. *Acetylsalicylosalicylsäure* liefern. Diese S., welche in der Therapie Verwendung finden soll, entsteht auch, wenn man tertiäre Basen längere Zeit bei gewöhnlicher Temp. auf *Acetylsalicylsäureanhydrid* oder auf ein Gemenge aus Acetylsalicylsäureanhydrid oder einem Acetylsalicylsäurekohlenensäurealkylester und Salicylsäure einwirken läßt, sowie auch bei der Einw. von salicylsauren Salzen auf Acetylsalicylsäurekohlenensäurealkylester. — *Acetylsalicylosalicylsäure* krystallisiert aus wss. A. und schm. bei 161—162°.

Kl. 22 e. Nr. 234178 vom 18/1. 1910. [2/5. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung indigoider Farbstoffe*. Man erhält rote bis violette indigoide Farbstoffe von guten Echtheitseigenschaften dadurch, daß man im Benzolkern dihalogenisierte Indoxyle oder ihre Acetylderivate mit *Acenaphthenchinon* kondensiert. Das Verf. wird in der Weise ausgeführt, daß man die genannten Indoxyle, wie *Dibromindoxyl*, mit dem *Acenaphthenchinon* zusammen in einem geeigneten Lösungsmittel, zweckmäßig unter Zusatz eines Kondensationsmittels, erwärmt. Der aus *Dibromdiacetylinđoxyl* dargestellte Farbstoff ist identisch mit dem aus *Dibromisatinchlorid* und *Acenaphthenon* erhaltlichen Prod. An Stelle des Diacetylderivates kann auch das Monoacetylderivat oder das *Dibromindoxyl* selbst verwendet werden. Anstatt des *Acenaphthenchinons* können auch seine durch Halogen substituierten Derivate zur Anwendung gelangen. Man erhält alsdann blauere Nuancen.

Kl. 23 a. Nr. 234224 vom 26/5. 1909. [3/5. 1911].

Heinrich Neumann, Graz, Österr., *Verfahren zur Reinigung von verseifbaren Fetten und Ölen*, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsmaterial in der Wärme längere Zeit hindurch mit der wss. Lsg. oder Suspension eines Teerfarbstoffes emulgiert wird, wobei die im Fett gelösten eiweißartigen Verunreinigungen teils in wss. Lsg. übergehen, teils ausgefällt werden. Als Reinigungsmittel können beliebige Teerfarbstoffe, u. zwar Farbsalze, Farbsäuren oder Farbbasen Verwendung finden.

Kl. 39 b. Nr. 234229 vom 7/11. 1908. [3/5. 1911].

Heinrich Linnekogel, Aschersleben, *Verfahren zur Herstellung plastischer Massen* dadurch gekennzeichnet, daß Fasermaterial beliebiger Herkunft mit kochender Leimlsg. durchtränkt und nach Zusatz von Glycerin, Mineral- oder vegetabilischen Ölen, Härtemitteln, wie Tonerdesalzen, Chromaten etc. und Harzseife gegebenenfalls nach Zumischung von Kautschuk, Guttapercha u. Balata getrocknet wird.

Kl. 85 a. Nr. 234253 vom 23/3. 1910. [2/5. 1911].

Deseniss & Jacobi Akt.-Ges., Hamburg-Borgfelde, *Verfahren zur Enteisung von Wasser im geschlossenen Strom*. Die aus dem Filter austretenden, unter Druck stehenden Gase werden nicht wieder dem Filter zugeführt, deren Energie wird vielmehr als Treibmittel zur Unterstützung des Pumpenbetriebes benutzt, während dem Filter nur Frischluft zugeführt wird.