

Apparate.

Lassar-Cohn, *An Glasapparate anschmelzbarer Hahn für alkalische Flüssigkeiten*. Die üblichen Glashähne sind für alkal. Fl. unbrauchbar; bei Hähnen, bei denen statt des Glaskükens ein solches aus Hartgummi eingesetzt ist, verklebt dieses allmählich durch das sich bildende Wasserglas. Wird in den Glaskörper zuerst eine Gummihülse eingesetzt, in der sich das Hartgummiküken drehen soll, so ist das Verkleben zwar unmöglich, aber der Hahn hält nicht dicht. Ersetzt man jedoch die Hartgummiteile durch solche aus Phosphorbronze, so erhält man einen dichten, gegen Alkalien beständigen, an gläserne App. anschmelzbaren Hahn. Für besonders feine Unterss. wendet man statt Phosphorbronze Silber an. — Zu beziehen von R. MUENCKE, Berlin. (Chem.-Ztg. 29. 901—2. 30/8.) BLOCH.

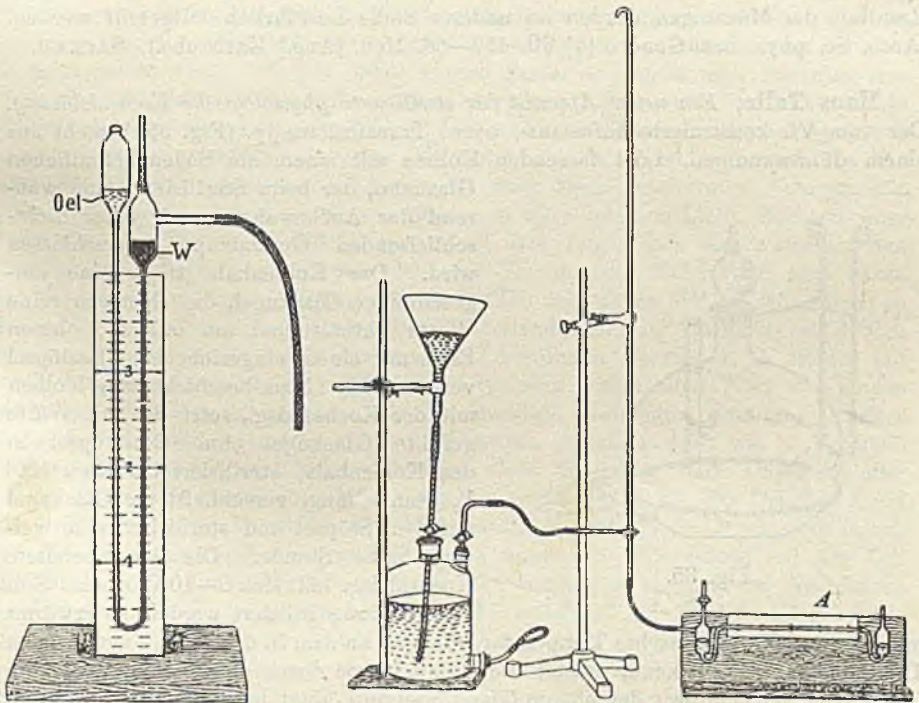


Fig. 33.

Fig. 34.

E. Grimsehl, *Zwei Manometer hoher Empfindlichkeit für geringe Drucke und eine Gaswage*. Fig. 33 zeigt als Manometer eine U-förmige Glasröhre, beiderseits IX. 2.

oben erweitert, rechts mit gefärbtem W., links mit Terpentinöl gefüllt. Der Gasdruck wirkt durch die rechts angedeutete Schlauchleitung und hebt, selbst wenn er sehr gering ist, die Wasserkuppe links unter dem Öl um ein deutlich bemerkbares Stück. — Ähnlich ist die Wrkg. des aus Fig. 34 ohne weiteres verständlichen Manometers A, bei dem durch eine geringe Druckschwankung in dem links zugelassenen Gase eine Luftblase in der horizontalen Röhre verhältnismäßig weit verschoben wird. — Fig. 34 stellt die *Gaswage* des Vfs. dar, bei der die hohe, senkrecht gestellte Glasröhre von der linksstehenden Flasche aus mit Gas gefüllt werden kann, dessen Gewicht man dann durch den an der Röhre angedeuteten Dreiweghahn auf eines der empfindlichen Manometer wirken läßt und mit dem Gewicht einer gleichhohen Luftsäule vergleicht (vgl. C. 1905. I. 1681). (Z. f. physik.-chem. Unterr. 18. 198—202. Juli. Hamburg.) LEIMBACH.

C. Engler und H. Sieveking, *Apparat zur Bestimmung der Radioaktivität von Thermalquellen*. Bei der Unters. von Baden-Badener Quellen haben sich die Vff. zuerst der Methode von HIMSTEDT bedient, dann aber einen zweckmäßigeren App. konstruiert, den sie „*Fontaktoskop*“ nennen. Auf einen oben konisch auslaufenden Metallcylinder kann ein Elektroskop gesetzt werden, dessen Zerstreungskörper in den Cylinder hineingehängt wird. Der Cylinder wird mit einem bestimmten Volumen des zu untersuchenden W. gefüllt, mit einem Stopfen verschlossen und stark geschüttelt; dann wird das Elektroskop aufgesetzt und die Geschwindigkeit gemessen, mit der die Blättchen zusammenfallen. Kennt man die Kapazität des Systems, so kann man den Potentialabfall in absoluten Einheiten angeben. Die Resultate der Messungen werden an anderer Stelle ausführlich mitgeteilt werden. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 20. 159—68. 15/8. [Aug.] Karlsruhe.) SACKUR.

Hans Telle, *Ein neuer Apparat für sterilisierte physiologische Kochsalzlösung*. Der vom Vf. konstruierte Infusions-, bezw. Transfusionsapp. (Fig. 35) besteht aus einem dünnwandigen, 1,5 l fassenden Kolben mit einem am Boden befindlichen Glashahn, der beim Sterilisieren und während der Aufbewahrung mit einer dichtschießenden Gummikappe verschlossen wird. Der Kolbenhals trägt eine eingeschliffene Glaskugel, die chemisch reine Watte enthält und am offenen, oberen Ende mit einem eingeriebenen Glasstöpsel versehen ist. Man beschickt den Kolben mit der Kochsalzlg., setzt die mit Watte gefüllte Glaskugel ohne Glasstöpsel in den Kolbenhals, sterilisiert bei etwa 100° $\frac{1}{2}$ Stunde lang, verschließt die Glaskugel mit dem Stöpsel und sterilisiert eine weitere halbe Stunde. Die so zubereitete Kochsalzlg. hält sich 8—10 Wochen. Soll diese Lösung injiziert werden, so erwärmt

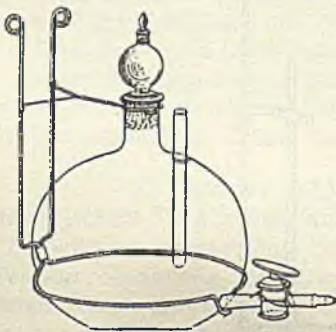


Fig. 35.

man sie auf die gewünschte Temperatur, die man an dem in den App. eingelassenen Thermometer ablesen kann, ersetzt die Gummikappe durch einen steril gemachten Gummischlauch, entfernt den oberen Glasstöpsel und öffnet den Abflusshahn. Durch Heben des App. — man hängt denselben in dem Drahtgestelle in der gewünschten Höhe an die Wand — kann die Kochsalzlg. zur Injektion gebracht werden. — Zu beziehen ist der App. von der Firma OTTO PRESSLER, Leipzig, Brüderstr. 39. (Pharm. Centr.-H. 46. 641—43. 17/8. Leipzig.) DÜSTERBEHN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Lord Kelvin, *Kinetisches Gleichgewicht des Äthers in der ponderablen Materie bei beliebiger Temperatur*. 2 kleine Kugeln, die eine mit schwarzem, die andere mit weißem Tuch umhüllt, seien nebeneinander in der Distanz der Erde von der Sonne entfernt angebracht. Nach einiger Zeit werden sie sich in einem stationären Temperaturzustande befinden, wir wissen jedoch nicht, ob ihre Temperaturen gleich oder verschieden sind. Nehmen wir das erstere an, so muß die Temperatur der schwarzen Kugel steigen, wenn man die von der Sonne abgekehrte Hälfte weiß anstreicht, da ja dies die Ausstrahlung verringert. Andererseits muß die Temperatur der weißen Kugel sinken, wenn man die der Sonne abgekehrte Kugel schwärzt und dadurch ihre Emission vergrößert. Dieser Vers. wurde von Dr. Chree im National Physical Laboratory mit 2 Thermometerkugeln verifiziert. Es ist erstaunlich, wie groß die auftretenden Temperaturdifferenzen sind, besonders bei bedecktem Himmel (5—6°); in direktem Sonnenlicht betragen die Differenzen nur 1,1—3,6°. Auch mit Sternenlicht und sehr empfindlichen Bolometern müßte die Temperaturdifferenz nachweisbar sein. (Philos. Mag. [6] 10. 285—90. Septbr.) SACKUR.

A. Blanc, *Kontaktwiderstand*. BRANLY hat 1890 entdeckt, daß der Widerstand zweier sich berührender Metalle durch das Auftreffen elektrischer Wellen stark vermindert wird, und hat den *Kohärer* konstruiert. Seitdem ist diese Erscheinung, die man zweckmäßig als „*Kohäration*“ bezeichnen kann, Gegenstand vieler Unterss. und Theorien, die eingehend besprochen werden, geworden, ohne daß das Problem bis jetzt gelöst wäre. Vf. hat daher eigene Verss. angestellt und zunächst versucht, den Vorgang mit dem Mikroskop zu verfolgen. Zu diesem Zweck wurde ein Objektivgläschen mit einer sehr dünnen durchsichtigen Silberschicht überzogen und einer Stahlkugel gegenüber gestellt. Die Kohäration tritt erst ein, wenn die Metalle sich wirklich berühren; das Entstehen einer Metallbrücke oder eine partielle Schmelzung wurde nicht beobachtet. Einw. von ultraviolettem Licht, Röntgen- oder Radiumstrahlen hat keinen Einfluß. Aus all dem folgt, daß das zwischen den Metallen befindliche Dielektrikum nicht die Ursache der Kohäration sein kann. Die Widerstandsänderung ist auch bei Auftreffen schwacher Wellen sehr stark; so rief z. B. ein Funken von 0,25 mm eine Widerstandsänderung von 9000 auf 6 Ohm hervor. Wärmestrahlung ruft irreversible Änderungen hervor; z. B. nimmt ein durch die Wellen verminderter Widerstand langsam seinen alten Wert an. Unterbricht man die Bestrahlung, so bleibt der jeweilige Widerstand erhalten. Auch 2 völlig reine Quecksilbertropfen zeigen Kohäration, sowohl in Luft wie im Vakuum. Es kann daher entgegen früheren Theorien nicht die Wrkg. einer Oxydhaut oder von kondensierten Gasen vorliegen. Dagegen wirkt die Wrkg. des Druckes Licht auf die Erscheinung. Mit Hilfe eines Elektromagneten wurde ein bestimmter Druck auf die Berührungsflächen ausgeübt. Dann nahm der Widerstand mit der Zeit allmählich bis zu einem Minimum ab, umgekehrt stieg er langsam bei Nachlassen des Druckes. Steigert man rasch den Druck, so nimmt der Widerstand zunächst stark, dann langsam ab; bei Verminderung des Druckes wird dieselbe Kurve rückwärts durchlaufen. Schickt man einen elektrischen Strom durch die Berührungsfläche, so nimmt der Widerstand ebenfalls ab. Auch hier geht die Kohäration sehr langsam vor sich, sie ist viel weniger gegen Stofs empfindlich als beim Auftreffen elektrischer Wellen. Umwenden des Stromes ruft erhebliche Schwankungen hervor, die beweisen, daß es sich nicht lediglich um mechanische oder thermische Wirkungen handelt.

Vf. schlägt folgende Theorie vor: Schon vor der Kohäration findet metallische Berührung statt; allerdings leiten die Oberflächenschichten schlechter als das Innere, weil in ihnen die Molekeln weiter voneinander entfernt sind. Dies wird aus der kinetischen Theorie der Metalle abgeleitet und durch die Tatsache wahrscheinlich gemacht, daß sehr dünne Metallschichten den Strom außerordentlich schlecht leiten. Der Widerstand nimmt ab, wenn Molekeln aus dem Innern zur Grenzfläche hindiffundieren. Diese Diffusion wird durch Temperaturerhöhung, Druck und den elektrischen Strom begünstigt. Diese Annahme trägt allen vom Vf. beobachteten Erscheinungen Rechnung. (Ann. Chim. Phys. [8] 5. 433—70. August; 6. 5—81. September.) SACKUR.

Ch.-Eug. Guye u. H. Guye, *Disruptive Entladung in Gasen bei hohen Drucken*. (Fortsetzung von S. 595.) Zwischen 1 und 10 Atmosphären wächst das „explosive Potential“, bei dem der Funke überspringt, linear mit dem Druck. Bei höheren Drucken nimmt das Verhältnis von Potential zu Druck ab. Die entsprechenden Kurven verlaufen angenähert parabolisch. Beim Stickstoff ergab sich ein Maximum der Kurve in der Nachbarschaft des Punktes, an welchem die Kompressibilität dieses Gases ein Maximum und $p \cdot v$ ein Minimum ist. Für H_2 und O_2 lag dieser Punkt außerhalb der angewendeten Drucke. Für CO_2 wurde in der Nähe des kritischen Punktes eine Verminderung des Potentials gefunden. Da dieses Gas jedoch durch den Funken zum Teil zersetzt wird, so sind die Erscheinungen in ihm verwickelter. Der Einfluss von X-Strahlen und Ra-Strahlen (wahrscheinlich γ -Strahlen) ist gering. Dieselben waren nämlich infolge ihres Hindurchgehens durch die Vaseline und das Glas schon so geschwächt, daß die hervorgerufene Ionisation gering war gegen die von selbst entstehende. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 20. 111—27. 15/8.) SACKUR.

S. Avery, *Farbenänderung bei Glas durch gewisse Strahlen*. Vf. machte ähnliche Beobachtungen wie FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 946; C. 1905. I. 1118) und CROOKES (Proc. Royal Soc. London 74. 524; C. 1905. I. 1688) über die Wrkg. von Sonnen- und ultravioletten Strahlen an Gläsern aus Neumexiko. Der Sand von Neumexiko ist nicht radioaktiv; eine Flasche im Sand zeigte die stärkste Farbenänderung, wo sie am meisten der Sonne ausgesetzt war. Die Tiefe der Färbung war proportional dem Mangangehalt; Mn-freie Gläser werden wahrscheinlich durch Radiumstrahlen nicht dauernd violett gefärbt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 909—10. Juli.) BLOCH.

H. Deslandres, *Ultraviolettes Spektrum der umkehrenden Schicht während der totalen Sonnenfinsternis am 28. Mai 1900*. Während einer totalen Sonnenfinsternis ist am äußeren Rand der Sonne die umkehrende Schicht hell sichtbar, allerdings nur während einer sehr kurzen Zeit. Vf. hat am 28. Mai 1900 sehr sorgfältige spektrophotographische Aufnahmen gemacht, welche auch die ultravioletten Linien bis zur Wellenlänge 3000 herab wiedergeben. Die Aufnahmen stimmen nicht ganz mit denen früherer Forscher überein, ihre Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. Es fanden sich die charakteristischen Linien des Titans, Eisens, Chroms, Vanadiums, Ytterbiums, Scandiums. Es herrscht nicht völlige Übereinstimmung mit den dunklen Linien des normalen Spektrums, und diese Differenz ist durchaus noch nicht aufgeklärt. Eine Reihe von Aufnahmen mit einem Chronographen, der 6—10 Aufnahmen in der Sekunde ermöglicht, ist nicht gut gelungen, da die meisten Bilder unscharf wurden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 409—14. [28/8.*].) SACKUR.

Leonard Bairstow u. A. D. Alexander, *Explosion von Gemischen von Leucht-*

gas und Luft in einem geschlossenen Gefüß. Auf Veranlassung von Prof. PERRY studierten die Vff. die explosiven Eigenschaften beider Gase mittels eines im Original abgebildeten, von MC DIARMID u. MANN konstruierten *Explosionscylinde*rs. Die Gase wurden unter Vermeidung der Diffusion gemischt, die meisten Verss. bei einem Anfangsdruck von 35 Pfund per Quadratzoll ausgeführt u. die Entzündungen an verschiedenen Punkten vorgenommen. Die Zus. des Gemisches konnte geändert werden, und im allgemeinen zeigten sich dabei Änderungen sowohl in der Explosionsdauer als auch im maximalen Druck. Der höchste Druck und die rascheste Explosion wurden erzielt, wenn der O der Luft vollständig verbrannt war. Die Mischungen sind nicht entzündlich, bis das Volumen des *Leuchtgas*es größer ist als $\frac{1}{17}$ des Gesamtvolumens. Nur ein kleiner Teil des Gases verbrennt dann; der verbrannte Anteil steigt rapid an mit dem Gehalt an Kohlengas, bis es $\frac{1}{12}$ des Gesamtvolumens ausmacht. Das wenigst Entzündbare der Bestandteile verbrennt dann, und die Verbrennung wird und bleibt vollständig so lange, als Luft im Überschufs ist; im letzteren Falle verbrennen die Bestandteile wahrscheinlich nacheinander u. nicht gemeinschaftlich. Die Annahme, daß die spez. Wärme mit der Temperatur steigt, wurde durch das Experiment nicht gestützt; ein Beweis erforderte die Messung der Temperatur, welche nicht ausgeführt wurde. DEVILLE zeigte, daß bei 1400° CO_2 und Wasserdampf zum Teil zers. sind, und diese Dissociation ist die einzige Erklärung, warum die berechneten Drucke mit den gefundenen, durch einen Anzeiger registrierten und in Tabellen angegebenen, nicht übereinstimmten. (Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 340—49. 4/8. [9/3.*])
BLOCH.

A. Bogojawlenski, *Über die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen kristallinischer Stoffe*. DE HEEN (1883), BATELLI (1885) u. HESS (1888) beobachteten, daß die spez. Wärmen vieler organischer Substanzen mit steigender Temperatur stark zunehmen, u. BRUNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2102; C. 94. II. 771) hatte für einzelne organische Stoffe die spez. Wärme des Kristallinischen sogar größer als diejenige der Schmelze gefunden. Um diese Anomalien aufzuklären, hatte Vf. in einem Quecksilberkalorimeter, nach dem von PETERSSON (J. f. pr. Chem. [2] 24. 129; C. 81. 601) ausgearbeiteten Verf., ausgedehnte Messungen ausgeführt, deren Ausgangspunkt die von HESS gemachte Beobachtung bildete, daß der Reinheitsgrad der Substanzen einen wesentlichen Einfluß auf die Größe ihrer spez. Wärmen ausübt. Die zu untersuchenden Stoffe wurden wiederholt und aus verschiedenen Lösungsmitteln umkristallisiert und dazu noch der fraktionierten Dest., resp. der Dest. mit Wasserdämpfen unterworfen. Auf diese Weise wurde aber nur ein relativer, kaum überschreitbarer und scheinbar von der Natur der betreffenden Substanz abhängiger Reinheitsgrad erreicht. So ließen sich von 10 organischen Verb. nur das p-Dibrombenzol und einigermaßen das Naphtalin so weit reinigen, daß ihre spez. Wärmen mit steigender Temperatur nur unbedeutend zunahmen. Bei den übrigen Verb. konnte unterhalb ihrer eigentlichen Schmelztemperatur das Weich- und Feuchtwerden dieser Substanzen beobachtet werden. Diese Erscheinungen der vorzeitigen, teilweisen Schmelzung treten stets bei inhomogenen Stoffen auf und verursachen das rasche Anwachsen ihrer spez. Wärmen mit steigender Temperatur. Die Richtigkeit dieser Auffassung wurde durch besondere, sogenannte „verkehrte“ Verss. des Vfs. bewiesen, in denen die auf Zimmertemperatur erkalteten Substanzen in das erhitzte Kalorimeter eingebracht wurden. In der Regel müßten nach diesem „verkehrten“ Verf. stets größere spez. Wärmen, als nach dem „direkten“ resultieren. Solches wurde tatsächlich nur für ganz einheitliche Stoffe, wie z. B. für p-Dibrombenzol, Naphtalin, Quarz, Topas und Eisen beobachtet. Dagegen für die übrigen organischen Verb. resultierten nach dem „verkehrten“ Verf., statt

größerer, stets kleinere spez. Wärmen, was auf teilweise Schmelzung dieser Stoffe zurückzuführen ist.

Die vom Vf. bestimmten FF., Schmelzwärmen und spez. Wärmen einheitlicher Stoffe sind in Tabelle I. u. II. zusammengestellt worden. Man sieht aus denselben, daß die von BRUNER bei *p*-Dibrombenzol, α -Crotonsäure, Phenyllessigsäure u. *o*-Nitrophenol beobachtete Anomalie der spez. Wärmen nur durch zufällige Verunreinigungen dieser Verbb. bedingt war. Im allgemeinen wird die spez. Wärme kristallisierender Stoffe mit fortschreitender Beseitigung ihrer zufälligen Beimengungen immer kleiner:

Tabelle I.

Spez. Wärmen organischer Verbb. bei Temperaturen oberhalb 0°.

Spez. Wärmen fester Stoffe bei Temperaturen:	<i>p</i> -Dibrombenzol	<i>m</i> -Chlornitrobenzol	Benzil	α -Crotonsäure	Phenyllessigsäure	Diphenylamin	<i>o</i> -Nitrophenol	Naphtalin
+10°	0,143	0,233	0,255	0,360	0,310	0,295	0,270	0,282
-15°	0,145	0,236	0,260	0,385	0,311	0,298	0,273	0,290
-20°	0,146	0,240	0,267	0,410	0,314	0,301	0,276	0,296
-25°	0,148	0,243	0,273	0,435	0,315	0,305	0,280	0,305
-30°	0,150	0,305	0,278	0,453	0,320	0,313	0,295	0,312
-35°	0,152	—	0,284	0,510	0,328	0,340	—	0,324
-40°	0,155	—	0,293	0,522	0,335	—	—	0,330
-45°	0,158	—	0,293	(0,650)	0,351	—	—	0,345
+50°	—	—	0,297	—	—	—	—	0,350
flüssig	0,207	0,328	0,405	0,520	0,427	0,448	0,354	0,442
Schmelztemperaturen .	87,05°	44,16°	94,94°	71,23°	76,71°	52,85°	44,51°	80,05°
Schmelzwärmen in kal.	20,30	31,51	22,25	34,91	30,00	26,30	30,90	34,69

Tabelle II.

Spez. Wärmen organischer Verbb. bei Temperaturen unterhalb 0°.

Spez. Wärme von	bei	bei	bei	bei	bei	bei	bei	bei	bei
	-50°	-45°	-40°	-35°	-30°	-25°	-20°	-15°	-10°
Benzol: F. 5,43°; Schmelzwärme 30,67 kal.	0,262	0,269	0,275	0,283	0,292	0,301	0,317	0,344	0,376
Naphtalin: F. 80,05°; Schmelzwärme 34,69 kal.	0,240	0,242	0,243	0,245	0,246	0,249	0,252	0,255	0,260
Eis: F. 0°; Schmelzwärme 79,61 kal.	0,395	0,405	0,415	0,427	0,440	0,455	0,475	0,500	—

Die spez. Wärme vollkommen reiner Stoffe ändert sich nur sehr wenig mit der Temperatur, und die Funktion: $c = f(t)$ scheint eine lineare zu sein.

Weitere Vers. des Vfs. bezweckten, die Grenzen der Anwendbarkeit der bekannten REGNAULT-NEUMANNschen Regel auf die spez. Wärmen von Gemischen kristallisierender Stoffe festzustellen. Es wurden in dieser Richtung die spez. Wärmen u. Erstarrungsdiagramme der Gemische von *p*-Dibrombenzol mit Naphtalin, Sulfonal mit Benzil und *p*-Dibrombenzol mit *p*-Bromtoluol bestimmt. Die spez. Wärmen der Gemische der beiden ersten Stoffpaare, die die einfachsten Erstarrungsdiagramme mit eutektischen Temperaturen von 47,6°, resp. 80,4° aufwiesen, zeigten weit unterhalb der Erstarrungstemperaturen ein schnelles Anwachsen mit der Temperatur u. außerdem einen plötzlichen Sprung bei einer konstanten Temperatur. Die auffallende Konstanz dieser Temperatur, die unterhalb der eutektischen lag, und bei der in allen Gemischen eine diskontinuierliche Änderung ihrer spez. Wärmen statt-

find, deutet darauf hin, daß in diesen Gemischen das eutektische zugegen war. Beim allmählichen Erwärmen der Gemische wird das in ihnen enthaltene eutektische Gemenge zunächst geschmolzen, und die dadurch verursachte Wärmeabsorption bedingt den plötzlichen Sprung der spez. Wärme. Bis in die Nähe der eutektischen Temperatur folgten die spez. Wärmen der genannten Gemische genau der REGNAULT-NEUMANN'schen Mischungsregel. Oberhalb dieser Temperatur konnte ihr Betrag mittels einer komplizierten Formel berechnet werden, die die Schmelzwärme berücksichtigte.

Die Gemische des p-Dibrombenzols mit p-Bromtoluol zeigten ein kompliziertes Erstarrungsdiagramm, welches Fig. 36 wiedergibt. Wie aus derselben zu entnehmen ist, liegen die Erstarrungstemperaturen aller Gemenge oberhalb des F. des p-Bromtoluols ($26,50^\circ$) und unterhalb des F. des p-Dibrombenzols ($87,05^\circ$). Dementsprechend bilden die genannten Verbb. feste Lsgg., obwohl sie nicht isomorph sind, da bekanntlich p-Bromtoluol in rhombischen, dagegen p-Dibrombenzol in monoklinen Kristallen auftreten. Die beiden

Erstarrungskurven AEC und BC treffen sich bei $36,6^\circ$ in C , dem Umwandlungspunkte der monoklinen Kristalle in rhombische. Die Ordinate dieses Punktes teilt das Diagramm in

zwei Teile, den linken, welcher isomorphe Gemische von C_7H_7Br mit $2C_7H_7Br \cdot C_6H_4Br_2$ umfaßt, u. den rechten, in welchem Gemische der Verb. $2C_7H_7Br \cdot C_6H_4Br_2$ mit p-Dibrombenzol auftreten. Die Temperatur von $36,6^\circ$ scheint zugleich ein Eutektikum dieser letzteren Gemische darzustellen, deren spez. Wärmen bei ca. 30° einen plötzlichen Sprung aufweisen.

Auf Grund obiger Experimentalunterss. und einer eingehenden Diskussion der Verhältnisse bei Pb-Sn-Legierungen (nach SPRINGS und KAPPS Unterss.) kommt Vf. zum Schlusse, daß die kalorimetrischen Bestst. eben so gut wie die thermometrischen zur Aufstellung von Zustandsdiagrammen der Gemische zweier Stoffe dienen können. Durch den Charakter und die Lage der Sprünge an den Kurven der spez. Wärmen binärer Gemische können Gemenge mit einem Eutektikum von Gemischen isomorpher und isodimorpher Stoffe bequem unterschieden werden. (Schriften d. Dorpater Naturfor. Ges. 13. 1—73. 10 Taf. 1904. — Sep. vom Vf. Dorpat. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

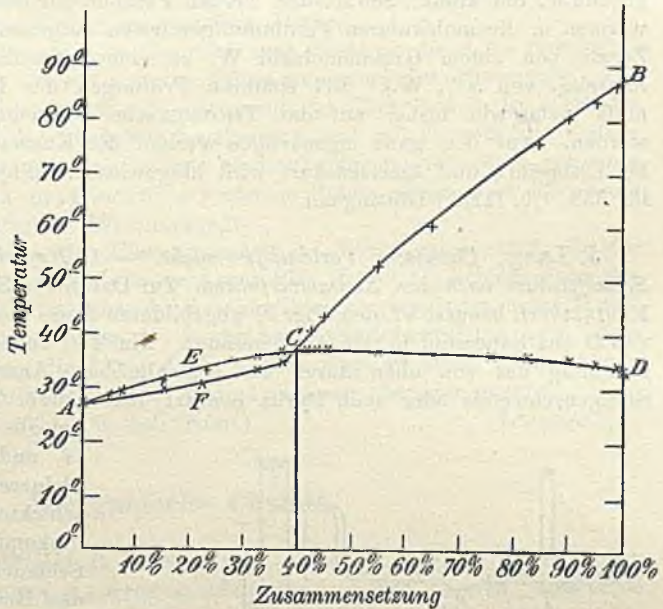


Fig. 36.

Emil Bose, *Mischungswärmen von Säuren*. Bemerkungen zu den bekannten Messungen von JUL. THOMSEN. Stellt man Mischungswärmen u. dgl. als Funktionen des Prozentgehaltes an den Komponenten der binären Mischung dar, so haben die

Kurven meist einen deutlichen Wendepunkt. Bei einer anderen Wahl der unabhängigen Variablen, z. B. % W., erhält man Kurven, die anfangs fast hyperbolisch verlaufen. In verd. Lagg. differieren die Beobachtungen sehr stark von dem Hyperbelzug (cf. v. STEINWEHR 1900). — Vf. stellt die THOMSENSchen Daten als Funktion des Gehaltes an der einen Substanz in Gewichtsprozenten dar ($y = ax + bx^2 + cx^3$). Er führt die Rechnung für HCl, HBr, HJ, Ameisensäure, Essigsäure, H_3PO_4 , HNO_3 u. H_2SO_4 mit im ganzen gutem Erfolg durch (Abweichung bei den Halogensäuren und den organischen SS. selten 1%). Bei HNO_3 ist die Übereinstimmung der berechneten Werte mit den gefundenen bei den verd. Lagg. besser als bei THOMSEN; bei der H_2SO_4 bietet die neue Formel keinen Vorteil gegenüber der alten. Schliesslich werden Formeln für die molekularen Mischungswärmen u. die molekularen Verdünnungswärmen aufgestellt (Wärmetönungen beim Zusatz von einem Grammolekül W. zu einer unendlich grossen Menge einer Säurelg. von x % W.). Bei späteren Prüfungen der KIRCHHOFFSchen Formel muß mehr wie bisher auf das THOMSENSche Versuchsmaterial zurückgegriffen werden. Auf den ganz eigenartigen Verlauf der Kurven (% W.—Wärmetönung) bei Essigsäure und Ameisensäure wird hingewiesen. (Physikalische Ztschr. 6. 548 bis 553. 1/9. [11/8.] Göttingen.) W. A. ROTH-Berlin.

J. Lang, *Chemische Vorlesungsversuche*. — 1. *Experimentelle Darstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren*. Zur Darst. von SO_3 im Kleinen nach dem Kontaktverf. benutzt Vf. den Fig. 37 abgebildeten App. Durch einen Aspirator wird von O aus Sauerstoff in den App. gesaugt. Ein Teil des Gases wird in A zur Verbrennung des von oben durch das verschließbare Ansatzrohr hineingeworfenen Stangenschwefels oder auch Pyrits benutzt, ein anderer Teil geht durch das ein-

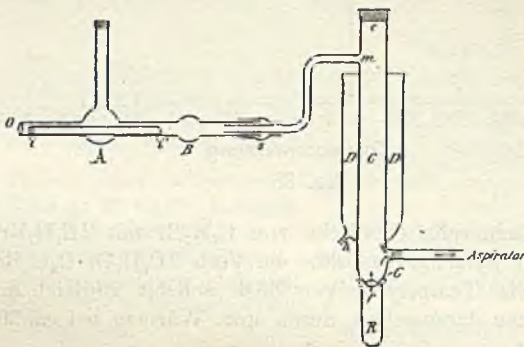


Fig. 37.

gelegte wesentlich engere Rohr i' und vereinigt sich in der kleineren, mit Pt-Asbest beschickten Kugel mit dem von A herkommenden SO_2 . Mit dem Schlauchstück s befestigt, ist in das Reaktionsrohr die ziemlich eng anschließende Ansatzröhre des Kühlers C hineingesteckt u. läßt die SO_3 -Dämpfe durch m nach C wandern, wo mit Hilfe des mit Eis beschickten Kühlmantels D, aus dem das Schmelzwasser bei h ausfließen kann, die Kondensation der schwer niedersinkenden Gase bewirkt

wird. Was nicht kondensiert wird, führt der bei G zwischen Kühler C und untergesetztem Reagensrohr R eintretende Luftstrom, bevor es durch f entweichen kann, nach m' und in den Aspirator, wo es, wenn nötig, durch vorgelegte Kalilauge unschädlich gemacht wird.

Will man aus C das gebildete feste SO_3 entfernen, so setzt man den Aspirator in volle Tätigkeit, drückt das Reagensrohr an die untere Mündung f , öffnet den Stopfen bei e und stößt durch einen etwas gebogenen Eisenspatel mit langem Stiel und scharfer Schneide das fest anhaftende SO_3 in das Reagensglas.

2. *Verfestigung von Gasen durch flüssige Luft unter Anwendung des beschriebenen Kühlers*. Mit dem oben beschriebenen aber statt mit Eis mit fl. Luft gefüllten Kühler kann Cl_2 , H_2S , SO_2 , CO_2 , Äthylen, Acetylen u. Cyan völlig geruchlos

kondensiert werden. Anstatt des Reagensrohres *R* benutzt man ein DEWARsches Gefäß, den Kühlmantel *D* nehme man aber doppelwandig, um den App. durchsichtig zu haben.

3. *Verbrennung von Wasserstoff in Luft oder Sauerstoff und Umkehrung der Flamme.* Auch hierzu benutzt man die beschriebene Kühlvorrichtung, deren Mantel *D* man mit k. W. gefüllt hat. Eine durch *f* eingeführte H_2 -Flamme brennt in Luft und Sauerstoff, den man von *m'* einleitet. Schließt man *m'* und *e* und leitet von *m* langsam H_2 ein, so entzündet sich der H_2 an der kleinen Flamme und entzündet dann selbst wieder den jetzt durch *f* in einer zweiten engen Röhre eingeführten Sauerstoff. Um ein Zerspringen der Röhre zu verhindern, schiebt man vor der Umkehrung der Flamme bei *f* ein Pt-Blech ein. Das gebildete und kondensierte W. fließt bei beiden Verbrennungen nach *R* ab.

4. *Verbrennung von Phosphor in Sauerstoff und Nachweis der dabei stattfindenden Gewichtszunahme des Phosphors und Volumenabnahme des Sauerstoffs.* Zur Demonstration der Vorgänge bei der Verbrennung des Phosphors in O_2 verbindet Vf. den zur Verbrennung des Phosphors bestimmten und mit O_2 gefüllten Kolben mittels einer durch den Stopfen des Kolbens hindurchgeführten Glasröhre mit einer ebenfalls mit O_2 gefüllten graduierten, erweiterten Röhre, deren einer Teil nach unten offen ist und in gefärbtes W. hineinragt.

5. *Versuch zum Nachweis der Flammenumkehr bei Phosphorwasserstoff.* In der pneumatischen Wanne füllt man Zylinder *A* mit PH_3 , *B* mit O_2 , schiebt dann das Schälchen mit Phosphorcalcium, über welches ein Trichter gestellt ist, unter *B* und führt das O_2 -Entbindungsrohr unter *A*. In beiden Zylindern erfolgt jetzt unter glänzender Lichterscheinung die B. von P_2O_5 . — Die App. zu Verss. 1.—5. können durch die Firma HEINR. FAUST, Köln, Neue Langgasse, bezogen werden. (Z. f. physik.-chem. Unterr. 18. 202—206. Juli. Köln.) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

Alexander Smith, Willis B. Holmes und Elliot S. Hall, *Über amorphen Schwefel. II. Über zwei flüssige Aggregatzustände des Schwefels, S_2 u. S_8 , und deren Übergangspunkt.* (Z. f. physik. Ch. 52. 602—25. — C. 1905. II. 601.) ALEXANDER.

Alexander Smith u. Willis B. Holmes, *Über amorphen Schwefel. III. Die Beschaffenheit des amorphen Schwefels und Mitteilungen über die Untersuchung des Einflusses fremder Substanzen auf das Verhalten von überkühltem, geschmolzenem Schwefel.* (Vgl. S. 601 und Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 2992; C. 1902. II. 1029.) Vf. erörtern die Vorgänge beim Erhärten des *plastischen Schwefels*. Es wird gezeigt, daß nur 1 Teil des im plastischen Schwefel enthaltenen amorphen Schwefels beim Erhärten in die scheinbar feste Form übergeht, weil eine teilweise Rückverwandlung in löslichen Schwefel erfolgt. Durch Fällung bei Ggw. konz. SS. kann jedoch Schwefel erhalten werden, der 100% unl. Schwefel zu geben vermag. Daß geschmolzener, vor dem Abkühlen auf hohe Temperaturen erhitzter Schwefel geringere Ausbeuten an unl. gibt, ist nur darauf zurückzuführen, daß es nicht möglich ist, die erforderliche Bedingung sehr feiner Verteilung zu erfüllen. Die Mengen von unl. Schwefel, die gebildet werden, wenn gewöhnlicher Schwefel auf verschiedene Temperaturen erhitzt wird, sind von den Vf. von neuem gemessen worden. Sie variieren von 4,2% bei 130° bis zu 34% bei 448°. In allen Fällen wurde nur die Menge des unl. Schwefels bestimmt, die zurückbleibt, wenn das visköse Material vollständig erhärtet ist.

Die Menge von unl. Schwefel, die beim Abkühlen erhalten werden kann, wird

bedeutend herabgesetzt, wenn der Schwefel längere Zeit auf 448° oder kürzere Zeit im Vakuum erhitzt wird. Das Gleiche ist der Fall, wenn der Schwefel vor dem Erhitzen mit W. gewaschen worden ist, oder unmittelbar nach dem Umkristallisieren. Die Wrkg. dieser Behandlungsweisen scheint darauf zu beruhen, daß eine Spur H_2SO_4 entfernt wird, die durch Einw. der Luft auf den Schwefel entstanden ist. Werden Gase wie CO_2 und besonders NH_3 und H_2S durch geschmolzenen S geleitet, so verliert dieser die Fähigkeit, beim Abkühlen unl. Schwefel zu geben. Die Anwendung dieser Gase beeinflusst dagegen die Viskosität oberhalb 160° nicht. Luft, SO_2 , Halogene, Halogenwasserstoffsäuren u. H_3PO_4 stellen die Fähigkeit, unl. Schwefel zu geben, wieder her. Schwefel, der im geschmolzenen Zustande mit NH_3 behandelt und dann gleich umkristallisiert worden ist, erstarrt bei 119,17° u. enthält keinen unl. Schwefel. Schwefel, der Jod (100:2) enthält, gibt beim Erhitzen und Abkühlen große Mengen unl. Schwefels, und zwar von 4% bei 110° bis zu 62,7% bei 448°. Die Erhöhung der Menge von unl. Schwefel, die bei 150° erhalten wird, ist annähernd proportional der vorhandenen Jodmenge, wenn die letztere 1% oder mehr beträgt. Schwefel, der destilliert und in brennendem Strome in Eiswasser eingeführt wird, gibt 51% unl. Schwefel. Durch Abkühlen von sd. Schwefel in Ä. werden 44,1% der unl. Form erhalten. Aus der Identität der Kpp. bei gewöhnlichem und reduzierten Drucken und der Identität der D.D. geht hervor, daß Schwefel, der beim Abkühlen unl. S gibt, und Schwefel, der dies nicht tut, in der Nähe des Kp. identisch sind. Da diese beiden S-Arten auch unterhalb des Übergangspunktes von S_μ zu S_2 (160°) identisch sind, folgt aus der Identität der Löslichkeit zwischen 120 u. 160°. Aus diesen Tatsachen und aus den Tatsachen, aus denen die Identität der beiden S-Arten beim Übergangspunkt selbst zu folgern ist (vgl. S. 601), geht hervor, daß in allen Arten von geschmolzenem S die Menge des vorhandenen unl. Schwefels ausschliesslich von der Temperatur abhängt, gleichviel, ob durch Behandlung mit NH_3 oder auf andere Weise die Fähigkeit, beim Abkühlen unl. S zu geben, verloren worden ist oder nicht. Vf. folgern aus ihren Resultaten, daß amorpher S überkühlter S_μ , die oberhalb 160° beständige Form, ist. Bei reinem S, der auf irgend eine Weise von SO_2 befreit worden ist, geht S_μ so schnell in die lösliche Form über, daß er nicht überkühlt werden kann. Sind dagegen Spuren SO_2 , Jod oder andere Substanzen zugegen, so kann S_μ mehr oder weniger vollständig überkühlt werden, u. es wird amorpher S erhalten. In welcher Weise die letztere Klasse fremder Substanzen wirkt, bleibt noch festzustellen. Vf. weisen sodann auf die vollkommene Analogie dieser Phänomene mit den beim Abkühlen von Gußeisen u. Stahl beobachteten hin. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 979—1013. August. Univ. of Chicago. Lab. of General and Physical Chemistry.)

ALEXANDER.

F. W. Küster, *Polysulfide. III. Periodische Vorgänge bei der Elektrolyse der Polysulfide.* (Forts. von Z. f. anorg. Ch. 44. 431—52; C. 1905. I. 1302.) I. Vf. hatte bei der Elektrolyse ziemlich konz. Lsgg. von sekundärem Natriumsulfid zwischen Pt-Elektroden an der Anode Polysulfidbildung und nach einiger Zeit Abscheidung von S beobachtet. Wenn dann die Spannung angewachsen war, löste sich der S plötzlich, die Spannung ging zurück, und das Spiel wiederholte sich. Diese an die periodische Auflösung von Cr in HCl erinnernden Verss. und andere ähnliche, bei denen der abgeschiedene S sich wieder löste, liefs Vf. durch Koelichen messend verfolgen. Als Meßinstrument diente ein abgeänderter OSTWALDscher Chemograph, an welchem statt der Druckkapsel ein Hitzdraht angebracht war, dessen Änderungen durch die Stromwärmen in bekannter Weise mittels Hebel aufgeschrieben wurden. Wegen der Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. Da sich zeigte, daß sich Spannung und Stromstärke gleichzeitig qualitativ und quantitativ änderten, so wurde bei den späteren Verss. lediglich die Stromstärke

aufgezeichnet. Die Spannung änderte sich nur an der Anode und zwar dadurch, daß der auf der Anode periodisch sich ausscheidende und wieder verschwindende S als Übergangswiderstand wirkte.

II. Die Gestaltung der Stromkurven ist sehr mannigfaltig und der von OSTWALD und BRAUER, BREDIG und WILKE erhaltenen, sehr ähnlich. Die einfachste Form kommt zu Stande, wenn den Elektrolyten abwechselnd bei blanker Elektrode ein maximaler u. bei gänzlich schwefelbedeckter Elektrode ein minimaler Strom durchfließt. Eine solche Kurve entstand in einer $\frac{1}{2}$ molekularen NaS_2 -Lsg. bei 50° mit 2 Volt (Abszisse = Zeit, Ordinate = Stromstärke). Die Kurve beginnt mit 0,72 Ampère parallel der Abszisse und steigt im rechten Winkel zur Stromstärke 1,10 Ampère, wobei sich der Anstieg zuletzt verlangsamt. Nach $1\frac{2}{3}$ Min. tritt wieder ein plötzlicher Abfall mit anfänglich u. zuletzt verzögerter Geschwindigkeit ein, und dann beginnt die neue ähnliche Periode und so fort. Der scharfe Winkel beim Anstieg und die Rundung, welche die Kurve bei der Rückkehr zur anfänglichen Stromstärke zeigt, kehrt bei allen, wenn auch sonst ganz verschiedenen Kurven wieder. Die zahlreichen, im Original dargestellten Kurven können hier nicht wiedergegeben und daher auch nicht diskutiert werden.

III. Einfluß der Versuchsbedingungen auf die Kurven. Außer den Vorgängen an der Berührungsstelle von Anode und Elektrode besteht der Einfluß der Spannung auf die Periodizität darin, daß letztere eine ganz bestimmte Größe haben muß, sonst gelangt die eine Schwingung hervorrufende S-Schicht nicht zur Abscheidung. Bei zu großer Spannung bleibt die sofort erscheinende S-Schicht dauernd bestehend. Die „kritische“ Spannung hängt ab vom Elektrolyten, dessen chemischer Zus., Konzentration, Temperatur u. Bewegungszustand. In Monosulfid-lsgg. treten die Schwingungen erst auf, wenn ca. 7–8% des Sulfids durch die Elektrolyte in Polysulfid verwandelt sind. Disulfid-lsg. gibt sofort schöne Kurven, jedoch von einfacherem Bau. Ist der relative S-Gehalt über einer gewissen Grenze, so verschwinden ausgeprägte Schwingungen u. lassen sich nicht mehr hervorrufen. Von weiterem Einfluß auf die Schwingungen ist die Konzentration des in Lsg. vorhandenen Sulfids. In $\frac{1}{6}$ molekularer Lsg. blieben sie überhaupt aus. Bei zweifach molekularer Lsg. erfolgen die Schwingungen sehr schnell, jedoch mit etwas kleinerer Amplitude als bei einfach molekularer Lsg. Steigende Temperatur wirkt im Sinne zunehmender Konzentration. Bei 20 – 40° ist das Kurvenelement einfach, bei 55° lagert eine Nebenwelle in der Hauptwelle. „Eingeschlafene“ Schwingungen lassen sich durch Verringerung der Spannung, oder durch Temperatursteigerung oder auch durch Bewegung der Elektrolyten wieder hervorrufen. Weitere Einflüsse haben Form, Beschaffenheit, Stellung der Elektroden. Treten unter gewissen Bedingungen mit einer einzelnen Elektrode die Schwingungen bei 2 Volt ein, so genügten bei zwei Anoden 1,65 anfangs, und zuletzt 1,3 Volt. Zwei solche außermetallisch verbundenen Anoden wirkten wie eine einzelne, gaben aber längere und ruhigere Schwingungen.

IV. Theorie der Periodizität des Vorgangs. Einfache Fälle von Periodizität chemischer Vorgänge sind bei Kristallisationen denkbar. Bei der Sulfid-elektrolyse ist an der Anode ein Überschuf von Monosulfidanionen S'' vorhanden. In der Reihe der Elektrode wird die Lsg. jedoch bald an diesen verarmen, während die Menge von S infolge Zers. der Polysulfide immer größer wird, so daß schließlich die Lsg. nicht mehr S halten kann. Dann beginnt gewöhnlich an einer Stelle die Abscheidung, die sich aber sehr schnell über die ganze Anode verbreitet unter gleichzeitiger Verdickung der Schicht (in der Kurve durch Abrundung bemerkbar). Bei den folgenden Schwingungen setzt die Abscheidung von S immer an der gleichen Stelle ein. Die Rückseite der Anode bleibt frei, so daß der Strom nicht 0 wird. In der Zeit geringerer Stromstärke wandern nun die Polysulfidionen schneller

von der Anode fort, als ihre B. erfolgt, während Monosulfidionen einwandern und die S-Haut bewegen, bis diese durchbrochen wird, und der Strom wieder einsetzt. Man kann nicht erwarten, daß wieder S abgeschieden wird, da ja die Konzentration der Lsg. sofort an Polysulfidionen in der Nähe der Anode jetzt durch Stromunterbrechung geringer geworden ist. Die Nebenschwingungen kommen z. B. durch Oberflächenverschiedenheiten der Anode zu Stande.

Einen passenden Vergleich dieser Vorgänge sieht Vf. in gewissen periodisch sich wiederholenden Hochfluten von Insekten. (Z. f. anorg. Ch. 46. 113—43. 19/8. [14/6.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

Otto Scheuer, *Darstellung von Oxyden des Stickstoffs durch Hochspannungsentladung in Luft*. Die Verss. wurden teils mit einem RUHMKORFFSchen Funkeninduktor, teils mit einem Wechselstromhochspannungstransformator ausgeführt. Im Reaktionsraum entstehen NO, NO₂, N₂O₄, N₂O und Ozon, die einzeln analysiert werden. Bei Anwendung des Funkeninduktors steigt bei konstantem Elektrodenabstand die Ausbeute an Stickoxyden bei gegebener Luftmenge und konstantem Energieverbrauch pro Zeiteinheit mit der Luftgeschwindigkeit. Erhöhte Energiezufuhr für ein gegebenes Luftvolumen verkleinert die Ausbeute. Bei Variation des Elektrodenabstandes ergab sich ein Maximum der Ausbeute bei einer Entfernung von 24 mm. Durch Veränderung der Gefäßform gelang es nicht, wesentlich bessere Versuchsbedingungen zu erhalten. Bei der Darst. der Ergebnisse mit dem Hochspannungstransformator konnte nur der Stromverbrauch des primären Kreises angegeben werden. Hierbei wird der beträchtliche Energieverlust im sekundären Kreis nicht in Rechnung gesetzt, und die prozentische Ausbeute erscheint gering. Von großer Bedeutung ist die Form der Elektroden und der Flammen. Es müssen möglichst große Flammenflächen benutzt werden, durch die die Luft mit einer optimalen Geschwindigkeit gesaugt wird. Feuchtigkeit wirkt begünstigend; gleichzeitig entsteht allerdings NH₃. Das Auftreten weist, nicht absorbierbarer Dämpfe weist auf das Entstehen noch unbekannter Stickoxyde hin. (Z. f. Elektrochemie 11. 565—80. 1/9. [28/7.] Darmstadt. Chem. Techn. u. Elektrochem. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

S. Valentiner und B. Schmidt, *Über eine neue Methode der Darstellung von Neon, Krypton, Xenon*. Die von den Vff. zur Reindarst. von Neon, Krypton und Xenon ausgearbeitete Methode beruht auf der von DEWAR (Ann. Chim. Phys. [8] 3. 5; C. 1904. II. 637. 972) nachgewiesenen, beträchtlichen, für verschiedene Gase verschieden starken Okklusionsfähigkeit der Holzkohle bei Abkühlung derselben auf tiefe Temperaturen. Der zur Trennung der Gase konstruierte App. enthält ein etwa 100 cem großes, durch Einführen von Hg veränderliches Volumen *v*, das mit einem 5 g Kohle aus Kokosnußschale enthaltenden Reservoir *a*, dem mit Neon zu füllenden Gefäß, mit der das Argon enthaltenden Pipette *c* und mit der Quecksilberpumpe jeweils unter Zwischenschaltung eines Hahns verbunden ist. Nachdem durch kräftiges Erhitzen der Kohle und sorgfältiges Evakuieren alle fremden Gase entfernt sind, wird aus *c* nach *v* eine größere Menge von chemisch aktiven Bestandteilen befreites Argon eingelassen. Öffnet man jetzt auf 10—15 Minuten den Hahn von *v* nach *a*, so wird das Argon selbst von der Kohle absorbiert, während das beigemischte Neon und geringe Spuren Helium zurückbleiben und durch Hg aus *v* und durch wiederholtes Herstellen eines Vakuums in *v* auch aus *a* nach *b* getrieben werden. 2 Elektroden sind so in den App. eingeschmolzen, daß man das Gas in *v* spektralanalytisch untersuchen kann. Um Neon auch vom Helium völlig zu befreien, macht man sich die stärkere Absorptionsfähigkeit der Kohle für Neon als für Helium nutzbar.

Zur Darst. von Krypton und Xenon gingen Vf. von den 3—4 letzten ccm aus 3 l ruhig verdampfender, sehr sauerstoffreicher fl. Luft aus, die krypton- u. xenon-reiches Argon sein mußten. Der App. wurde dadurch verändert, daß ein zweites Kohlereservoir mit Hahnverschluss an das veränderliche Volumen v angesetzt wurde. Nach dem Einlassen des Mischgases in v wurde zuerst in dem einen Kohlereservoir, das auf -120° gebracht worden war, alles Krypton und Xenon und wenig Argon absorbiert, während in dem zweiten Kohlereservoir bei der Temperatur der fl. Luft das Argon okkludiert wurde. Nachdem beide Reservoirs 3 Stunden lang mit v in Verb. gestanden, trat dort ein ziemlich hohes Vakuum auf. Bei der darauffolgenden Erwärmung der ersten Kohle von -120° auf -80° entwickelte sich daraus spektralanalytisch reines Krypton, bei weiterem Erwärmen bis auf $+20^\circ$ wurde ein Krypton-Xenongemisch frei, das auf frischer Kohle im zweiten Reservoir bei der Temperatur der fl. Luft okkludiert wurde, während reines Xenon erst bei noch stärkerem Erhitzen mit der Spiritusflamme nachgewiesen wurde.

Der Trennung von Krypton und Xenon beruht auf der Erkenntnis des engen Zusammenhanges zwischen der Größe der von 1 ccm frisch ausgeglühter Holzkohle bei 0° , bezw. -185° okkludierten Volumina der verschiedenen Gase und ihren normalen Siedepunkten, indem eine Tabelle lehrt, daß die Gase mit höherem Kp. meist viel stärker okkludiert werden als Gase mit niedrigerem Kp. Z. B. werden bei 0° 18 ccm, bei -185° 230 ccm Sauerstoff (Kp. $-182,7^\circ$) absorbiert, dagegen nur 2, bezw. 15 ccm Helium (Kp. unter -265°). (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1905. 816—20. 15/8. [27/7.*] Halle a/S. Physik. Inst. d. Univ.) LEIMBACH.

Theodor Gross, *Zerlegbarkeit des Siliciums*. Vf. diskutiert das Verhalten der elementaren und der zusammengesetzten Isolatoren gegenüber der Elektrizität bei verschiedenen Temperaturen. Erhöhte Temperatur erhöht nur die Beweglichkeit der Ionen. Wenn nun elementare Isolatoren ebenfalls bei höherer Temperatur leiten, so weist das auf chemische Zersetzbarkeit hin. Vf. glaubt, durch Wechselstrom weiter zu kommen als mit Gleichstrom. Er elektrolysiert alkal. Lsgg. von Kaliumsilikat mit Wechselstrom. Nach stundenlangem Durchleiten war weder Zers., noch Gasentw. zu bemerken. Beide Elektroden bestanden aus ganz schwach Cuhaltigem Ag. Nach der Elektrolyse enthielt die Lösung weniger SiO_2 , als eingewogen war (bis 20% Verlust). Der als SiO_2 angesehene Rückstand enthielt „also“ eine neue, nicht weiter zerlegbare Substanz. Nach dem Aufschließen mit NaKCO_3 blieb ein weißer, teilweise selbst in HF unl. Rückstand von rosa Farbe zurück (14% des verschwundenen Si), der in W. und HNO_3 ganz, in HCl fast unl. war, aber mit viel KOH eine in verd. HCl ll. Schmelze gab. KOH gibt in der salzsauren Lsg. einen im Überschuss nicht l. Nd.

Vf. schließt, daß das Si zum Teil zerlegt war. Vf. vermutet C unter den Bestandteilen des Si. Auch wenn man SiO_2 in schmelzendem Alkali löst und mit Wechselstrom behandelt, erhält man eine ähnliche Substanz, ebenso beim Verarbeiten von Feuerstein. (Elektrochem. Ztschr. 12. 48—50. Juni.) W. A. ROTH-Berlin.

F. W. Clarke, *Basische Substitution in den Zeolithen*. Vf. hat Unterss. der natürlichen Silikate namentlich nach der Richtung vorgenommen, wie weit ein Ersatz von Na und Ca in den Zeolithen möglich ist. Diese Verss. sind erfolgreich gewesen, und im folgenden wird über Verb. berichtet, die Vf. gemeinsam mit C. Mc Neil und Steiger dargestellt hat. *Analcim*, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, hat folgende Umwandlungsprodukte gegeben: *Ammoniumanalcim*, $\text{NH}_4\text{AlSi}_3\text{O}_8$; *Silberanalcim*, $\text{AgAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$; *Thalliumanalcim*, $\text{ThAlSi}_3\text{O}_8$; *Strontiumanalcim*, $\text{SrAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$; *Bariumanalcim*, $\text{BaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$. NH_4 -, Ag- und Th-Verb. wurden gewonnen durch Erhitzen von Analcim mit NH_4Cl auf 350° , resp. durch Schm. mit AgNO_3 , ThNO_3 .

Bei Sr und Ba mußte höhere Temperatur angewendet werden, so daß teilweise Zers. eintrat. — Vom *Stilbit*-Calciumaluminiumsilikat sind ein NH_4 -, Th- und Na-Derivat dargestellt worden. — Die entsprechenden Derivate hat der *Chabasit* geliefert, doch zeigte dieser Neigung, Chloride und Nitrate aufzunehmen. Bariumchabasit konnte nicht einheitlich erhalten werden. Ein Teil war flockig, der andere glasig. Es ist wahrscheinlich, daß ein Gemisch mehrerer Reaktionsprodd. vorhanden war. Die Analysen und andere Beobachtungen interpretiert Vf. so, daß er für *Na-Chabasit* die Formel $5\text{Al}_2\text{Na}_3(\text{Si}_3\text{O}_8)_2\text{Cl} \cdot 3\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}$; für *Silberchabasit* $3\text{Al}_2\text{Ag}_3(\text{Si}_3\text{O}_8)_2\text{NO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{Ag}_3(\text{SiO}_4)_2\text{NO}_3$, für *Thalliumchabasit* $3\text{Al}_2\text{Th}_3(\text{Si}_3\text{O}_8)_2\text{NO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{Th}_3(\text{SiO}_4)_2\text{NO}_3$ unter Ausschluss des W. annimmt. — *Thomsonit* gab NH_4 -, Ag- und Na-Salz. Das Cl-haltige Na-Salz ähnelt den vom *Stilbit* und *Chabasit* abgeleiteten Derivaten und ist als Mischung $4\text{Al}_2\text{Na}_3(\text{Si}_3\text{O}_8)_2\text{Cl}$, $10\text{Al}_2\text{Na}_3(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}$, $25\text{Al}_3\text{Na}_6(\text{SiO}_4)_3$. Eins der chlorierten Moleküle entspricht der Formel des Kaolins:

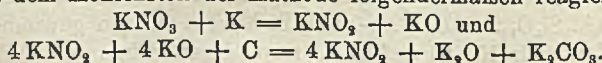
$$\text{Al} \begin{cases} \text{O}-\text{H} \\ \text{SiO}_4 \equiv \text{H}_3 \\ \text{SiO}_4 = \text{Al} \end{cases}, \quad \text{Al} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{SiO}_4 \equiv \text{Na}_3 \\ \text{SiO}_4 = \text{Al} \end{cases}$$
 Möglicherweise lassen sich beide Substanzen von einander ableiten. (Z. f. anorg. Ch. 46. 197—207. 19/8. [29/6.] Washington, U. S. Geological Survey.) MEUSSER.

A. Bogorodski, *Elektrolyse der Nitrate des Kaliums, Natriums und Lithiums in feuerflüssigem Zustande*. Zur Aufklärung der chemischen Prozesse, welche während der Elektrolyse feuerflüssiger Metallsalze stattfinden, hatte Vf. die Nitrate des K, Na und Li bei Temperaturen nahe ihrer Erstarrungstemperatur in U-förmig gebogenen Glasröhren bei verschiedenen Stromspannungen elektrolysiert und sowohl die gasförmigen Zersetzungsprodd. derselben, wie auch den die Anode u. die Kathode umgebenden Teil des Elektrolyts qualitativ und quantitativ analysiert. Als Kathoden wurde dabei Al und Bleistiftgraphit, als Anode Pt verwendet. Qualitativ liefs sich feststellen, daß die Anodengase ausschliesslich aus O und NO_2 bestanden, und daß in den wss. Lsgg. der elektrolysierten Schmelzen neben Nitriten freie Oxyde der betreffenden Metalle vorkamen. Während der Elektrolyse des KNO_3 und NaNO_3 mit Strömen von 5—35 Volt färbten sich diese Schmelzen an der Kathode hellgelb bis orangerot und schieden gelbe Ndd. aus, die sich in der übrigen Fl. auflösten. Vf. vermutet, daß diese gefärbten Ndd. höhere Peroxyde der genannten Metalle darstellten. LiNO_3 -Schmelzen blieben während der Elektrolyse farblos an der Kathode und orangerot gefärbt an der Anode. Bei Strömen von über 6 Volt konnte in diesen Schmelzen die Abscheidung des metallischen Li an der Kathode beobachtet werden.

Quantitative Unterss. der Anodengase ergaben, daß entsprechend der Zersetzungsgleichung $\text{KNO}_3 = \text{K} + \text{NO}_2 + \text{O}$ jedem Grammatom Ag, das vom Strom in dem Voltmeter abgeschieden wurde, annähernd ein Grammatom O und ein Grammmol. NO_2 in den entweichenden Gasen entsprach. Dagegen das Verhältnis des Alkalioxyds zu Alkalinitrit in der Kathodenfl. änderte sich mit dem Material der Kathode. Annähernd betrug es in den Schmelzen einzelner Nitrate:

	bei Graphit	bei Al-Kathode
$\text{K}_2\text{O} : \text{KNO}_2$	= 1 : 2	resp. 1 : 1
$\text{Na}_2\text{O} : \text{NaNO}_2$	= 1 : 1,6	„ 1 : 0,8
$\text{Li}_2\text{O} : \text{LiNO}_2$	= 1 : 1	„ 1 : 1.

Hieraus schließt Vf., daß bei Anwendung von Graphitkathoden während der Elektrolyse des KNO_3 das ausgeschiedene K vom KNO_3 zu KO oxydiert wird, das seinerseits mit dem Kohlenstoff der Kathode folgendermaßen reagiert:



Mit Al-Kathoden findet nur der erste Vorgang statt. Unter denselben Bedingungen scheint Li nur zu Li_2O oxydiert zu werden. Das Na nimmt eine Mittelstellung zwischen den beiden anderen Metallen ein. Wahrscheinlich werden (bei Anwendung von Al-Kathoden) während der Elektrolyse des KNO_3 und NaNO_3 die aus denselben abgeschiedenen Metalle teilweise zu höheren Peroxyden oxydiert, wofür die Entw. von freiem O beim Auflösen dieser Schmelzen in W. spricht. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 703—59. 8/9. Kasan. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

A. Bogorodski, *Über elektrolytische Leitfähigkeit des geschmolzenen KNO_3 , NaNO_3 , ihrer Gemische und Gemische mit anderen Salzen.* Vf. hatte nach dem KOHLRAUSCHSchen Verf. die Leitfähigkeit der genannten Salze in flüssigem Zustande folgendermaßen bestimmt. Die betreffenden Nitrate wurden in zwei Platinschalen, die zugleich als Elektroden dienten, geschmolzen, die Verb. zwischen den Schalen durch eine kreisförmig gebogene Kapillare aus Glas hergestellt u. das Ganze in ein Sandluftbad eingebracht, welches mittels eines Gasbrenners auf annähernd konstanter Temperatur gehalten war. Durch Einstellung der Gasflamme auf eine bestimmte Höhe wurde entweder ein langsames Steigen oder Fallen der Temperatur erzielt und die Leitfähigkeitsmessungen bei diesen steigenden u. fallenden Temperaturen mehrmals wiederholt. Die Kapazität der Heberkapillare bestimmt Vf. sowohl durch Ausmessung ihrer Dimensionen wie auch indirekt, mittels einer KCl-Lsg. von bekannter Konzentration. Folgende Tabelle gibt in reziproken Ohm die spez. Leitfähigkeiten des KNO_3 , NaNO_3 und ihrer Gemische bei verschiedenen Temperaturen wieder:

Spezifische Leitfähigkeiten der KNO_3 - NaNO_3 -Gemische in Ohm^{-1} .

bei Temperaturen:	Gewichts-% NaNO_3						
	0,0	5,61	26,78	45,68	50,61	85,51	100,0
348°	0,639	0,662	0,751	0,830	0,848	1,045	1,122
351°	0,649	0,671	0,760	0,843	0,857	1,048	1,137
354°	0,658	0,680	0,770	0,854	0,866	1,055	1,152
357°	0,667	0,689	0,779	0,865	0,877	1,067	1,166
360°	0,676	0,699	0,787	0,875	0,888	1,088	1,179
363°	0,685	0,709	0,796	0,885	0,901	—	1,192

Die Leitfähigkeiten der beiden reinen Nitrate sind um ca. 12—16% kleiner als die von BOUTY (1889), BRAUN, FOUSSEREAU (1884), GRAETZ (1890) u. POINCARÉ (1890) gefundenen Werte derselben. Worin die Ursache dieses auffallend großen Unterschiedes zu suchen ist — wird nicht erklärt. Die Leitfähigkeiten der Gemische der genannten Nitrate erwiesen sich durchweg kleiner, als die aus ihrem Mischungsverhältnis additiv berechneten.

Außerdem bestimmt Vf. die spez. Leitfähigkeiten der Lsgg. des PbCl_2 , BaCl_2 , Na_2SO_4 und LiCl in flüssigem NaNO_3 , deren Werte in folgenden Tabellen zusammengestellt sind:

Spezifische Leitfähigkeiten der Lösungen in flüssigem NaNO_3 (Ohm^{-1}).

Temperatur:	NaNO_3 100%	LiCl 2,6%	BaCl_2			
			1,17%	1,98%	6,14%	9,12%
350°	1,133	1,141	1,124	1,107	1,073	1,024
355°	1,157	1,160	1,143	1,128	1,093	1,052
360°	1,179	1,180	1,163	—	—	—

Temperatur:	PbCl ₂			Na ₂ SO ₄		
	3,09%	7,01%	8,01%	1,03%	2,86%	4,78%
350°	1,113	(1,083)	1,079	1,122	1,087	1,048
355°	1,132	1,101	1,093	1,142	1,107	1,071
360°	1,152	(1,118)	1,106	1,162	1,129	1,094

Außer durch LiCl wird die spez. Leitfähigkeit des NaNO₃ durch alle anderen Salze erniedrigt, was Vf. auf B. chemischer Verb. mit dem Lösungsmittel zurückführen will. Ferner beobachtete Vf., daß die erkalteten Schmelzen des wasserfreien CuSO₄ mit NaNO₃ eine grünlichblaue Färbung zeigen, und daß das geschmolzene AgCl mit fl. NaNO₃ nicht mischbar ist. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 760 bis 807. mit 8 Tafeln. 8/9. Kasan. Univ.-Lab.)
v. ZAWIDZKI.

Hans Eggeling u. Julius Meyer, *Fluoride des Rubidiums*. Die Vff. stellten das bisher noch nicht beschriebene *Rubidiumfluorid*, RbF, als kristallinischen, in W. sl. Rückstand dar. Es ist in wss. Lsg. nach Gefrierpunktmessungen monomolekular und fast völlig dissociiert. Mit vielen Metallfluoriden bildet es Doppelsalze. — *Rubidiumsiliiciumfluorid*, Rb₂SiF₆, ist ein weißes, in W. unl. Pulver. In HF bildet das PbF das saure HRbF₂, welches sehr hygroskopisch ist. Die wss. Lsg. enthält wahrscheinlich ausschließlic die Ionen Rb' und HF₂'. Es existieren noch saure Salze wie H₂RbF₃ und H₃RbF₄; beide sind sehr stabil. (Z. f. anorg. Ch. 46. 174—76. 19/8. [9/7.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)
MEUSSER.

W. Herz und M. Knoch, *Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen*. III. (Forts. von S. 93.) Löslichkeit von Ca(OH)₂ in Glycerin-W.-Gemengen. Eine 20,44%ige Mischung löst 14,9 Millimole 1/2 Ca(OH)₂ und eine 40,95%ige 40,1 bei 25°. Die Löslichkeit steigt mit wachsendem Glyceringehalt. Während mit den gefundenen Zahlen die BODLÄNDERSCHE Konstante nicht immer konstant wurde, erhielten die Vff. annähernde Konstanz durch Berechnung des Ausdrucks $\frac{(S + A) W}{S + A + W}$, wo S die in 100 ccm Lsg. befindliche Substanzmenge, A die entsprechende Aceton- oder Glycerinmenge und W. die entsprechende Menge W. in Grammen bedeutet. Aus den hiernach berechneten Tabellen geht eine ungefähre Konstanz in Lsgg. von 0%—55% Glycerin hervor. Außerdem zeigt sich immer ein über ein Maximum gehender Gang. Übereinstimmung findet sich zwischen den Zahlen für KCl, N₂Cl, NH₄Cl und C₄H₆O₄ und B(OH)₃ und für J und Ca(OH)₂. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Aceton-W.-Gemengen und auch bei den schon von BODLÄNDER verwerteten Zahlen von A.-W.-Gemengen. Keine Konstanz gab der Ausdruck bei der Lsg. von Ba(OH)₂ in Aceton-W.- und für HgJ₂ in A.-W.-Gemengen. (Z. f. anorg. Ch. 46. 193—96. 19/8. [22/6.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)
MEUSSER.

Charles Lathrop Parsons, *Atomgewicht von Kohlenstoff und Beryllium*. Auf Anregung von CLARKE hat Vf. die Zahlen, welche er bei Best. des At.-Gew. von Be gefunden hat, verwendet, durch simultane Gleichungen die At.-Gew. von Be und C zu berechnen. Bei diesem Verf. machte er sich ganz unabhängig vom At.-Gew. des C. Die Endwerte hängen nur von der Genauigkeit der Best. und dem Verhältnis H:O ab. Er fand mit dem Mittelwert von 7 Analysen des Beryllium-äthylacetons und von 9 Analysen des basischen Acetats für C = 12,007 und für Be = 9,113. (Z. f. anorg. Ch. 46. 215—16. 19/8. [20/6.] Durham. New-Hampshire College.)
MEUSSER.

E. Rutherford, *Umwandlungsprodukte des Radiums*. Vf. hat früher beschrieben, daß sich nach Zers. der Prodd. Radium *A*, *B* u. *C* noch zwei langlebige Stoffe, *D* und *E* bilden, von denen das erste nur β -, das zweite nur α -Strahlen aussendet (Philos. Mag. [6] 636; C. 1904. II. 1633). Diese Angaben bedürfen einer Ergänzung. Die β -Aktivität eines Drahtes, welcher einige Tage lang der Ra-Emanation ausgesetzt wird, nimmt zunächst zu, nach dem bekannten Gesetz $J = J_0(1 - e^{-\lambda t})$, bis zu einem Maximum. Aus den Zahlenwerten folgt, daß die β -Aktivität von einem Körper herrührt, der sich in 6 Tagen zur Hälfte zersetzt und seinerseits aus einem Stoff entsteht, welcher sich strahlenlos in ihn umwandelt. Diesem strahlenlosen Stoffe kommt daher der Name Radium *D* zu, dem β -Strahlen aussendenden dagegen der Name Radium *E*. Dieser setzt sich, wie früher gezeigt, in einen Körper Radium *F* um, der nur α -Strahlen aussendet. Beim Erhitzen auf 1000° verflüchtigt sich Radium *F* und der größte Teil von Radium *D*. Das zurückbleibende Radium *E* scheint sich in 4–5 Tagen zur Hälfte zu zersetzen. Die Zerfallskonstante des Radiums *E* scheint also durch die Temperatur beeinflusst zu werden. Dem strahlenlosen Radium *D* kommt die schon früher schätzungsweise festgestellte Zersetzungsgeschwindigkeit von 40 Jahren auf den halben Wert zu. Radium *F*, das durch Ausfällung auf Wismut von Radium *D* u. *E* getrennt werden kann, zersetzt sich genau nach einem Exponentialgesetz, und zwar zur Hälfte in 143 Tagen. In Übereinstimmung hiermit steht die Kurve, welche das Anwachsen der α -Aktivität von Radium *D* anzeigt. Verss. mit *Radiotellur* ergaben ebenfalls 143 Tage; MEYER u. SCHWEDLER hatten 133 und MARCKWALD 139 Tage gefunden. Diese Übereinstimmung zeigt, daß Radiotellur u. Radium *F* identisch sind. Der Gehalt eines Minerals an Radiotellur muß daher proportional dem Radium- u. Urangehalt sein, und zwar wird berechnet, daß er 0,00032 von dem Gehalt an Ra sein muß. Eine Tonne Mineral, die 50% U enthält, gibt daher 0,14 mg Radium *F*. MARCKWALD hat aus 15 Tonnen Pechblende 3 mg Radiotellur erhalten; diese waren wahrscheinlich nicht ganz rein, da der theoretische Gehalt nur 2,1 mg beträgt. Die Verss. von Frau CURIE zeigen, daß ihr *Polonium* nicht einheitlich ist, sondern neben Radium *F* noch andere Bestandteile enthält.

Eine Unters. von *Radioblei* machte es sehr wahrscheinlich, daß dieses mit Radium *D* identisch ist. Mit dieser Annahme stimmen auch die Ergebnisse von HOFMANN, GONDER u. WÖFLER überein (Ann. der Physik [4] 15. 615; C. 1904. II. 1689). Fünf von den Abkömmlingen des Radiums senden α -Partikel aus. Wenn ein α -Partikel ein *Heliumatom* ist, so müßte schließliche ein Element vom Atomgewicht $225 - 20 = 205$ übrig bleiben. Blei hat das Atomgewicht 206,7. Es ist möglich, daß dieses das Endprod. der Zers. ist, besonders da es in allen radioaktiven Mineralien vorkommt. Eine ähnliche Vermutung hat kürzlich BOLTWOOD (Philos. Mag. [6] 9. 599; C. 1905. I. 1307) ausgesprochen. (Philos. Mag. [6] 10. 290–306. September [1/5.] Montreal. MC GILL-University.) SACKUR.

M. Schtscherbakow, *Untersuchung des Verhaltens des Bleijodids gegen Wasser und Sauerstoff*. Durch elektrochemische Unterss., welche CZEPINSKI (Z. f. anorg. Ch. 19. 208; C. 99. I. 465), HELFENSTEIN (Z. f. anorg. Ch. 23. 279; C. 1900. I. 894), GARRARD (Z. f. anorg. Ch. 25. 293; C. 1900. II. 1253) und AUERBACH (Z. f. anorg. Ch. 28. 1; C. 1901. II. 569) mit dem geschmolzenen PbJ_2 angestellt hatten, wurde festgestellt, daß sich dieses Salz in Bezug auf das FARADAYSche Gesetz wie auch hinsichtlich des Verhältnisses der EMK. der Polarisation zu seiner Bildungswärme etc. ganz abnorm verhält. Zwecks Aufklärung dieser Abnormitäten untersuchte Vf. das Verhalten des PbJ_2 gegen Luft, Wasserdampf und sd. W. und hatte folgendes nachgewiesen: Geschmolzenes PbJ_2 absorbiert aus der Luft den O unter B. eines Oxyjodids, dessen Mengen je nach der Dauer der Verss. bis 30% u. noch

mehr betragen können. In Ggw. von metallischem Blei scheint dieser Oxydationsprozess schneller zu verlaufen. Durch einen Wasserdampfstrahl wird PbJ_2 gemäß der Gleichung: $PbJ_2 + H_2O = PbJOH + HJ$ zersetzt. Ebenso, aber langsamer, wirkt sd. W., so daß durch Umkristallisieren aus sd. W. das Präparat gerade verunreinigt wird. Nur in einem CO_2 -Strom scheint PbJ_2 beständig zu sein und läßt sich darin ohne Zers. sublimieren. Obige Tatsachen deuten darauf hin, daß die von CZEPINSKI u. anderen beobachteten Abnormitäten in dem elektrochemischen Verhalten des geschmolzenen PbJ_2 dadurch verursacht waren, daß dieses Salz wechselnde Mengen von Oxyjodid enthält. Der Jodgehalt des PbJ_2 u. seiner Gemische mit $PbJOH$ läßt sich titrimetrisch mittels $AgNO_3$ nur dann genau bestimmen, wenn diese Verbb. in konz. KOH-Lsg. (25%) aufgelöst sind. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 682—99. 8/9. Kasan. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

A. Bogorodski, *Bemerkung zu der Untersuchung des Verhaltens des Bleijodids gegen Wasser und Sauerstoff.* (Siehe vorstehend. Ref.) Das Auftreten unlöslicher, basischer Verbb. bei hydrolytischen Spaltungen von Salzen betrachtet Vf. als einen Polymerisationsvorgang. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 699—702. 8/9. Kasan. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

G. T. Beilby, *Physikalische Eigenschaften des Goldes.* Gold ist eines der Elemente, welche die Menschheit am allermeisten interessieren. Vf. bespricht daher ausführlich seine physikalischen und chemischen Eigenschaften. Seine Produktion ist in neuerer Zeit durch die Einführung des Cyanidverf. außerordentlich gefördert worden. Physikalisches Interesse bietet das Au besonders wegen seiner optischen Eigenschaften, und ihretwegen ist es auch schon von FARADAY studiert worden. Rubinglas und Rubinlsgg. sind keine wahren Lsgg. Mit dem Ultramikroskop kann man erkennen, daß sie Teilchen von der Größe 4—791 $\mu\mu$ enthalten. Dünne Goldfilms sind ganz durchsichtig, gleichzeitig ist ihr Leitvermögen für Elektrizität völlig verschwunden. Ein solch' dünnes Film verhält sich beim Polieren wie eine Fl. unter dem Einfluss einer Oberflächenspannung. Weit unterhalb des F. tritt Bewegung ein, und es bilden sich kleine Tröpfchen. Die Dicke eines Films wird auf 10—20 Molekeln geschätzt; die kristallinische Struktur verschwindet bei der mechanischen Behandlung. Durch Ätzvers. erkennt man, daß die Oberfläche glasig ist. Beim Erhitzen geht der amorphe Zustand bei einem bestimmten Umwandlungspunkte in den kristallinischen über. Diese Eigenschaft, durch mechanische Bearbeitung in den amorphen, und durch Temperaturerhöhung in den kristallinischen Zustand überzugehen, kommt allen kristallinischen Stoffen zu. Dies wirft Licht auf die zwischen den Molekeln wirkenden Kohäsionskräfte.

Im Cyanidprozess kommen außerordentlich verdünnte Au-Lsgg. vor, nämlich solche, die 1 g im ccm enthalten, also $\frac{1}{200\,000}$ -n. sind. Vf. berechnet daraus den Raum, den das gelöste Au im Verhältnis zum W. einnimmt. Eine Verwertung des Au im Seewasser scheint aussichtslos zu sein. Weitere Betrachtungen über die Ausfällung des Au durch Zn führen zu dem Schluss, daß die osmotische Energie einer Lsg. nicht dem gelösten Stoff, sondern dem Lösungsmittel zu verdanken ist. Die kinetische Theorie des osmotischen Druckes muß daher aufgegeben werden. Die Anziehungskraft der Molekeln des Lösungsmittels auf die des gelösten Stoffes ruft dessen Dissociation hervor, die naturgemäß in verdünnten Lsgg. fortschreiten muß. (Chem-News 92. 85—91. 25/8.; Pharmaceutical Journal [4] 21. 324—27. 2/9. Vortrag vor der chemischen Sektion der British Association, Südafrika.) SACKUR.

Adrien Jaquerod und F.-Louis Perrot, *Schmelzpunkt des Goldes und Ausdehnung einiger Gase bei hohen Temperaturen.* (Forts. von S. 610.) Vff. geben die

Einzelheiten ihrer schon früher zusammengefassten Unterss. wieder. Mit dem Stickstoffthermometer ergab sich als Mittelwert für den F. des Goldes $1067,2^\circ$, desgleichen mit dem Luftthermometer genau $1067,2^\circ$. Mit CO_2 wurde bei einem Anfangsdruck von 240 mm $1066,1^\circ$ und bei einem Anfangsdruck von 172 mm $1066,5^\circ$ gefunden, mit Sauerstoff bei 232 mm $1066,7^\circ$, bei 184 mm $1066,95^\circ$, mit CO $1067,05^\circ$. Wasserstoff und Helium diffundieren oberhalb 1000° ziemlich rasch durch die Wände des Quarzthermometers, sind daher unbrauchbar. He diffundiert zwischen 1050 u. 1100° in 6 Stdn. zu 85% , seine Diffusionsgeschwindigkeit ist proportional seinem Druck und größer als die des H. Mit einem Porzellanthermometer (Kgl. Porzellanmanufaktur Berlin) wurde mit Stickstoff der Wert $1063,15^\circ$ erhalten. Die Differenz von 4° gegen das Quarzthermometer erklärt sich durch eine Veränderung der Gefäßwand aus Porzellan. He diffundiert durch Porzellan bei hohen Temperaturen wie durch Quarz; dasselbe tut Wasserstoff. Die Verss., eine für He undurchlässige Substanz zu finden, werden fortgesetzt. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 20. 128 bis 158. 15/8.) SACKUR.

N. S. Kurnakow u. N. J. Stepanow, *Legierungen des Magnesiums mit Zinn und Blei*. (Vgl. GRUBE, Z. f. anorg. Ch. 44. 117; C. 1905. I. 1000.) Die Vff. beschäftigen sich in der Einleitung mit der Nomenklatur der Verb. zwischen Metallen, welche eine unzweifelhafte Analogie mit den Typen der H_2 -Derivate zeigen. Nennt man diese Hydrogenide, so sollte man jene Metallide nennen, und man erhält so außer den bekannten Telluriden etc. noch Stannide, Plumbide, Merkuride, Kadmide, Kupride. Es wäre wünschenswert, den Gattungsnamen des Metallids nach dem negativen Element zu wählen, also Tricuprostibid und nicht Tricuproantimonid zu sagen. Bei ihren Unterss. nahmen die Vff. das Schmelzdiagramm auf u. verglichen diese Resultate mit mikroskopischen Beobachtungen an Schliffen. Sie maßen die Erstarrungstemperatur einer unter Paraffin geschmolzenen Ag-Legierung mit dem Hg-Thermometer, wuschen eine Probe davon mit Bzn. und analysierten sie. Über 350° wurde eine Decke von KCl und MgCl_2 angewandt. In den Tabellen des Originals wird die Zus. der Legierungen in Atomprozenten, die Temperatur der beginnenden Kristallabscheidung und die der eutektischen Punkte angegeben. In einer Figur sind als Abszissen Atomprocente Mg, als Ordinate die Schmelztemperaturen eingetragen. Danach besteht die der Sn-Legierungen aus den drei Abschnitten A B, B C D u. D E, von denen die beiden äußeren fast gerade Linien darstellen. Eutektische Punkte liegen bei $203,5^\circ$ und 580° mit 8,55 u. 88 Atomprozenten Mg. Der „dystektische Punkt“ C entspricht 795° mit 66,67 Atomprozenten Mg und dem F. der Verb. Mg_2Sn . Diese reagiert mit der Luftfeuchtigkeit, wird allmählich dunkel und zerfällt in ein schwarzes Pulver. Nach Ssuschtschinski besitzt das Kristallaggregat oktaedrische Spaltbarkeit. Der Winkel des Oktaeders beträgt $70^\circ 33'$ — $70^\circ 37'$, seine Härte ist 3,5. D^{20} . 3,591 ist größer, als die der Komponenten.

Die Schmelzkurve der Mg-Pb-Mischungen besteht aus K L, L M N, N E. Auf K L wird Pb abgeschicden, auf N E kristallisiert Mg. Die mittlere atomare F.-Erniedrigung des Pb beim Auflösen in Mg ist $4,4^\circ$, statt der nach VAN T HOFF gefundenen $6,5^\circ$. M ist der F. der Verb. Mg_2Pb und liegt bei 550° . Mg_2Pb reagiert leichter mit der Luftfeuchtigkeit und zerfällt allmählich in ein schwarzes Pulver.

II. Mikrostruktur der Legierungen. In diesem Abschnitte werden die durch 12 Figuren illustrierten Unterss. der Struktur besprochen, welche die Analysen bestätigten. Die Vff. beschreiben ausführlich, mit welchen Schmirgelsorten und sonstigen Vorkehrungen sie die mikroskopischen Schliffe herstellten. (Vergl. hierzu das Original.) (Z. f. anorg. Ch. 46. 177—92. 19/8. [19/6.] Petersburg. Chem. Lab. des Berginst.)

MEUSSER.

Organische Chemie.

Morris Loeb, *Die Kristallisation von Jodnatrium aus Alkoholen*. Jodnatrium ist in absol. Methylalkohol ll. und wird durch Zusatz einer beträchtlichen Menge absol. Äthers aus dieser Lsg. nicht gefällt, während feuchter Ä. sofortige Ausscheidung bewirkt. Beim Abkühlen einer w. Lsg. scheiden sich ziemlich große, plattenförmige Kristalle aus, wird dagegen eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lsg. auf 0° abgekühlt, so entsteht eine glänzendweiße M., sich verfilzender Nadeln. Trotz des sehr verschiedenen Habitus sind beide Arten von Kristallen identisch und der Formel $\text{NaJ} \cdot 3\text{CH}_4\text{O}$ entsprechend zus. Aus Äthylalkohol kristallisiert NaJ schwerer unter B. eines Additionsprod. $\text{NaJ} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. n-Propylalkohol löst ca. $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes NaJ. Beim Verdampfen der Lsg. bei niedrigen Temperaturen werden Kristalle erhalten, die der Formel $5\text{NaJ} \cdot 3\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ entsprechend zus. sind. Die aufgenommene Menge Kristallalkohol scheint sich demnach mit steigendem Molekulargewicht des A. zu verringern.

KJ kristallisiert aus A. ohne Kristallalkohol, was ein sehr charakteristisches Unterscheidungsmittel der beiden Salze zu sein scheint. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1019—20. August.)
ALEXANDER.

D. Mc Intosh, *Die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs: Verbindungen organischer, Sauerstoff enthaltender Substanzen mit Salpeter-, Schwefel- und Chlorsulfosäure*. COHEN u. GATCLIFF (Chem. News 90. 265; C. 1905. I. 231) haben Additionsprodd. von Äthern mit Salpetersäure beschrieben, die bei verhältnismäßig hoher Temperatur aber nur als Öle erhalten wurden. Vf. hat, da die Existenz von Verbb. des vierwertigen Sauerstoffs bei solchen Temperaturen zweifelhaft erschien, einige Verss. zur Darst. von *Additionsprodd. der Salpetersäure mit Äther, Alkohol u. Aceton* ausgeführt. Gleichzeitig wurde versucht, Additionsprodd. der zweibasischen Schwefelsäure und der Chlorsulfosäure zu erhalten.

Wird auf -50° abgekühlte HNO_3 langsam reinem Äther von -80° zugefügt, so entsteht ein weißes, bei -25° schmelzendes *Additionsprod.* Wenig oberhalb des F. beginnt das Prod. sich zu oxydieren. Bei Zimmertemperatur verläuft die Oxydation ziemlich energisch, so daß die von COHEN und GATCLIFF untersuchten Verbb. W. enthalten haben müssen u. nur zufällig eine den angegebenen Formeln entsprechende Zus. gehabt haben können. Das vom Vf. erhaltene Prod. gab keine befriedigenden Analysenzahlen. Es besitzt wahrscheinlich die Zus. $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \cdot 2\text{HNO}_3$, ist aber durch Oxydationsprodd. des Ä. verunreinigt. Bestimmtere Resultate gaben Äthylalkohol und Aceton. Mit Äthylalkohol wurde ein *Additionsprod.* $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{HNO}_3$, weiß, kristallinische Verb., F. -30° , mit Aceton ein *Additionsprodukt* $\text{C}_3\text{H}_7\text{O} \cdot \text{HNO}_3$, F. -18° , erhalten.

Bei den Verss. mit wasserfreier H_2SO_4 wurden keine kristallinischen Verbb., sondern nur sirupöse Fll. erhalten.

Chlorsulfosäure erstarrt bei -80° nicht. Sie wird durch Alkohol unter B. von Äthylschwefelsäure und HCl sofort zers. Mit Äther u. Aceton konnten dagegen kristallinische Additionsprodd. erhalten werden. Das *Additionsprod. mit Äther*, F. -45° , hat die Zus. $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_2 \cdot \text{HClSO}_3$ u. besitzt wahrscheinlich die Konstitution $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} : \text{Cl} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{O}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Das *Additionsprod. mit Aceton*, $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2 \cdot \text{HClSO}_3$, F. -30° , ist wahrscheinlich analog konstituiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1013—16. Aug. [Mai.] Montreal. MC GILL UNIV.)
ALEXANDER.

L. Tschugajew, *Komplexe Verbindungen der α -Dioxime*. Vf. hat beobachtet, daß von allen Oximen nur die α -Dioxime befähigt sind, mit Schwermetallen der

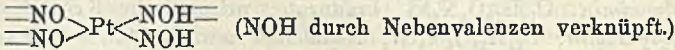
VIII. Gruppe des periodischen Systems, nämlich mit Ni, Co, Fe, Pt, Pd und auch mit Cu sehr beständige Verb. zu geben.

I. Nickelverb. In einer alkoh. Lsg. von Ni-Acetat entsteht mit einer solchen von *Dimethylglyoxim* ein dichter Nd. von scharlachroter Farbe und der Zus. $(\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{NO})_2 \cdot \text{Ni}(\text{NOH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3)_2$. Er ist unl. in W. Lsgg. in A., Ä. u. s. w. sind orangerot. Die Substanz sublimiert von 250° an. Gegen Reagenzien, wie H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Laugen, ist sie sehr beständig. Mit starken SS. geschieht folgende Umsetzung: $\text{Ni} \cdot \text{D} \cdot \text{DH}_2 + 2\text{HX} \rightleftharpoons 2\text{DH}_2 + \text{NiX}_2$ ($\text{DH}_2 = \text{Dimethylglyoxim}$). Die Verb. entsteht in Ggw. freier SS. Mit anderen disubstituierten Derivaten des Glyoxims erhält man ähnliche orange bis braunrot gefärbte Verb., unl. in W., für welche die Bezeichnung Ni-Dioxime (Ni-Glyoxime) vorgeschlagen wrd. — *Nickel-methyläthylglyoximin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4\text{Ni}$, braunrote, prismatische Kristalle. — *Nickel-methylpropylglyoximin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4\text{Ni}$, Nadelchen mit F. 144° . — *Nickelmethylisobutylglyoximin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_4\text{Ni}$, orangerote Nadelchen mit F. 160° . — *Nickeldiphenylglyoximin*, $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4\text{Ni}$, mkr., braunrote, sich über 300° verflüssigende Nadeln. Sie entstehen aus α -Benzildioxim und Ni-Acetat. Da reines β - und γ -Benzildioxim kein Dioximin liefert, so kann man diese Rk. zur Reinheitsprüfung benutzen. Es wird am vorteilhaftesten jedes der Dioxime in etwas Pyridin gel., mit A. verd. u. mit NiCl_2 versetzt. Es scheint Regel zu sein, daß nur die *syn*-Dioxime, nicht aber die *anti*- und *amphi*-Dioxime zur Glyoximinbildung fähig sind. HANTZSCHs Chloramphidioxim gibt keine Verb. — *Nickelditolylglyoximin*, $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_4 \cdot \text{Ni}$. — *Nickel-methylcarbäthoxylglyoximin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_4 \cdot \text{Ni}$, braunviolette Nadeln mit F. $202,5$ bis $203,5^\circ$, sublimieren als rotgefärbter Anflug, werden durch Eg. leicht angegriffen.

II. Platinverbindungen entstehen durch Vermischen einer wss. Lsg. von K_2PtCl_4 und essigsaurer Lsg. von Dioxim, eventuell in Ggw. von essigsauerm Ammonium. Die gebildeten Platodioxime sind beständige, in vacuo unzers. flüchtige Verb., in W. swl. und gegen Reagenzien sehr beständig. In Alkalien lösen sie sich mit gelbbrauner Farbe und werden durch SS. daraus gefällt. Die Verb. vermögen 2 Atome Brom zu addieren. — *Platomethyläthylglyoximin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4\text{Pt}$, lange, dunkelbraune Nadeln, sublimieren im Vakuum als violetter Anflug. — *Platinmethyläthylglyoximinbromid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4\text{PtBr}_2$, hellbrauner, kristallinischer Nd. — *Plato-methyl-n-propylglyoximin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4\text{Pt}$, braune Nadeln mit F. ca. 232° . — *Plato-methylisobutylglyoximin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_4\text{Pt}$, mit F. ca. 220° . — *Platodiphenylglyoximin*, $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4\text{Pt}$, mkr., rotbraune Nadeln. — III. Palladiumverbindungen sind meist gelbe, in luftverdünntem Raume unzers. flüchtige und beständige Stoffe. — *Palladomethyläthylglyoximin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4\text{Pd}$, Nadeln. — *Palladomethyl-n-propylglyoximin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4\text{Pd}$. — *Palladodiphenylglyoximin*, orangefarbene Nadeln mit Dichroismus. — IV. Kupferverbindungen. *Cupridimethylglyoximin*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cu}$, schwarze, prismatische Kristalle, die sich unter 200° schon zers. — V. Eisenverbindungen. Den vorher beschriebenen entsprechende Verb. ließen sich nicht gewinnen, sondern nur kompliziertere mit Basen. *Ferrodipyrindimethyläthylglyoximin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{N}_6\text{Fe}$, braunroter, kristallinischer Nd. mit dichroitischem Glanz. Qualitativ wurde noch die Existenz anderer Verb. nachgewiesen. — VI. Kobaltverbindungen. Kobaltosalze scheinen in wss. A. mit Glyoximinen zu reagieren, wenn sich die Verb. auch nicht isolieren ließen. Dagegen ließen sich dioximartige Verb., Derivate des dreiwertigen Kobalts, die sich den komplexen Kobaltianen anschließen und Basen sind, herstellen. — *Kobaltodiamindimethylglyoximinchlorid*, $[\text{Co} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{D} \cdot \text{DH}_2] \cdot \text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, aus Roseopentaminkobaltchlorid und Dimethylglyoximin oder aus Chlorpentaminkobaltchlorid, $[\text{Co} \cdot 5\text{NH}_3\text{Cl}] \cdot \text{Cl}_2$, gelber, sandiger Nd. Nach Leitfähigkeitsmessungen gehört das Salz anscheinend zu den Tetraminbasen. Es ist ziemlich beständig, wird durch KOH in der Hitze unter Abspaltung von NH_3 zers. Durch eine Reihe von Neutralsalzen erfolgt doppelter Umsatz. Die

freie Base $\left[\text{Co} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{DDH}_2 \end{matrix} \right] \text{OH}$ wurde nur in wss. Lsg. erhalten. — *Nitrat*, $[\text{Co}(\text{2NH}_3)_2 \cdot \text{DDH}_2] \text{NO}_3$, gelbliche Prismen. — *Sulfat*, $[\text{Co}(\text{2NH}_3) \cdot \text{DDH}_2] \text{SO}_4$, mkr. gelbliche Tafeln.

Theoretisches. Aus einem Vergleich der Pt- und Co^{III} -Dioxime mit den Pt- und Co^{III} -Aminbasen ergibt sich die nahe Beziehung zwischen beiden. Sie verhalten sich hinsichtlich B., Leitfähigkeit, kryoskopischen Daten sehr ähnlich. So kann man folgern, daß vom DDH_2 -Komplex z. B. in $\text{Pt} \cdot \text{2NH}_3\text{Cl}$ die 2NO den beiden Cl- u. die 2NOH den beiden NH_3 -Molekülen entsprechen, daß jenen saure, diesen basische Funktion zukommt. Nach WERNER wird man folgende Verb. mit Pt anzunehmen haben:



Für die Dioxime mit Pd, Cu, Ni wird man analoge Konstitution annehmen müssen, z. B. $[\text{PdDDH}_2]$, $[\text{CuDDH}_2]$ und $[\text{NiDDH}_2]$. Dibromid, das der von GERHARD und CLEVE entdeckten Verb. $[\text{Pt} \cdot \text{2NH}_3\text{X}_1]$ analog erscheint, läßt sich entsprechend von sechswertigem Pt ableiten. Wenn man annimmt, daß im Dioxim-molekül nicht bloß die NO-, sondern auch die NOH-Reste mit dem Metallatom in Verbindung stehen, so wird man auch schließen müssen, daß in ihnen cyclische Atomverbindung vorhanden ist, z. B.: $\begin{matrix} \text{R—C=NO} \\ \text{R—C=NO} \end{matrix} \text{Me} \begin{matrix} \text{NOH—C—R} \\ \text{NOH—C—R} \end{matrix}$. Hierauf deutet auch die für Ringbildung charakteristische Beständigkeit. (Z. f. anorg. Ch. 46. 144—69. 19/8. [19/7.] Moskau. Chem. Lab. d. k. techn. Hochsch.) MEUSSER.

Karl Drucker, *Wässrige Lösungen aliphatischer Säuren*. Vf. bestimmt die Leitvermögen, Oberflächenspannungen, spezifische Volumina u. Kompressibilitäten von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, n-Valeriansäure, „Iso“-Valeriansäure und Mono-, Di-, Trichloressigsäure. Die Versuchstemperatur ist meist 25, selten 35°. Bei der Best. des *Leitvermögens* wird die Leitfähigkeit des Wassers ($1,7 \times 10^{-6}$ bei 25°) voll in Abzug gebracht. Dadurch wird die Konstanz der *K*-Werte etwa verdoppelt; die Konstanten fallen um ca. 3% kleiner aus als ohne Abzug (Konzentrationen ca. 0,08—0,003-n.) Die Beweglichkeit des Wasserstoffs wird zu 338 angenommen:

	<i>K</i> .		<i>K</i> .
Propionsäure	$1,45 \times 10^{-6}$	Isovaleriansäure	$1,79 \times 10^{-6}$
Buttersäure	$1,75 \times 10^{-6}$	Capronsäure	$1,47 \times 10^{-6}$
Isobuttersäure	$1,59 \times 10^{-6}$	„Iso“-Capronsäure	$1,57 \times 10^{-6}$
Valeriansäure	$1,56 \times 10^{-6}$	Heptylsäure	$1,46 \times 10^{-6}$

Sobald die Konzentration größer als ca. 0,05-n. ist, nehmen bei einigen SS. die *K*-Werte ab. (Polymerisation, andere Beweglichkeit, andere Dissociationsverhältnisse?) Vf. mißt die *Oberflächenspannungen* bei 25 und 35° nach der Steighöhenmethode. Die Röhre wird mit W. geeicht. (Werte von VOLKMANN: $\gamma_{25} = 73,07$; $\gamma_{35} = 71,73$.) Durch Extrapolation folgt für die reinen Säuren bei 25°: Essigsäure 26,1, Monochloressigsäure 41, Dichloressigsäure 37,2, Trichloressigsäure 36,0. Die *spezifischen Volumina* werden mit einem 10 ccm-Pyknometer ebenfalls bei 25 u. 35° bestimmt. (Genauigkeit 3—9 Einheiten der fünften Decimale; $v_{25}^{\text{H}_2\text{O}} = 1,00294$, $v_{35}^{\text{H}_2\text{O}} = 1,00595$.) Folgende spezifischen Volumina ergeben sich durch eine geringe Extrapolation:

	$v_{25}^{\text{H}_2\text{O}}$	$v_{35}^{\text{H}_2\text{O}}$
Monochloressigsäure	0,7150	0,7210
Dichloressigsäure	0,6442	0,6500
Trichloressigsäure	0,6012	0,6063.

Die *Kompressibilitäten* werden bei verschiedenen Drucken (bis ca. 300 Atmosphären) bestimmt. Der App., der ausführlich beschrieben wird, ähnelt dem von RICHARDS und STULL (Z. f. physik. Ch. 49. 1; C. 1904. II. 635) benutzten. Die gulfseiserne Bombe trägt eine 1,5 mm weite Druckkapillare. Die Mefsflüssigkeit ist Hg, die Druckerhöhung 40–60 Atmosphären, die Genauigkeit ca. 1%. Der Kompressibilitätskoeffizient des Hg bei 25° wird zu 39×10^{-6} , oberhalb 200 Atmosphären zu $3,8 \times 10^{-6}$ angenommen, der von W. wird bei 25° zu $45,7 \times 10^{-6}$ (20–100 Atm.), zu $43,6 \times 10^{-6}$ (110–150 Atm.), zu $42,3 \times 10^{-6}$ (150–200 Atm.) und zu $41,6 \times 10^{-6}$ (200–300 Atm.) gefunden. Vf. leitet für die Kompressibilitätskoeffizienten β für den Fall, daß der Druck p bereits auf der Fl. lastet, Formeln ab von der Art $\beta \times 10^6 = 47,0 (1 - 0,049 p)$ (W.), ebenso für die untersuchten S.-Lsgg. W. und Essigsäure werden auch bei 35° untersucht, $\beta \times 10^6$ (W.) = 46,3 (1–0,06 p). Die Zahlen stimmen mit den Werten von AMAGAT und von RICHARDS u. STULL recht gut überein. Bei 25° extrapoliert Vf. für die Anfangswerte von β bei den Essigsäuren: Essigsäure 98×10^{-6} , Monochloressigsäure $46,5 \times 10^{-6}$, Dichloressigsäure $59,3 \times 10^{-6}$, Trichloressigsäure $59,2 \times 10^{-6}$.

Gemische von W. u. Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure zeigen ein mehr oder weniger deutliches Dichtemaximum wie W.-Eg.-Gemische. Die Oberflächenspannungen hängen von Konzentration der S. und ihrer Stellung in der homologen Reihe stark ab. Die Temperaturkoeffizienten ändern sich ziemlich regelmäÙig. Sie konvergieren gegen die für die reinen Stoffe geltenden Werte. Dichloressigsäure zeigt ein tiefes Minimum, Trichloressigsäure ein Maximum. Die Reihenfolge der Oberflächenspannungen der Essigsäuren wird durch Zusatz von W. geändert.

Bei dem nicht dissociierten A. und allen vier Essigsäuren, selbst der stark dissociierten Trichloressigsäure, findet sich bei Wasserzusatze ein Minimum des Anfangswertes der Kompressibilität. Starke anorganische Elektrolyte gaben im Gegensatz zu den Essigsäuren Erniedrigung der Kompressibilität des W. u. Erhöhung der Oberflächenspannung. Der verschiedene Charakter von organischen und anorganischen Stoffen zeigt sich auch in den Prodd. aus Oberflächenspannung und Anfangskompressibilität (für W. ca. 5, für die Essigsäuren ca. 2).

Vf. versucht, die kritischen GröÙen für die reinen Fettsäuren zu berechnen. Durch die Association werden die Berechnungen kompliziert. Es lassen sich zunächst nach EÖTVÖS die scheinbaren kritischen Temperaturen berechnen u. durch Vergleich mit einer Normalflüssigkeit (CCl₄) die wahren kritischen Drucke. Vf. glaubt, die letzteren Werte bis auf 1–2 Atmosphären genau berechnen zu können; sie nehmen mit steigendem Molekulargewicht der SS. ab (Essigsäure 81,0, Buttersäure ca. 46, Valeriansäure ca. 43 Atm.). Beim Vergleich mit Fluorbenzol stimmt das Gesetz der übereinstimmenden Zustände für Essigsäure recht gut, wenn man die scheinbare kritische Temperatur benutzt. Bei den Chloressigsäuren ist die Übereinstimmung besser als bei Essigsäure selbst, wie zu erwarten war. Bei W. erhält man mit den scheinbaren kritischen Daten bessere Werte als mit den wirklich beobachteten.

Die VAN DER WAALSschen GröÙen a , b , $\frac{a}{v^2}$ sind, mit den scheinbaren kritischen Koeffizienten berechnet, in hohem Grade Temperaturfunktionen. Ihre Reihenfolge ist bei 25 und 35° fast stets dieselbe. Mit wachsendem Chlorgehalt entfernen sich die Werte von a und b immer weiter von denen der Eg.; stets steht das W. am Ende der Reihe. Die (normaleren!) höheren Fettsäuren stehen den normalen hochchlorierten Essigsäurederivaten nahe. Für W. ergibt sich ein Binnendruck von ca. 19000 Atm., für die höchsten Fettsäuren 2000–3000 Atm. (H₂O), würde ca. 2000 Atm. ergeben. Vf. berechnet die Oberflächenspannung für binäre Gemische nach einer Formel von VAN DER WAALS, die sich für nicht associierende Gemische gut bewährt, besser als die Mischungsregel. Für die wss. Fettsäurelsgg.

erhält man bei Ameisensäure eine gute Konstanz, wenn man $W. (H_2O)_3$ schreibt, bei den anderen SS. eine relativ gute. Je näher der zugesetzte Stoff dem $W.$ steht, desto besser die Übereinstimmung. Interessenten seien auf die Diskussionen der eigenen u. fremden Beobachtungen hingewiesen. — Vf. setzt nach VAN DER WAALS das Molekularvolumen mit dem Kompressibilitätskoeffizienten in Beziehung. Für die normalen Stoffe ergeben sich zwischen den so berechneten und den beobachteten Werten Differenzen von 10–20%, für Essigsäure und $W.$ weit größere. Ferner wird die Änderung des Binnendruckes bei dem Lösungsvorgang berechnet. Die maximale Änderung bei Essigsäurelsgg. tritt bei einer anderen Konzentration auf als die maximale $D.$ und die maximale Viskosität. Die Monochloressigsäure erleidet bei niedrigen Konzentrationen eine kleinere Binnendruckänderung als die Essigsäure.

Vf. setzt die Binnendruckänderung in Beziehung mit den Anomalien der Dissociation. Die Volumenkontraktion, die sonst zur Korrektur herangezogen würde, ist der Binnendruckänderung nicht streng proportional, so daß man mit den vom Vf. berechneten Binnendruckänderungen zuverlässigere Formeln erhält. Sei k_0 der Wert von K , der sich bei völliger Gültigkeit des OSTWALD'schen Gesetzes ergeben würde, k der wirklich gefundene Wert, B die Binnendruckänderung, a eine Konstante. Dann setzt Vf. $k = k_0 + aB$. In verd. Lsgg. ist das aus dem Leitvermögen berechnete $k = k_0$, dann ergibt sich für Trichloressigsäure bei 18°

$$k = 0,300 + 0,010 B \text{ (bis zu } v = 70 \text{ gültig).}$$

Mit der Binnendruckszunahme ist also eine Erhöhung der Leitfähigkeit verbunden, zugleich eine Abnahme der Beweglichkeit. Also muß der Dissociationsgrad stärker wachsen als der Druck. Vf. bestimmt das Leitvermögen von 0,06–3-n. Trichloressigsäurelsgg. bei 0° ($A = 46–220$; $A_0 = 239$). Die unkorrigierten K -Werte schwanken zwischen 0,14 u. 0,96; die Werte von α liegen zwischen 0,19 und 0,92. Durch die B -Korrektur werden die Schwankungen weit kleiner und regelmäßiger (K zwischen 0,50 und 2,4, α zwischen 0,79 und 0,89). Für Dichloressigsäure lassen sich die Rechnungen nicht in dem Maße durchführen, doch scheinen die Verhältnisse qualitativ ebenso zu sein wie bei der Trichloressigsäure. Vf. bestimmt die Gefrierpunktserniedrigungen von 0,14–0,57-n. Trichloressigsäurelsgg. Stets werden ein wenig kleinere Depressionen gefunden, als sich aus dem wahren Dissociationsgrad berechnen. Die Anomalien der K -Werte sind weit größer als die der Depressionen. Zum Schluß schließt Vf. seine Formeln und Diskussionen an die von JAHN und NERNST aufgestellten, erweiterten Formeln an und drückt die Binnendruckkorrektur mit den NERNST'schen Konstanten aus. (Z. f. physik. Ch. 52. 641–704. 18/8. Leipzig.)

W. A. ROTH-Berlin.

R. Luther und B. Krsnjavi, *Komplexe Verbindungen der Kohlensäure mit Schwermetallen*. Die Vff. haben gefunden, daß eine Reihe von Schwermetallen komplexe Anionen mit Dicarbonaten bildet. Da beim Zusammenbringen von Metallsalzlsg. mit Dicarbonatlsg. der erst entstandene Nd. sich im Überschufs des Fällungsmittels wieder löst, muß man folgern, daß die Wiederauflösung durch eine sehr geringe elektrolytische Dissociation bedingt ist. Die untersuchten Lsgg. des zweiwertigen Cu , des dreiwertigen Fe und UO_3 , und des weniger bekannten Ferrihydroxyds diffundieren durch Pergamentpapier, sind also nicht kolloidal. Das Metall wanderte immer nach der Anode. Carbonatkomplexe scheinen auch Mg , Cr , Co und Ni zu bilden. Auf Grund von Messungen der elektromotorischen Kraft an Cu -Dicarbonat-Lsgg. besteht der Komplex aus 1 Mol. Cu^{++} und 2 Carbonationen. Die $K.$ ergab sich zu $5 \cdot 10^{-3}$. Es ist wahrscheinlich, daß das Anion einwertig u.

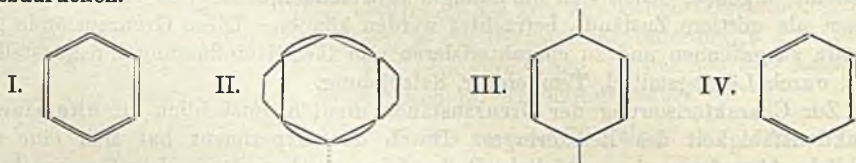
in der blauen Cu-Lsg. in der Hauptmenge undissociiert vorhanden ist. (Z. f. anorg. Ch. 46. 170—73. 19/8. [23/6.] Leipzig. Phys.-chem. Inst.) MEUSSER.

Hugo Kauffmann, *Der moderne Stand der Benzoltheorie*. Übersicht über den Weg, den die Erforschung des Benzolproblems in neuerer Zeit eingeschlagen hat. Statt der Konstitution wird neuerdings der Zustand des Benzolringes in aromatischen Derivaten (vgl. BAEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 1272) zu ermitteln gesucht. Der Zustand ist im Gegensatz zur Konstitution ein hypothesenfreier Begriff; vorausgesetzt ist bei ihm nur, daß der Benzolrest C_6 ein Radikal wie Halogen sei, dessen Eigenschaften nach der Natur der mit ihm verbundenen Stoffe wechseln. Der Zustand ist bestimmt durch den ihm innewohnenden Energiegehalt, d. h. durch die zwischen und an den 6 C-Atomen tätigen Kräfte; er ist in erster Linie abhängig von der Natur und Stellung der 6 mit dem Ring verbundenen Atome oder Gruppen. In jedem Benzolderivat hat der Ring seinen eigenen Zustand. Es muß aber möglich erscheinen, die aromatischen Verbb. nach ihrem chemischen und physikalischen Verhalten so in Reihen anzuordnen, daß sich Grenzzustände, ideale Zustände, ergeben, denen sich die häufiger auftretenden nähern, so daß die gewöhnlichen als mittlere Zustände betrachtet werden können. Diese Grenzzustände gilt es nun zu erkennen und zu charakterisieren und ihre Beeinflussungen festzustellen, z. B. durch Lösungsmittel, Temperatur, Salzbildung.

Zur Charakterisierung der Grenzzustände dient hauptsächlich die chemische Reaktionsfähigkeit des Benzolringes. Durch das Experiment hat sich eine allmähliche Abstufung, eine natürliche Reihenfolge, ergeben, deren einer Grenzzustand, gekennzeichnet durch das Maximum der Reaktionsfähigkeit, von den Anilinen, deren anderer mit dem Minimum der Reaktionsfähigkeit von Nitrokörpern gebildet wird. Zwischenprodd., Tautomerie etc. verschleiern die Beziehung zwischen Reaktionsfähigkeit und Zustand des Benzolringes. — Von physikalischen Eigenschaften können zur Beurteilung des Zustandes herangezogen werden: das Lumineszenzvermögen (Teslaströme, Radiumstrahlen, Fluoreszenz; als Sitz des Lumineszenzvermögens ist der Benzolring nachgewiesen, die Derivate können nach Intensität und Farbe des Leuchtens geordnet werden), die magnetische Drehung der Polarisationssebene des Lichtes (Abweichung von der Regel, daß sich die magnetische Molekularrotation aus den Rotationsäquivalenten der Elemente berechnen läßt; magneto-optische Anomalie). Hier deckt sich die Reihe im wesentlichen mit derjenigen für das Leuchtvermögen und für die Reaktionsfähigkeit; der eine (aromatische) Grenzzustand des Ringes zeichnet sich durch große positive (Dimethyl-p-phenylendiamin, leichte Oxydierbarkeit zu einem p-Chinoid), der andere, dem aliphatischen Zustand ähnliche, durch große negative Werte der Anomalie aus (Nichtoxydierbarkeit zu Chinoiden, nitrierte KW-stoffe). Der aromatische Grenzzustand kann im Bzl. dreimal auftreten (Stellung 1—4, 2—5 oder 3—6); er ist ein Zustand mit einer Richtung, welche angegeben werden muß. Beim aliphatischen Zustand wird keine Richtung bevorzugt. Ist der Grenzzustand zweifellos aromatisch, aber ohne Prädisposition zur Chinonbildung, so ist er Grenzzustand erster aromatischer Art; wird durch ihn Prädisposition zur Chinonbildung verursacht, so ist er Grenzzustand zweiter aromatischer Art.

Diese Anschauungen stellen keine Hypothese oder Theorie vor, sondern nur ein Einteilungsprinzip mit dem Hauptsatz: Der Zustand des Ringes ist eine eindeutige Funktion der 6 Atome oder Substituenten. Der Benzolring muß nicht notwendigerweise eine symmetrische oder sonst irgend eine besondere Verteilung der Valenzen aufweisen. Stellt man einen Stoff mit gegebenen Substituenten von gegebener Stellung her, so stellt sich im Ring der dazu gehörige eindeutig bestimmte und daher einzig mögliche Zustand von selbst her. Die Abstufung in der

Verschiedenheit des Verhaltens des Ringes der einzelnen Verb. müßte sich auch in der Strukturformel ausdrücken lassen. Das gelingt mittels *Thieles Theorie der Partialvalenzen*, welche Teilbarkeit der Valenzen voraussetzt und so Kontinuität der Konstitution ermöglicht. Die Doppelbindungen sind mehr oder weniger inaktiv, sie beanspruchen nicht zwei ganze Valenzen, die Inanspruchnahme wechselt von Fall zu Fall. Der Ausgleich der Valenzen ist abhängig von den Substituenten. Die *THIELESche Benzolformel* läßt Variationen in der Verteilung der Kräfte voraussehen, ist also im Stande, Zustandsänderungen auszudrücken. Den Grenzzuständen entsprechen extreme Verteilungen der Valenzen. Der Grenzzustand aliphatischer Art mit dem Minimum an Reaktionsfähigkeit und freien Valenzen wird durch Formel I. dargestellt. Die Valenz ist hier nicht mehr als gerichtete Kraft betrachtet, sondern als Zahl der Kraftlinien. Der Grenzzustand zweiter aromatischer Art ist durch Formel II. und der ideale Grenzzustand durch Formel III. dargestellt, welche mit der *DEWARSchen Formel* identisch ist. Beim Grenzzustand erster aromatischer Art erlangen eine oder mehrere Doppelbindungen Aktivität; er ist im Grenzfall durch die *KEKULÉSche Formel* (IV.) auszudrücken.



In physikalisch-chemischer Beziehung ergab sich, daß beim Zustandekommen der Farbe bei Benzolderivaten der Grenzzustand erster aromatischer Art bevorzugt sei, und daß die Aufgabe von Chromophor und Auxochrom vielfach nur darin besteht, diesen Zustand zu begünstigen. Die Fluoreszenz knüpft sich an die Ggw. von parallelen Doppelbindungen, ihre Farbe wird durch den Zustand des Benzolringes bestimmt. (Chem. Ztschr. 4. 289—90. 1/7. 313—15. 15/7. Stuttgart.) BLOCH.

Julius Stieglitz u. Edith E. Barnard, *Über Chloroniumsalze*. BAEYER hat vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 569; C. 1905. I. 821) stark gefärbte *Salze des Trichlor- und Trijodtriphenylcarbinols* beschrieben und hat aus der Tatsache, daß diese Salze mit Silberacetat in Eg.-H₂SO₄-Lsg. keine Spur von Halogensilber geben, den Schluss gezogen, daß ihnen nicht die chinoide Formel (Hlg·C₆H₄)₃·C=C₆H₄=(Hlg·)OSO₃H zukommen könne, daß sie vielmehr Carboniumverb. von der Formel (Hlg·C₆H₄)₃C—OSO₃H seien.

Vff. weisen darauf hin, daß die Theorie der chinoiden Natur solcher Salze aufrecht erhalten werden könne, wenn angenommen wird, daß die von BAEYER dargestellten Salze die ersten Repräsentanten der schon lange gesuchten Klasse der *Chloroniumsalze* darstellen. Vff. schlagen dementsprechend für die betreffende Verb. die Strukturformel (ClC₆H₄)₃C=C₆H₄=Cl—OSO₃H vor. Positives Chlor in solcher Bindung würde mit Silberacetat nicht leicht Chlorsilber geben. Analoge Jodoniumverb. sind seit langem bekannt.

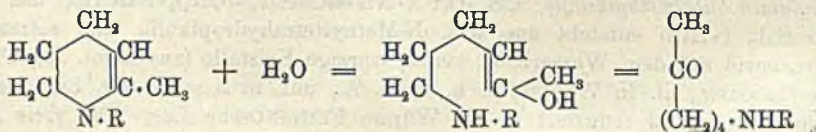
Zur Stütze ihrer Annahme führen Vff. folgendes an: 1. Die von BAEYER entdeckten freien Imidbasen (NH₂C₆H₄)₃C=C₆H₄=NR besitzen zweifellos chinoide Struktur und sind intensiv gefärbt. 2. Wie BAEYER wiederholt ausgeführt hat, ist die B. von Farbe an die Ggw. von Benzolkernen im Molekül, d. h. an das Vermögen, chinoide Kerne zu bilden, geknüpft. 3. Nach der Carboniumtheorie muß es zwei verschiedene Carbinole (RC₆H₄)₃C·OH=(RCH₃O,NH₂,Cl,J) geben von genau derselben Zus. und Struktur, von denen das eine ein wirklicher A. ist, der auch nicht in geringstem Grade ionisierbar ist, während das andere Carbinol eine aus-

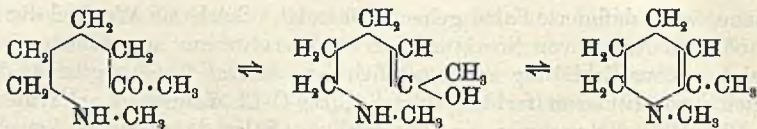
gesprochene, wohl definierte Salze gebende Base ist. Solch' ein Wechsel der Eigenschaften ohne Änderung von Struktur oder Valenz sollte nur angenommen werden, wenn keine andere Erklärung mehr möglich ist. 4. Das Gleiche gilt für die Annahme gleich konstituierter farbloser Salze (C_6H_5)₃C·Cl u. intensiv gefärbter Salze (C_6H_5)₃C·Cl, SnCl₄. Vff. nehmen an, daß auch die Salze der letzteren Art chinoide

Chloroniumsalze, $(C_6H_5)_3C=C_6H_4-(H)Cl^+(\bar{Cl})SnCl_3$, sind, also ihre Existenz nicht den sauren, sondern den basischen Eigenschaften des Chlors verdanken. 5. Triphenylmethylchlorid gibt besonders mit sauren Lösungsmitteln (SO₂) leitende, gefärbte Lsgg. Diese Tatsache, die bisher als Beweis dafür angesehen wurde, daß Triphenylmethylchlorid ein Salz einer Carboniumbase ist, kann mit gleichem Rechte für die Annahme herangezogen werden, daß in Triphenylmethylchlorid eine Chloroniumbase in ihrer chinoiden Form vorliegt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1016 bis 1019. Aug. [6/6.] Univ. of Chicago. Kent Chemical Lab.) ALEXANDER.

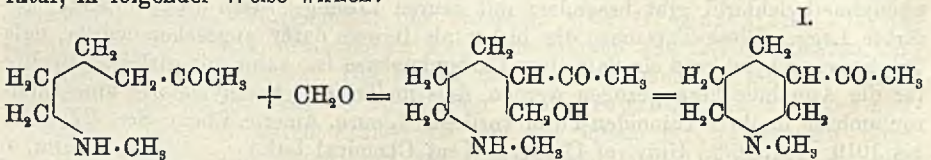
Gustav Heller und Heinrich L. Meyer, *Über Fluorescein und die Nichtexistenz des β-Dinitro-p-brombenzols*. Zur Darst. von dem Eosin isomeren Fluoresceinderivaten wurde versucht, das β-Dinitro-p-dibrombenzol, $C_6H_3Br^1NO_2^2Br^4NO_2^6$, nach AUSTEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 9. 621. 918) zu erhalten. Diese Verb. war aber nicht darstellbar, ebensowenig das entsprechende Diaminoderivat durch Reduktion mit SnCl₂ und HCl in Eg. Hierbei entsteht γ- und etwas α-Diamin und geringe Mengen einer in Lg. ziemlich ll. Substanz von der Zus. $C_6H_3NBr_2$, die hauptsächlich aus feinen Nadeln vom F. 57° besteht (wahrscheinlich m-Dibromanilin, F. 56,5°). Das β-Dinitro-p-dibrombenzol ist also aus der Literatur zu streichen. (J. f. pr. Chem. [N. F.] 72. 197—200. 3/8. Leipzig. Univ.-Lab. für angew. Chemie.) BLOCH.

A. Lipp und E. Widmann, *Über die Einwirkung des Formaldehyds auf N-Methyl-Δ²-tetrahydropikolin*. II. Mitteilung. *N-Methyl-β-acetopiperidin (N-Methyl-β-piperylmethylketon)*. (Forts. von S. 555; vgl. auch LIPP, LIEBIGS Ann. 289. 198; 294. 135; LADENBURG, LIEBIGS Ann. 301. 117; 304. 54; TOLLENS, LIEBIGS Ann. 276. 69; 289. 46; C. 96. I. 369; 97. I. 386; 98. II. 715; 99. I. 359; 96. I. 196.) Bei Einw. von wss. Formaldehyd auf N-Methyltetrahydropikolin wirkt letzteres nicht als solches, sondern als das in verd. wss. Lsg. enthaltene Aufspaltungsprod. Tetrahydropikolin und seine am N alkylierten Homologen verhalten sich nämlich dem N-Phenyltetrahydropikolin analog; sie gehen in wss. Lsg. in ein aliphatisches, offenes Keton über, das im Falle des Tetrahydropinakolins selbst zwar nicht zu fassen war, das aber, wie bei der Phenylverb. bei der Salzbildung, hier beim Abscheiden mit KOH unter Wasserabspaltung und Ringschluss wieder in Tetrahydropikolin übergeht. Auch das N-Methyltetrahydropikolin ist in verd. wss. Lsg. als Keton enthalten, das beim Entwässern mittels festen KOH und bei Salzbildung wieder in das Pyridinderivat zurückverwandelt wird. Damit steht die Tatsache im Einklang, daß das N-Methyltetrahydropikolin beim Zusammenbringen mit W. sich nur allmählich auflöst, obwohl es in großer Menge darin l. ist. Hier wurden aber auch Benzoylverb. Oxim, Semicarbazon des resultierenden N-Methylaminobutylmethylketons gefaßt. Dieses eigentümliche Verhalten der *Tetrahydropyridine* darf wohl der darin enthaltenen Doppelbindung ·N·C=C· zugeschrieben werden, welche folgende Umlagerung ermöglicht:

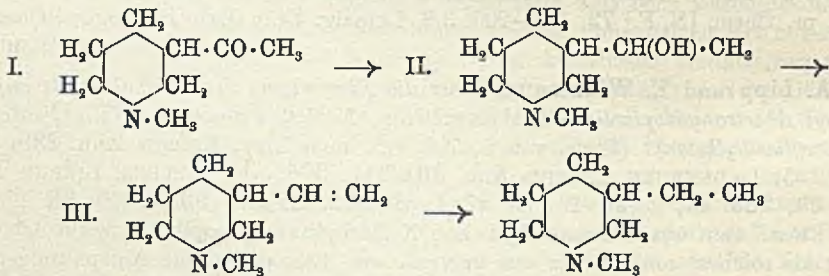




Ist nun N-Methyltetrahydropikolin in Lsg. als Methylaminobutylmethylketon enthalten, so kann Formaldehyd mit Leichtigkeit, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in folgender Weise wirken:



Der entstehende Körper ist also nicht ein Tetrahydropyridin-, sondern ein Piperidinderivat mit einem Substituenten in der β -Stellung, *N-Methyl- β -aceto-piperidin* (I.). Das erklärt auch, warum diese Verb. die für Tetrahydropikoline festgestellte Reduktionsfähigkeit mit Sn und HCl nicht aufweist, erklärt das eigentümliche Verhalten gegen Na und A., die Wasserabspaltung aus der dabei entstandenen Base, welche nicht der α - oder α,β -Reihe angehört, sondern N-Methyl- β -piperylmethylalkin, also ein sekundärer basischer A. ist (II.), sowie die Überführbarkeit der bei letzterem Vorgang erhaltenen Verb. *N-Methyl- β -vinylpiperidin* (III.) in *N-Methyl- β -äthylpiperidin*.



Experimenteller Teil. *Benzoyl-N-methylaminobutylmethylketon*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; aus wss. N-Methyltetrahydropikolin nach SCHOTTEN-BAUMANN; farbloses, dickes Öl, wird bei -12° nicht fest; wl. in k. W. mit alkal. Rk., ll. in A. und Ä.; zers. sich mit rauchender HCl erst bei $140-150^\circ$, und zwar in Benzoesäure und *N-Methyltetrahydropikolin*. Die Benzoylverb. verbindet sich mit Phenylhydrazin; ihr *Oxim*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:NOH}) \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$, bildet ein gelbes Öl, das sl. in A. und Ä. ist, unl. in W., ll. in KOH; wird durch CO_2 aus dieser Lsg. wieder ölig ausgeschieden; reduziert FEHLINGSche Lsg. auch beim Kochen nicht. — *Oxim des N-Methylaminobutylmethylketons*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:NOH}) \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$; aus der wss. Lsg. des N-Methyltetrahydropikolins und $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HC}$ auf dem Wasserbade entsteht das *salzsaure Oxim*, Kristalle, daraus mit Na_2CO_3 das *freie Oxim*, rhombische, hygroskopische Täfelchen (aus Ä.), F. $80-81^\circ$, ll. in W. zu einer alkal. reagierenden Fl., wl. in A., zwl. in k. Ä. — *Semicarbazon des N-Methylaminobutylmethylketons*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{NHCH}_3$; das *salzsaure Salz* ($\cdot \text{HCl}$) entsteht aus wss. N-Methyltetrahydropikolin und *salzsaurem Semicarbazid* auf dem Wasserbad; weiße, warzige Kristalle (aus absol. A.), F. 162° unter Gasentw., ll. in W., wl. in h. absol. A., unl. in Ä.; die wss. Lsg. reagiert schwach sauer und reduziert in der Wärme FEHLINGSche Lsg. Das *freie Semi-*

carbazon bildet Nadeln (aus absol. A.), ll. in W. zu einer alkal. reagierenden Fl., aus welcher bei etwas erhöhter Temperatur NH_3 entweicht.

N-Methyl- β -acetopiperidin, *N-Methyl- β -piperylmethylketon* (I.), gibt mit Natriumamalgam *N-Methyl- β -piperylmethylalkin*. — *Oxim*, $\text{C}_8\text{H}_9 \cdot \text{C}(\text{NOH})(\text{CH}_3) \cdot \text{NCH}_3$, Prismen (aus Ä.), F. 117—120°, ll. in w. W. mit stark alkal. Rk., ll. in absol. A., wl. in Ä., l. in KOH; wird aus dieser Lsg. durch CO_2 wieder abgeschieden. — *Phenylhydrazon*, ölig; *salzsaures Phenylhydrazon*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3) \cdot \text{NCH}_3 \cdot \text{HCl}$; glänzende, körnige Kristalle (aus absol. A.), F. 201—202° unter B. einer braunen Fl., unl. in Ä., zll. in w. absol. A., ll. in W., reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht. — *Semicarbazon*, $\text{C}_8\text{H}_9 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)(\text{CH}_3) \cdot \text{NCH}_3$; glänzende Blättchen (aus absol. A.), F. 175°, sll. in k. W. zu einer stark alkal. reagierenden Fl., ll. in absol. A., wl. in Ä. Das *salzsaure Semicarbazon* (+ HCl) bildet wasserhelle, sechsseitige, glänzende Prismen oder Täfelchen (aus absol. A. oder w. W.); es enthält 3 Mol. Kristallwasser, die es über H_2SO_4 und beim nachherigen Erhitzen auf 100 bis 110° verliert; F. der wasserhaltigen Verb. 184°, F. der wasserfreien Verb. 200 bis 202° unter Gasentw.; die wasserfreie Verb. nimmt an der Luft 3 Mol. W. auf; ll. in W. zu einer neutral reagierenden Fl., unl. in Ä., l. in h. absol. A.; reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht. — *N-Methyl- β -piperylmethylalkin* (II.) ist die früher als *N-Methylpiperkolylalkin* bezeichnete Verb.; sie gibt mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und H_2SO_4 *N-Methyl- β -acetopiperidin*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2471—82. 22/7. [26/6.] München. Gasanalyt. Lab. d. techn. Hochschule.) BLOCH.

Ernst Schmidt, I. *Über die mydriatisch wirkenden Alkaloide der Samen von Datura alba*. Vf. hat 2 Spielarten von *Datura fastuosa*, nach DRAGENDORFF („Die Heilpflanzen“) und anderen identisch mit *Datura alba* NEES, auf ihre mydriatisch wirkenden Alkaloide untersucht. Die grob gepulverten, sehr fettreichen Samen wurden mit A. bei 30—40° extrahiert, der A. bei mäßiger Wärme verdampft, die Rückstände mit W. verd. u. zur Entfernung des Fettes mit PAe. geschüttelt, dem PAe. wieder mit HCl-haltigem W. die mitgelösten Alkaloide entzogen, die Rückstände dann aber mit NaHCO_3 alkal. gemacht, zum Schluß noch mit konz. Pottaschelsg. versetzt und jeweils mit Ä.-Chlf. extrahiert. Dem Ä.-Chlf. wurden durch HCl-haltiges W. die Alkaloide entzogen und die salzsaure Lsg. direkt zur Fällung mit Goldchlorid verwendet.

A. *Samen von Datura fastuosa, flor. coerul. plen.* (230 g). Zuerst ausgefällt wurden 1,05 g *Skopolamingoldchlorid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$, $\text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$. F. 207—209° unter Aufschäumen, entsprechend 0,216% Skopolamin. Aus den Mutterlaugen wurde durch Eindampfen und freiwilliges Verdunstenlassen eine Abscheidung von wenig glänzenden, zu kleinen Rosetten gruppierten, feinen Kristallfittern u. danach von rotgelben, durchscheinenden Öltröpfchen erhalten. Die Rosetten gingen beim Umkristallisieren aus h. HCl-haltigem W. in Blättchen vom F. 161—162° über und waren *Hyoscyamingoldchlorid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3$, $\text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$, 0,170 g entsprechend 0,034% Hyoscyamin; aus dem Öl wurden neben kleinen Mengen Hyoscyaminchlorid vereinzelte mattgelbe, knöpfchenartige, bei 136—138° schm. Gebilde von *Atropingoldchlorid* isoliert.

B. *Samen von Datura fastuosa, flor. alb. plen.* (220 g). 0,91 g *Skopolamingoldchlorid*, F. 206—209°, entsprechend 0,20 g Skopolamin, 0,11 g *Hyoscyamingoldchlorid*, F. 160—162°, entsprechend 0,023% Hyoscyamin, sehr wenig *Atropingoldchlorid*, F. 134—136°. (Apoth.-Ztg. 20. 669. 23/8. Marburg. Pharmazeut.-chem. Inst. d. Univ.) LEIMBACH.

Ernst Schmidt, II. *Über das Skopolin*. Wird Skopolin mit Chromsäure und H_2SO_4 unter Bedingungen oxydiert, unter denen nach G. MEHLING aus Tropin die

Tropinsäure entsteht, so verbleibt ein großer Teil des Alkaloids unverändert, während ein anderer Teil bisweilen in Skopoligenin übergeht, meist jedoch vollständig unter Entw. von CO_2 , sowie B. von Methylamin u. vielleicht anderen einfacheren Verbb. zerfällt.

Unter den Oxydationsprodd. des Skopolins befindet sich auch eine *sauerstofffreie Base mit 6 C-Atomen*. Eine Form ihres Golddoppelsalzes, nach der Oxydation kleiner Mengen (5 g) Skopolin erhalten, schm. bei $220-222^\circ$ und bildet feine, mattgelbe, häufig eigentümlich gekrümmte Nadeln. Die zweite Form, nach Zerlegen der ersteren mit H_2S und direkt nach der Oxydation größerer Mengen (20 g) Skopolin erhalten, in durchscheinenden, schwach glänzenden, sternförmig oder federartig gruppierten Nadeln mit 44,97% Au, 32,77% Cl, 16,51% C, 2,01% H, schm. bei $248-250^\circ$ u. bildet ein Pt-Doppelsalz in glänzenden, meist quadratisch erscheinenden Blättchen, F. $209-211^\circ$. In Form und in F. stimmen das Au- und das Pt-Doppelsalz mit den entsprechenden Verbb. des Pyridinmethylchlorids überein.

Aus seinen Verss. schließt Vf., daß sich die Hydroxylgruppe und das zweite, äther-, bezw. morphinartig gebundene Sauerstoffatom nicht im Pyridinkern des Skopolins befindet. (Apoth.-Ztg. 20. 669—70. 23/8. Marburg. Pharmazeut.-chem. Inst. der Univ.)
LEIMBACH.

P. N. Raikow, *Über den Zustand des Schwefels in den Eiweißkörpern*. Bisher nahm man an, daß oxydierter, mit Sauerstoff verbundener Schwefel im Eiweiß fehlt (COHNHEIM, „Chemie der Eiweißkörper“, S. 76). Läßt man jedoch rohe, ungebleichte Wolle in einer gut verschlossenen Flasche mit sirupförmiger *Phosphorsäure* (D. 1,7) bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so tritt ein immer intensiver werdender Geruch nach SO_2 auf, während die Wolle selbst immer faseriger von Struktur, schleimiger an Konsistenz u. dunkler an Farbe wird, bis aus dem Ganzen eine dunkelbraune, dickliche, homogene Fl. geworden ist. — Auf gleiche Art, wenn auch langsamer, wirkt sirupförmige *Phosphorsäure* auf *menschliche Haare* unter B. von SO_2 ; in beiden Fällen entstehen unter diesen Bedingungen weder NH_3 , noch H_2S . Dadurch ist festgestellt, daß, entgegen der bisherigen Annahme, ein Teil des Schwefels in den Eiweißkörpern, speziell im Keratin, direkt in Verbindung mit dem Sauerstoff steht, so daß man mit Recht von oxydiertem und nicht oxydiertem Schwefel im Eiweiß reden kann.

Um zur Kenntnis der SO_2 -liefernden Gruppe im *Keratin* zu gelangen, studierte Vf. verschiedene Körper auf ihr *Verhalten zu Phosphorsäure*: *Schwefelsäure* löst sich in Phosphorsäure bei gewöhnlicher Temperatur; das Gemisch liefert bei 350° etwas SO_2 . — *Methylschwefelsaures Kalium*, $\text{KOSO}_2 \cdot \text{OCH}_3$, löst sich in Phosphorsäure bei gewöhnlicher Temperatur, bildet bei 300° kein SO_2 . — *Sulfanilsäure*, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$, löst sich in Phosphorsäure erst bei 150° , bei höherer Temperatur wird das Gemisch dunkel und liefert gegen 300° SO_2 . — *Thiosalicylsäure*, $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, löst sich in Phosphorsäure bei gewöhnlicher Temperatur und entwickelt damit bei 200° SO_2 . — *Dithiosalicylsäure*, $(\text{SO}_3\text{H})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, löst sich weder in k., noch in w. Phosphorsäure; das Gemisch gibt bei 210° SO_2 . — Danach kann die SO_2 -entwickelnde Gruppe des Keratins nicht sulfosäure- oder sulfatähnlich sein; wahrscheinlich ist ein Teil des S darin sulfittartig gebunden, oder ein Teil des S geht zeitlich in eine solche Form über u. liefert durch Phosphorsäure unmittelbar freies SO_2 . (Chem.-Ztg. 29. 900—1. 30/8. Sofia. Chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.

Physiologische Chemie.

Ph. Schneider, *Die Pflanzenanalyse als Hilfsmittel zur Bestimmung des Nährstoffbedürfnisses unter besonderer Berücksichtigung des Hopfens*. Vf. zählt die Verff. auf, die

vorgeschlagen wurden u. teilweise noch jetzt zur Anwendung kommen, um einerseits den absoluten assimilierbaren Nährstoffgehalt des Bodens festzustellen, andererseits die im Minimum vorhandenen Pflanzenbestandteile im Boden zu ermitteln. Es sind dies im wesentlichen die Vegetationsvers., die chemische Bodenanalyse, die Analyse der Pflanzen und der Pflanzenwurzeln. Die Verss. REMYS gehen auf die Ermittlung des Düngungsbedürfnisses für Hopfen hinaus. Bisher fehlten für die Beurteilung des P_2O_5 -Bedürfnisses zuverlässige Verff. Es zeigte sich nun, daß die Analyse alternder Blätter für diesen Zweck geeignet sei, indem bei steigendem P_2O_5 -Hunger der Gehalt an P_2O_5 sich einem bestimmten Minimalgehalte nähert, der bei den unteren Blättern zur Zeit des Anfluges bei etwa 0,5% liegt. Die bisher gewonnenen Ergebnisse werden durch Verss. des Vf. erweitert. Danach scheint es, daß die Entleerung der Blätter an P_2O_5 bis zu einem Punkte fortschreitet (etwa 0,4%), und daß der Überschufs daran verschieden schnell herausgeht. Zur Zeit der ersten Ernte der Versuchshopfen zeigten die unteren Blätter dieses optimale Entwicklungsstadium, während bei der zweiten Ernte die oberen Blätter das für die Erkennung des P_2O_5 -Bedürfnisses günstigste Stadium aufwiesen. Es erscheint deshalb wichtig, für die Pflanzenanalyse zum Zwecke der Ermittlung des Düngedürfnisses für P_2O_5 das Vegetationsstadium ausfindig zu machen, bei dem die Entleerungsorgane (Blätter) den für diesen Zweck optimalen Entwicklungspunkt erreicht haben. Dahin zielende Unterss., auch bei Obstbäumen, sind durch REMY eingeleitet.

Der N-Gehalt der Hopfenpflanze folgt im großen und ganzen mit derselben Gesetzmäßigkeit wie der P_2O_5 -Gehalt, d. h. im vorliegenden Falle ist der relative N-Mangel, bezw. Überschufs im Boden gleichfalls am deutlichsten aus der Zus. der Hopfenblätter zu erkennen. Anders hingegen verhält sich das Kali, die Magnesia und der Kalk. Gesetzmäßigkeiten für diese Bestandteile waren aus den Analysenresultaten nicht zu folgern. (Wehsehr. f. Brauerei 22. 456—58. 19/8. Rohstoffabtlg. d. Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei Berlin.)

PROSKAUER.

Kassowitz, *Die Kohlensäureassimilation vom Standpunkte des Metabolismus*. Vf. versteht unter Metabolismus die Verwendung von Nahrungsstoffen — mögen sie in den Organismus von außen eingeführt werden oder schon in ihm als Reserve vorhanden sein — zum Aufbau von Protoplasma und auf der anderen Seite den Zerfall von Protoplasma unter Abgabe von Spaltungsprodd., die entweder als nicht mehr verwendbare Auswurfstoffe nach außen befördert oder als formbildende (metaplasmatische) Elemente und als Reservestoffe abgelagert werden. Diesem metabolischen Stoffwechsel steht der katabolische gegenüber, welcher nach vielverbreiteter Annahme darin bestehen soll, daß nährende Stoffe unter einem unbekanntem und undefinierbaren Einflusse des Protoplasmas, ohne zu dessen Aufbau verwendet zu werden, entweder direkt in Auswurfstoffe verwandelt werden oder andere absteigende und aufsteigende Veränderungen erfahren. Es existiert kein einziger strikter Beweis dafür, daß diese theoretisch deduzierten katabolischen Spaltungen und Synthesen auch wirklich vor sich gehen, wogegen der metabolische Stoffwechsel nicht im mindesten hypothetisch ist. Bedeutsam erscheint aber der Unterschied zwischen der metabolischen und katabolischen Vorstellung der Stoffwechselfprozesse in der Beziehung, daß man sich über den Mechanismus der metabolischen Prozesse ganz bestimmte konkrete Vorstellungen machen kann, während die die katabolischen Umwandlungen herbeiführenden Kräfte noch dunkel sind.

Vf. hat in seinem Werke (Allgemeine Biologie Bd. I. 193) gezeigt, daß man die wichtigsten Lebenserscheinungen der Tiere und Pflanzen auf B. und Zerfall der lebenden Substanz zurückzuführen vermag. Im vorliegenden Vortrag legt Vf. dar, daß diese Möglichkeit auch für die *Assimilation der Pflanze* und ganz speziell

für diejenige der CO_2 besteht. Nach allem muß man annehmen, daß nach metabolischen Prinzipien die C-Atome der CO_2 zusammen mit dem H des W. und dem N-, S-, P- und anderen Atomen, die die Pflanzen ihren mineralischen Nahrungstoffen entnehmen, zum Aufbau der chemischen Einheiten des Protoplasmas verwendet, und daß alle nicht protoplasmatischen Bestandteile der Pflanze, die C enthalten, also Stärke, Zellulose, fette Öle, Asparagin, Eiweißstoffe, Enzyme etc., Abspaltungsprodd. des mit Hilfe der CO_2 gebildeten Protoplasmas sind. Die metabolische Vorstellung bietet für das Verständnis der Lebensprozesse mehr Vorteile als die katabolische. Vf. stellt die von ihm skizzierte metabolische Auffassung der CO_2 -Assimilation und der Stärkebildung den verschiedenen katabolischen Hypothesen entgegen und erörtert eine ganze Reihe von Bedenken und Schwierigkeiten, die sich bei letzteren ergeben, und die in 8 Sätzen zusammengestellt sind. (Naturw. Rundsch. 20. 417—20. 17/8. 1905. [14/6.* 1904.] Wien. Internat. bot. Kongr. Wien.)

PROSKAUER.

P. G. Charpentier, *Sterigmatocystis nigra und Oxalsäure*. Die von DUCLAUX beobachtete B. von Oxalsäure durch *Sterigmatocystis nigra* (*Aspergillus niger* RAULIN) ist von anderen Autoren in Zweifel gestellt worden. Vf. hat daher hierauf bezügliche Unterss. angestellt und gefunden, daß von den Kulturen des Pilzes unter gewissen Bedingungen tatsächlich Oxalsäure ausgeschieden wird, aber erst dann, wenn die B. von Sporen bereits eingetreten ist. Die Sporulation wirkt indessen nur indirekt auf die Ausscheidung der S., es ist vielmehr die Erschöpfung der Nährslg., welche die Sekretion hervorruft. Vermutlich verbrennt der Pilz die von ihm gespeicherten Reservestoffe unter B. von Oxalsäure, wenn die ihm zusagenden C-haltigen Nährstoffe zu fehlen beginnen. Unter günstigen Bedingungen gewachsenes, noch weißes Pilzgewebe enthält in seinem Zellinhalt keine Oxalsäure vorgebildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 367—69. [7/8.*] und 429—31. [28/8.*].)

MACH.

G. Gryns, *Kritisches über Hans Koeppes Hypothese der Beschaffenheit der Blutkörperchenwände*. Die Arbeiten KOEPPES (PFLÜGERS Arch. 99. 33; 107. 86. 183; C. 1903. II. 1015; 1905. I. 1034. 1170) veranlassen Vf. zu mancherlei Einwänden. Man darf nicht von dem Lackfarbenwerden der roten Blutkörperchen, sondern von dem des Blutes reden. Das Zurückführen des Farbstoffaustritts auf die Lsg. einer fettähnlichen Membran sei unberechtigt, was Vf. näher begründet. Im Zusammenhange mit diesen Erörterungen geht Vf. auf ROLLETTS Kritik (PFLÜGERS Arch. 82. 261) seiner Arbeit ein, in der gesagt ist, daß die roten Blutscheiben ihrem osmotischen Verhalten nach nur zu einem gewissen Teile als Lsg. zu betrachten seien, und zeigt, daß sich seine Auffassung mit der chemischen Zus. der roten Blutkörperchen sehr gut verträgt und Raum läßt, das Hämoglobin als nicht gel. zu betrachten. Bei der Trennung der Blutscheiben in 2 Teile, von denen nur der eine als Lsg. zu betrachten ist, mußte an die morphologische Unterscheidung von Stroma (Oikoid) und Inhalt (Zooïd), und zwar ersteres als Lsg., das Endosoma als Nichtslg., gedacht werden.

Schließlich widerlegt Vf. KOEPPES Behauptung, daß beim Centrifugieren keine Fl. aus den roten Blutkörperchen ausgepreßt werden kann, weil dem hohen osmotischen Druck gegenüber der durch die Centrifugalkraft verursachte verschwindet. (PFLÜGERS Arch. 109. 289—99. 10/8. Weltvedren [Java].) PROSKAUER.

Otto Porges, *Zur Kenntnis der agglutinierenden Immunsera*. Agglutinierende Sera, die durch Injektion von n. Bakterien erzeugt sind, besitzen nur in geringem Maße die Fähigkeit, auf 100° erhitze Bakterien zusammenzuflocken; sind sie aber durch Injektion von erhitzten Bakterien erzeugt, so haben sie für auf 100° erhitze Bakterien ein beträchtliches Ausflockungsvermögen. Die Spezifität für den Zustand

der zur Injektion verwendeten Bakterien beruht nicht auf zustandsspezifischer Absorption, sondern hat in anderen, noch nicht näher charakterisierten Verhältnissen ihre Ursache. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. 39. 319—24. Wien. Staatl. serotherap. Inst.) PROSKAUER.

Otto Porges, *Über die Folgen der Veränderungen des Bakterienproteins für die Agglutination und Präzipitation*. Die Typhusbakterien erleiden durch Erwärmen auf 65—90° eine Einbusse ihres Ausflockungsvermögens. Fortgesetztes Erhitzen auf 100° stellt ihre Agglutinabilität wieder her. Erhitzen auf Temperaturen über 100° (134°, 144°) ist nicht im Stande, dieselbe zu vernichten. Das vorübergehende Schwinden der Agglutinabilität ist auf die Ggw. einer hemmenden Substanz in den Bakterien zu beziehen, als welche sich das aus dem Bakteriennukleoproteid abgespaltene Nukleïn erwies; der Abbau dieses Nukleïns stellt die Agglutinabilität wieder her. Die hemmende Wrkg. des Nukleïns kann durch Zusatz einer konz. Salzlsg. teilweise behoben werden. Ein analoges Verhalten liefs sich auch bei anderen Bakterien (Cholera-vibrionen) nachweisen. Formalinzusatz zu den Bakterien verschiebt die dargestellten Verhältnisse bezüglich der Erhitzungstemperatur und Erhitzungsdauer.

Die von KRAUS und JOACHIM beschriebenen thermolabilen Bakterienfiltrate lassen sich durch andauerndes Erhitzen reaktivieren. Als Ursache für diese Erscheinung sind dieselben Vorgänge anzusprechen, die die analoge Hemmung der Bakterienagglutination bedingen. Die Theorie von JOOS, nach der das Agglutinogen aus einem thermostabilen und thermolabilen Anteil besteht, die sich mit getrennten Substanzen des Serums verbinden, liefs sich experimentell widerlegen; die Verss., die ihr als Grundlage dienen, gestatten auch eine andere Auslegung. (Ztschr. f. exp. Path. u. Ther. I. Sep. v. Vf. Wien. Staatl. serotherap. Inst.) PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

Bode, *Roter Gummi. Sein möglicher Zusammenhang mit Blinddarmentzündung und anderen Eingeweideerkrankungen*. Der englische Arzt POND hat im „Lancet“ Erkrankungen des Verdauungsapparats auf den Sb-Gehalt des roten Gummis zurückführen wollen. Roter Gummi enthält etwa 33% Goldschwefel. POND nahm an, dafs kleine Teile des Verschlussringes abspringen, in die Getränke fallen und beim Trinken mit verschluckt werden. Vf. weist auf das Unwahrscheinliche einer derartigen chronischen Vergiftung hin. Auffallend ist, dafs in den beschriebenen Fällen nur sog. alkoholfreie Getränke genossen worden waren. Möglicherweise spielen hier die bei alkoholfreien Getränken so häufig als Schaummittel verwendeten Saponinpräparate eine Rolle. Nach KOBERT rufen die Stoffe der Saponin-Gruppe Lähmungen der Muskelsubstanz hervor, ebenso wie POND dies von dem Antimon annimmt. (Wchsehr. f. Brauerei 22. 410—11. 22/7.) WOX.

Emil Abderhalden u. Alfred Schittenhelm, *Ausscheidung von Tyrosin und Leucin in einem Falle von Cystinurie*. Vf. isolierten aus dem Urin eines 34 Jahre alten Cystinurikers neben Cystin direkt durch Kristallisation Tyrosin u. aus dessen Mutterlauge mit Hilfe von β -Naphtalinsulfochlorid Leucin. Ausser dem Leucin war noch eine andere in Ä. unl. β -Naphtalinsulfoverb. vorhanden, deren Reinigung und Identifizierung jedoch nicht gelang. Der Befund anderer Aminosäuren neben dem Cystin macht es sehr wahrscheinlich, dafs der Cystinurie eine allgemeine Störung im Eiweifsabbau zu Grunde liegt, die jedoch in jedem einzelnen Fall mehr oder weniger ausgedehnt und ausgesprochen sein kann. — Schliesslich teilen die

Vf. noch mit, daß sie im Harn einer an schwerem Icterus leidenden, älteren Frau, bei der offenbar totaler Verschluss des Ductus choledochus vorlag, Tyrosin fanden, und ebenso im Urin eines Patienten, der eine sehr schwere Narkose durchgemacht hatte. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 468—72. Berlin u. Göttingen. I. Chem. Inst. d. Univ. u. Medizin. Klinik.)
ABDERHALDEN.

Franz Erben, *Studien über Nephritis II.* (Vgl. S. 784.) Vf. führt die in der Literatur vorhandenen Blutanalysen bei Nephritis an und vergleicht sie mit den von ihm ausgeführten. Ein Vergleich der früheren mit den jetzigen Befunden ergibt, daß bei parenchymatösen Nephritiden das Globulinalbuminverhältnis im Blute sich zu Gunsten des ersteren Eiweißkörpers zu ändern scheint, so daß geradezu umgekehrt wie normal der Globulingehalt auch absolut den Albumingehalt des Serums erheblich übertrifft. Bei interstitiellen Nephritiden dürfte dieses Verhältnis ein dem normalen ähnliches sein. Wie bei den früheren Unterss. zeigte es sich auch bei den vorliegenden, daß der Lecithin- u. Kalkgehalt im Serum vermindert war. — Die Amyloidose ändert an der bei Schrumpfniere anscheinend recht konstanten Zus. der roten Blutkörperchensubstanz nichts, wohl aber an der Zus. des Serums und an dem Verhältnisse von Blutkörperchen zu Plasma. Konstant, wenn auch in verschiedenem Grade, zeigten sich die Extraktivstoffe vermehrt; diese Vermehrung ist die Folge der Urämie. (Z. f. klin. Med. 57. Hft. 1 und 2. Med. Klinik von R. v. JAKSCH. Prag. Sep. v. Vf.)
PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

W. Bruns, *Die Extraktion durch Druck und Wärme.* Vf. beschreibt im Anschluß an seine Arbeiten S. 160 u. 505 einen von der Hanseatischen Apparatebau-Gesellschaft vorm. L. VON BREMEN & Co. m. b. H. in Hamburg hergestellten App., der aus einem Cylinder besteht, in dem durch Druckwasser ein wasser- und luftdicht schließender Stempel bewegt werden kann, und um den ein Mantel für zirkulierende Wasserheizung gelegt ist. Der zu extrahierende Stoff und die Extraktionsfl. werden auf die eine Seite des Stempels gebracht, da erwärmt und nach längerer oder kürzerer Zeit durch Wasserdruck von der anderen Seite des Stempels her abgepresst. Die Extraktionsfl. fließt durch die hohle Führungsstange ab. Der App. ist für einen Druck von 50 Atmosphären gearbeitet. Mit dem App. läßt sich $\frac{1}{2}$ kg Kaffee mit 1 kg W. in einem Tag bis zur Geschmacklosigkeit extrahieren, aus 1 kg *Secale cornutum pulv. gross.* wurden mit 20%ig. A. in einem Tag 187,5 g Extraktivstoffe gewonnen. Der Fluidextrakt hatte D. 1,085. Frische Früchte, Himbeeren, Johannisbeeren, Erdbeeren, Kirschen werden in 2 Stunden völlig abgepresst, 500 g frisches Fleisch gaben bei Anwendung eines Druckes von 7 Atmosphären 300 g Fleischsaft. (Pharm. Centr.-H. 46. 677—81. 29/8. Elberfeld.)
LEIMBACH.

J. Herzog, *Die Gewinnung dickflüssiger Extrakte.* Entgegen den Angaben von BRUNS (S. 160 u. 505) hat Vf. aus 80 g Aloe (grob gepulvert), mit Holzwolle gemischt und mit 120 g W. übergossen, und ebenso aus 50 g Gummi arabicum nach Zugabe von 100 g Sand und 50 g W. innerhalb 12 Stunden ohne Druckverf. vollständige Lsgg. erhalten. Übrigens macht die Verwendung von Sand die Gummilsg. nahezu unbrauchbar, während es genügt, Gummi und W. zu gleichen Teilen mit einem Glasstab zu mischen und jede Stunde einmal zu bewegen. Den sogenannten 40%igen Alooeextrakt, der, genau gesprochen, nur eine Aloelsg. ist, kann man ohne Druckapp. und ohne Holzwolle in 2 Minuten durch Übergießen

von 10 g Aloe mit 15 g W. und einmaligem Aufkochen der Mischung gewinnen. (Chem.-Ztg. 29. 888. 23/8. [18/8.] Dahlem-Steglitz.) LEIMBACH.

W. Bruns, *Die Extraktion unter Druck*. Vf. verteidigt gegen J. HERZOG (vgl. voranstehendes Referat) sein Extraktionsverf. S. 160 und 505. HERZOG hat die Substanz vor dem Pressen nicht völlig aufgeweicht und hat den Wert eines geeigneten Zwischenmaterials verkannt. (Pharm. Centr.-H. 46. 659—61. 24/8. Elberfeld.) LEIMBACH.

Thomas Dunlop, *Weitere Bemerkung über eine Farbreaktion der officinellen Ferrilösungen*. Vf. hat die Ursache der Gelbfärbung officineller Ferrilsgg. mit Glycerin (Pharmaceutical Journal [4] 20. 323; C. 1905. I. 1117) in dem Gehalt aller dieser Lsgg. an Ferrinitrat gefunden. Nach Zusatz von H_2SO_4 zu den Lsgg. gaben sie die Rk. mit Glycerin nicht mehr, während Zusatz der schwächeren HCl ohne Wrkg. blieb. (Pharmaceutical Journal [4] 21. 247. 19/8.) LEIMBACH.

W. H. Bloemendal, *Ricinussamen von St. Eustatius*. Die von St. Eustatius stammenden, mit der Aufschrift „Large Castor Oil“ versandten Ricinussamen mit weißer Grundfarbe scheinen Samen von *Ricinus Zanzibaricus* oder *R. Zansibariensis* zu sein. Sie waren sehr groß, $17,7 \times 13,2 \times 7,3$ mm, so daß 100 Stück 83,6 g wogen, mit 79,7% Kerngewicht. Der Ölgehalt der Samenkerne, durch Extraktion mit sd. A. bestimmt, betrug 53,7%. Durch k. Pressung der Samen wurde ein in Geruch, Geschmack, Aussehen, Löslichkeit in A., Eg. etc. ganz mit dem als Heilmittel verwendeten Kastoröl übereinstimmendes Öl gewonnen. (Pharmaceutisch Weekblad 42. 701—4. 2/9. [Juli.] Haarlem. Lab. des Kol.-Museums.) LEIMBACH.

W. Gössling, *Die Alkaloide der Chinolingruppe*. Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Frage des Abbaues, von Konstitution und Aufbau der vom Chinolin sich ableitenden Alkaloide Chinin mit Äthylchinuklidin, Cinchonin, Cuprein, Chinäthylin, Strychnin und Brucin, der vom *Isochinolin* sich ableitenden Alkaloide Papaverin, Narkotin mit Kotarnin und Stypticin und Hydrastin mit Hydrastinin und Adrenalin oder Suprarenin mit besonderer Hervorhebung ihrer medizinischen Anwendung; ferner Schilderung der therapeutischen Wirksamkeit der als Ersatzmittel für Alkaloide vorgeschlagenen und teilweise noch dem Arzneischatz einverleibten Verbb. Chinolin, Parachinanisol, Thallin, Kairolin M u. A, Kairin, Analgen, Benzanalgen. — Ein wirksames Ersatzmittel für Chinin wird erst dann gefunden werden können, wenn dessen mit seiner spezifischen Wirkung begabter Teil, der Loiponteil, der Konstitution nach bekannt ist. Auch die Ersatzmittel, welche Chinin enthalten und nur Zusätze oder Derivate zwecks Geschmacksverbesserung enthalten, wie Euchinin, Chinaphenin, Chininharnstoff und Chinopyrin, vereinigen nicht seine beiden pharmakologisch wichtigen Eigenschaften, i. und medizinisch wirksam zu sein. (Apoth.-Ztg. 20. 701—2. 2/9. 714—16. 6/9.) BLOCH.

W. G. Boorsma, *Pharmakologische Mitteilungen. II. Ternstroemiaceae*. In den Blüten, Blättern u. Zweigen der *Schinia Noronhae Reinw.* wurde durch Extraktion mit Methylalkohol und Ausfällen mit Ä. nach Behandlung mit MgO und Dialyse in wss., mit Chlf. versetzter Lsg. ein *saponinartiges Glucosid*, aus den Blüten als weißes, aus Blättern und Zweigrinde als grünlich gefärbtes Pulver erhalten, alle drei in W. sl. zu stark schäumenden Fll., ll. in CH_3OH , l. in C_2H_5OH , wl. oder unl. in den übrigen Lösungsmitteln. Die wss. Lsg. bildet, mit Mineralsäuren erhitzt, reduzierende Kohlehydrate und einen in Ä. ll. gelatinösen Nd. Mit H_2SO_4 orange gelbe, violett werdende Lsg. Die wss. Lsg. reagiert neutral, bleibt mit Bleizucker klar, wird konz. durch Bleiessig gefällt, liefert mit Barytwasser einen in W

l. Nd., mit FEELINGScher Cu-Lsg. nach Alkalischemachen mit NaOH eine dunkle Fällung. Durch Blätter- u. Blütensaponin wurden Blutkörperchen ziemlich rasch zerstört; Lsg. 1 : 50 000 in 0,7% NaCl mit 1% defibrinierbarem Rinderblut war nach 4 Min. klar, 1 : 100 000 nach $\frac{3}{4}$ Stde., 1 : 200 000 zeigte keine Wrkg. Eine Lsg. Rindensaponin 1 : 50 000 mit 1% Blut brauchte bis zur völligen Klärung $1\frac{1}{2}$ Stdn. In den Blüten wurde außer Saponin noch Gerbstoff aufgefunden; Alkaloid fehlt vollständig.

Saponine verschiedenen Charakters wurden noch gefunden in *Schima Wallichii* Chois., *Adinandra lambonga* Miq., durch n. Pb-Acetat vollständig aus wss. Lsg. gefällt, in *Gordonia excelsa* Bl., in Bleizuckerlsg. klar l., mit Bleiessig nur in konz. Lsg. gefällt, in *Laplacea subintegerrima* Miq., *Ternstroemia gedehensis* T. und B., *Pyrenaria serrata* Bl. var. *oidocarpa* Boerl. und in *Saurauja cauliflora* DC. var. *crenulata* Boerl.

Guttiferae. Dem PAe.-Extrakt der *Kotyledonen* von *Mesua ferrea* L. wurde durch wiederholtes Schütteln das bittere Prinzip vollständig entzogen u. als *Harzsäure* charakterisiert. Goldgelbes Pulver, an sich geschmacklos, in alkoh. Lsg. oder in fettem Öl stark bitter, mit schwachem Geruch nach „Sari murni“, dem charakteristischen Geruch der Staubbeutel. Bildet in der Kapillare bei 57° zähe, bei höherer Temperatur dünnfl. Tröpfchen. In schwacher Na_2CO_3 - u. NaOH-Lsg. l. zu gelber, schäumender Fl., wl. in Barytwasser. Die alkoh. Lsg. durch Ba-, Pb- und Cu-Acetat nicht getrübt, mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ nur konz. eine Fällung. Giftig: Ein Fisch stirbt in Lsg. 1 : 7000 mit möglichst wenig Na_2CO_3 nach 2 Stdn., 12 mg, in Öl subkutan eingespritzt, tötet einen Frosch (7 g) in $\frac{1}{2}$ Stde., vermutlich als Herzgift.

In den *Kotyledonen* der *Mesua ferrea* wurde noch ein *zweiter bitterer Bestandteil* nachgewiesen, der in Na_2CO_3 - und NaOH-Lsg. unl. ist und durch alkoh. KOH nur zum Teil und schwer verseift wird.

Die *Staubbeutel* von *Mesua ferrea* liefern bei der Wasserdampfdest. eine geringe Menge eines sehr angenehm riechenden Öles. Bei der Extraktion mit PAe. setzt sich am Boden allmählich eine zähe M. ab, aus der sich mit 60%igem A. ein an sich geschmackloses, in alkoh. oder Öllsg. *stark bitter schmeckendes, gelbliches Pulver*, F. 80—83°, abscheidet, das mit Na_2CO_3 schäumende Fl. bildet. Die alkoh. Lsg. wird durch Ba-Acetat nicht, durch Pb- und Cu-Acetat schwach gefärbt. Weniger giftig als die S. aus den *Kotyledonen*. Ein *zweiter*, in alkoh. oder Öllsg. *bitter schmeckender Körper* wurde aus dem PAe.-Extrakt nach Verdampfen des PAe. durch Fällung der alkoh. Lsg. mit Baryt erhalten und stimmte in seinen Eigenschaften mit der aus den *Kotyledonen* gewonnenen Harzsäure überein, F. ca. 60°. Ein *dritter bitterer Bestandteil* wurde nach der Extraktioun mit PAe. durch Ä. extrahiert und der äth. Lsg. durch Na_2CO_3 -Lsg. entzogen. Graues Pulver, das bei ca. 75° zusammenbackt und bei über 100° schm. Swl. in PAe., ll. in den anderen Lösungsmitteln. 10 mg in Öllsg. töten, subkutan eingespritzt, einen 14 g schweren Frosch in 18 Stdn.

Rutaceae. Die Rinde von *Lunasia costulata* Miq. wird nach Entfernung des fetten Öles mittels PAe. mit überschüssigem Pb-Hydroxyd und W. vermischt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Trockenrest aber mit A. extrahiert und aus dem Rückstand des alkoh. Extrakts durch Schütteln erst mit reinem, dann mit angesäuertem W., Alkalischemachen der HCl-Lsg. mit Na_2CO_3 und Schütteln mit Ä. in weissen, seidenartigen Nadeln ein scharf schmeckender alkaloidischer Rest erhalten, den man aus W. oder Ä. umkristallisiert, u. aus dessen alkoh. salzsaurer Lsg. man mit Ä. *Lunacrin* als Chlorhydrat fällt, während das Chlorhydrat des zweiten scharf schmeckenden Bestandteils, *Lunacridin*, hier und auch in den früheren mit wss. HCl behandelten äth. Ausschüttlungen gelöst bleibt. Aus dem

erstgenannten Rückstand des alkob. Extrakts wird nach Extraktion seiner wss. Lsg. mit Ä. noch ein bitter schmeckender Körper, *Lunasin*, mittels Chlf. extrahiert und durch verschiedentliches Lösen in A. und Fällen mit Ä. gereinigt, vor allem auch von Lunacridin befreit. Verss., einen die Fluoreszenz erzeugenden Körper zu isolieren, wurden vom Vf. nicht angestellt.

Lunacrin. Weisse Nadeln, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., CS_2 , Essigäther und sehr verd. Mineralsäuren, swl. in PAe., k. W. und organischen SS., l. in h. W. Stickstoffhaltige, schwache Base, F. 87—88°; nach vorheriger Erwärmung auf dem Wasserbade und schliesslich bis 105° schm. sie bei 114°. Na_2CO_3 , $NaOH$ u. NH_3 fällen das Lunacrin aus seinen Salzlsgg., NH_3 im Überschufs löst wieder. Schwache HCl-haltige, konz. Lsg. 1 : 100 liefert mit *Tannin* einen amorphen, in A., überschüssiger Tannin- und in $NaHCO_3$ -Lsg. l. Nd., Lsg. 1 : 1000 liefert mit Tannin erst nach Zusatz von Na_2CO_3 einen in A. und im Überschufs von Na_2CO_3 l. Nd., mit *Pikrinsäure* einen gelben, körnigen, bald teilweise kristallinisch werdenden Nd., mit *Kaliumquecksilberjodid* einen weissen, nicht deutlich kristallinisch werdenden Nd., mit *Jod-Jodkalium* einen körnigen, gelb, braun bis violett gefärbten, allmählich in hellgelbe bis braune Nadelchen übergehenden Nd., mit $HgCl_2$ einen sehr feinkörnigen, zu Rosetten umgebildeten Nd., mit $PtCl_4$ in unempfindlicher Rk. amorphe Körnchen, mit $AuCl_3$ einen sehr feinkörnigen, bald Sterne von spitzen Kristallen bildenden Nd., mit *Rhodankalium* federartige Nadelchen, mit *Kaliumbichromat*, *Phosphomolybdänsäure* und *Phosphowolframsäure* amorphe, feinkörnige Ndd. Konz. Lsgg. geben mit $FeCl_3$ einen gelben, amorphen Nd., der bald in W. ll. Nadeln zeigt. H_2SO_4 löst zu einer farblosen Lsg., in der *Kaliumbichromat* zuerst lila gefärbte Streifen, dann purpurrote, später dunkelgelbe Färbung erzeugt, ähnlich *vanadinsaures Ammonium*, während *Ceriumoxyd* violett, schliesslich gelb färbt, *Kaliumpermanganat* grün, dann purpurrot, *Kaliumchlorat* orange, dann gelb. Mit wenig HNO_3 bildet Lunacrin ölartige Tröpfchen, die, mit HNO_3 verrieben, in Kristallklümpchen übergehen. Mit konz. HCl bilden sich massenhaft Kristallnadeln. Lunacrin kann wohl mit Sicherheit als Herzgift betrachtet werden.

Lunacridin, weisse Nadeln, swl. in W., ll. in A., Ä., Essigäther, Bzl., Chlf., CS_2 , l. in PAe., swl. in verd. Mineralsäuren. Schwach basisch, so dass es sich aus SS. als freie Base abscheidet. Aus HCl umkristallisiert F. 82—84°, bei Kristallisation durch Impfung 67—77°. Der NH_3 -Nd. ist im Überschufs l., die Ndd. mit $NaOH$ u. Na_2CO_3 lösen sich nicht im Überschufs. Die Lsg. 1 : 1000 in 10%iger HCl gibt mit *Tannin* einen weissen, amorphen Nd., l. in A., Tannin und Na_2CO_3 -Lsg. Die oben für Lunacrin verwendeten Reagenzien von *Pikrinsäure* bis $FeCl_3$ bilden alle amorph bleibende Ndd., die Jodfällung ist violettbraun. Konz. H_2SO_4 löst Lunacridin leicht auf; $K_2Cr_2O_7$ in der H_2SO_4 -Lsg. ruft blaugrüne, bald verschwindende Streifen hervor, vanadinsaures Ammonium färbt vorübergehend hellgrün, molybdänsaures Ammonium schwach blau. Mit HNO_3 Tröpfchenbildung. Mit konz. HCl zuerst Lsg., dann kristallisch werdender Bodensatz. Auch Lunacridin ist Herzgift, aber schwächer als Lunacrin.

Lunasin, der einzige bittere Bestandteil der Lunasiarinde. Weisse Nadeln, ll. in W., A. und Chlf., swl. in Ä., Essigäther, PAe., Bzl. und CS_2 . F. 143°. *Tannin* trübt die konz. Lsg., ruft aber mit Zusatz von Na_2CO_3 einen in A. unl. in überschüssigem Na_2CO_3 und in HCl-haltigem A. l. Nd. hervor. Die schwach salzsaure Lsg. des Alkaloids 1 : 1000 bleibt mit *Pikrinsäure*, *Fe*-, *Hg*- und *Pt-Chlorid* klar, konz. Lsg. liefert mit $PtCl_4$ amorphen, mit *Pikrinsäure* zunächst amorphen, später kristallinischen, gelben Nd. Lsg. 1 : 1000 gibt mit *Kaliumquecksilberjodid* amorph bleibende, mit *Jod-Jodkalium* hellbraune, rötlichviolett sich absetzende Fällung, die teilweise kristallisiert, mit $AuCl_3$ Nadeln, mit *Rhodankalium* schwache Trübung, konz. einen sich zu Nadeln umbildenden Nd., mit $K_2Cr_2O_7$ schwache Trübung,

konz. amorphen Nd., mit *Phosphomolybdän-* und *Phosphowolframsäure* starke, amorphe Ndd. Das Verhalten gegen konz. SS. ist nicht charakteristisch. Blaufärbung einer wss. Lsg. mit Diphenylamin- H_2SO_4 kann von einem Nitratgehalt des bei der Darst. des Lunasins verwendeten $Pb(OH)_2$ herrühren. Nicht zu konz. wss. Lunasinlg. wird durch $NaOH$, Na_2CO_3 u. NH_3 nicht getrübt, konz. Na_2CO_3 -Lsg. löst Lunasin auf, erzeugt dann aber Trübung, $NaOH$ erzeugt in konz. Lsg. sogar Fällung. Unter dem Einfluß der Alkalien, kohlensauen und ätzenden, und MgO verwandelt sich Lunasin in Lunacidin. Lunasin ist Herzgift, 6 mg töten einen 56 g schweren Frosch in $\frac{1}{2}$ Stunde. Unerklärt ist, daß 3 mg einen 10 g schweren Frosch nach $1\frac{1}{2}$ Stunde lähmten, das Herz jedoch noch ziemlich normal wirkte.

Aus den *Lunasiablättern* wurden in ähnlichem Verf. wie bei der Rinde geringe Mengen *Lunacrin* u. *Lunacidin* u. beträchtliche Mengen *Lunasin* erhalten, daneben aber eine neue, sehr schwache Base, *Lunin*, die nach Kochen des mit W. ausgelaugten Rückstandes des alkoh. Extrakts mit $\frac{1}{3}$ -n. HCl sich aus der erkalteten Lsg. abschied. Farblose Prismen, F. 219° , swl. in W., l. in Ä. und Essigäther, ll. in A., Bzl., Chlf. Kristallisiert aus 10% ig. HCl noch als freie Säure. Völlig geschmacklos. Gegen *Alkalien* verhält es sich wie Lunacrin. Lsg. 1 : 1000 gibt mit *Tannin* einen amorphen, in A., überschüssiger Tannin- und Na_2CO_3 -Lsg. l. Nd., mit *Pikrinsäure*, *Kaliumquecksilberjodid* und $K_2Cr_2O_7$ amorphe, später kristallinische Ndd. Mit *Jod-Jodkalium* hellbraune, körnige, in dunkelblaue Nadeln sich verwandelnde Fällung, mit $HgCl_2$ und $FeCl_3$ keine Trübung, mit den übrigen bei Lunacrin genannten Reagenzien amorph bleibende Fällungen. Die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 wird mit $K_2Cr_2O_7$ braun mit braunem Bodensatz. Gegen HNO_3 verhält sich Lunin wie Lunacrin. Auch Lunin scheint Herzgift zu sein.

Lunasiaholz, nur flüchtig untersucht, enthält *Lunasin*, wahrscheinlich auch *Lunacidin*, und statt des Lunacrins ein scharf schmeckendes, in angesäuertem W. ll., mit H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$ keine Farbbrk. lieferndes *Alkaloid*, F. ca. 60° unter Zers.

Rosaceae. Die *Samen* der japanischen Mispel, *Eriobotrya japonica* Lindl., enthalten *Amygdalin* und *Laurocerasin*. In den *Blättern* konnte kein HCN -Gehalt festgestellt werden, aber ein *Saponin*, das die gewöhnliche H_2SO_4 -Rk. gab, durch n. Pb -Acetat, in konz. Lsg. auch durch Baryt vollständig gefällt wurde und nur schwach hämolytisch wirkte.

Compositae. Der Gehalt an Bitterstoff beträgt in *Zinnia linearis* Benth. weniger als 1% und wird ihr entzogen, wenn man die über Kalk getrockneten, gepulverten *Blätter* mit Ä. auszieht, den Rückstand der äth. Lsg. mit h. W. extrahiert, das W. aber mit Chlf. auszieht. Nach weiterer Reinigung erhält man das *bittere Prinzip* als gelbliche, gummiartige Substanz, in k. W. swl., in h. W. und in Na_2CO_3 -haltigem W. besser, ll. in verd. $NaOH$, durch S. wieder gefällt, l. in Kalk- und Barytwasser, ll. in CH_3OH und C_2H_5OH , Chlf., Aceton und Essigäther, l. in Ä., CS_2 , Bzl., PAe. Der bittere Körper ist kein Glucosid und scheint zu den indifferenten, wenig charakterisierten Bitterstoffen zu gehören, wie sie in Kompositen häufig vorkommen. Ausserdem wurde ein *Saponin* isoliert als weisliches Pulver von bitterlichem Geschmack, dessen stark schäumende, neutrale, wss. Lsg. mit Pb -Zucker keinen, mit Pb -Essig nur konz. einen Nd. lieferte, mit Barytwasser eine in W. l. Fällung, mit verd. HCl gekocht eine in Ä. l. starke Trübung. Das neutralisierte Filtrat des HCl -Nd. reduziert FEHLINGSche Lsg. Konz. H_2SO_4 gibt bräunliche, purpurviolett werdende Lsg. Lösende Wirkg. auf Blutkörperchen wurde aber nicht beobachtet, die Giftigkeit ist gering. *Alkaloid* wurde in den Zinniaablättern nur in Spuren gefunden.

Die verhältnismäßig große Giftigkeit eines Absuds der Zinniablätter rührt von einem ziemlich hohen Gehalt an *Kalium* (15 mg pro 1 g trockenes Kraut) her.

Auch in den *Blütenköpfchen* der *Zinnia linearis* wurde *Saponin* und *Bitterstoff* nachgewiesen.

Die Blätter von *Zinnia elegans* Jacq. sind *saponinhaltig*, aber ohne bitteren Geschmack.

Myrsinaceae. Die gepulverten *Blätter* der *Maesa piriifolia* Miq. liefern ein *Saponin*, das H_2SO_4 -Rk. zeigt, aus wss. Lsg. durch Bleiessig, nicht durch Bleizucker gefällt wird, mit Baryt einen in W. l. Nd. liefert und in Lsg. 1 : 50000 noch merklich lösend auf Blutkörperchen wirkt. Außerdem wurde ebenso wie in der gleichfalls saponinhaltigen *Rinde*, teilweise in W. gel., eine Verb. nachgewiesen, die sich in Alkali mit Orangefarbe löst, beim Kochen mit 10%ig. HCl aber ein violettrotes, durch NaOH dunkelblaugrünes Zersetzungsprod. liefert und ein *ChromoglucoSID* zu sein scheint. Eine ähnliche Verb. wurde auch in Blättern und Rinde von *Ardisia*arten gefunden.

Apocynaceae. Aus 63 g Samen von *Strophantus dichotomus* wurden mit PAe. 21 g gelbes Öl extrahiert, das entfettet und mit starkem A. gekocht wird. Den Extrakt zieht man mit W. aus, versetzt die wss. Lsg. mit Tannin, trocknet den Nd. mit basischem Pb-Acetat ein, kocht mit absol. A. aus, entbleit die alkoh. Lsg. mit H_2S und verdunstet bei gelinder Wärme. Aus der alkoh. Lsg. wird durch Ä. 30 mg eines amorphen, weissen, *äußerst bitteren*, in W. ll. *Körpers* ausgefällt, dessen Lsg. beim Kochen mit HCl trüb wird und dann nach dem Filtrieren alkal. Cu-Lsg. reduziert. Das Filtrat des Ä.-Nd. hinterließ beim Verdunsten über H_2SO_4 geschmacklose, weisse Blättchen. Ähnliche Resultate, aber mit etwas höherer Ausbeute, wurden bei der Unters. der Samen von *Str. longicaudatus* Wight. und *Str. caudatus* Kurz. var. *undulata* Franch. erhalten. Dafs strophantinartige Glukoside vorlagen, geht aus den physiologischen Wirkungen hervor, deren hauptsächlichste äußeren Symptome jedesmal Störungen der Resorption u. der Herzstätigkeit, Herztillstand in Systole waren. In konz. H_2SO_4 löst sich das Glucosid in braungelber, dann schmutzigrüner Farbe, in H_2SO_4 mit 20—30% W. mit Rosafarbe, dunkler werdend, und scheidet eine violette, grau werdende Trübung ab. Unterschichtet man die konz. wss. Lsg. mit H_2SO_4 , so wird die Lsg. purpur. Endosperm und Embryo der Samen werden in konz. H_2SO_4 grünlich, dann rosa und verkohlen, mit verd. H_2SO_4 bleiben sie einige Stunden lang rosa.

Blätter und *Rinde* von *Str. dichotomus* schmecken kaum merklich bitter und können keinen erheblichen Strophantingehalt besitzen.

Aus der *Rinde* von *Alyxia stellata* R. und S., als Arzneimittel „*Pulasari*“, wurde durch Extraktion mit sd. A. das *cumarinartig riechende Prinzip* als bei 153° in der Kapillare schm. Kristalle isoliert, die beim Zusammenschmelzen mit KOH Salicyl- u. Essigsäure, mit Barytsg. in sd. W. einige Stunden erhitzt, aber *Cumarin* liefern. Kocht man die Kristalle aber mit 5%ig. HCl, so kann man durch Chlf. neben Cumarin auch noch *eine bei 157—158° schm. schwache S.* isolieren, wl. in k. W., ll. in h. W., die FEHLINGSche Cu-Lsg. reduziert, mit $FeCl_3$ eine blauviolette, mit Baryt eine gelbe, an der Luft bräunende Lsg., mit Brom einen Nd. aus weissen, sublimierbaren Nadeln liefert. Außerdem war in der Alyxiarinde noch *Gerbstoff*, etwas *Bitterstoff* u. Spuren von *Alkaloid* enthalten. (s'Lands Plantentuin. Bulletin de l'institut botanique de Buitenzorg Nr. 21. [Pharmakologie II.] 1—36. 1904.)

LEIMBACH.

W. P. H. Van den Driessen Mareeuw, *Antitranspirin*. Das durch J. C. JANSEN & Co. als Mittel gegen Schweifsentw. in den Handel gebrachte Präparat besteht aus einer 5%ig. Formaldehydsg. mit einigen cem Lavendelspiritus. (Pharmaceutisch Weekblad 42. 687—88. 26/8. [Juli.] Utrecht. Pharmazent.-chem. Lab.)

LEIMBACH.

A. J. Wijnne, 10%ig. *Salicylvasogen*. Zur Bereitung von 10%ig. Salicyl-

vasogen empfiehlt Vf. eine Mischung von 10% Acidum salicylicum, 40% Ac. oleicum (suppl.), 30% Paraffinum liquidum, 20% Sol. Ammon. spirituosa (10%ig.), zur Darst. von 6%ig. Salicylvasogen 6% Ac. sal., 40% Ac. olein. 40% Paraff. liqu., 14% Sol. Ammon. spir. (10%ig.). (Pharmaceutisch Weekblad 42. 653—59. 12/8. [Juli.] Rotterdam.)

LEIMBACH.

Agrikulturchemie.

Hermann Kaserer, *Über die Oxydation des Wasserstoffs und des Methans durch Mikroorganismen.* (Vorläufige Mitteilung.) Rohkulturen von Erdorganismen, die unter Verwendung von Gärkölbchen in Nährlsgg. gezogen wurden, die auf 100 W. 0,05 K_2HPO_4 , 0,1 NH_4Cl , 0,02 Magnesiumsulfat, 0,1 $NaHCO_3$ u. eine Spur Fe_2Cl_6 enthielten, vermochten sowohl H_2 als CH_4 zu oxydieren. Vf. schließt daher aus seinen Beobachtungen, daß es in der *Ackererde* Organismen (Bakterien) gibt, die befähigt sind, unter Assimilation von CO_2 im Dunkeln bei Ggw. von O_2 Wasserstoff zu oxydieren, u. daß es ebenso Bakterien gibt, die Methan als C-Quelle verwenden können. Ferner hat Vf. beobachtet, daß die Ggw. von H_2 u. CH_4 in den Rohkulturen die *Nitrifikation* verhindert; B. von Nitriten trat nicht ein, bevor nicht H_2 , bezw. CH_4 völlig verschwunden war. (Z. f. landw. Vers.-Wes. Öst. 8. 789 bis 794. 24/8. Wien. Landw. Lab. und Versuchswirtsch. der Hochschule für Bodenkultur.)

MACH.

H. Lagatu, *Klassifizierung und Nomenklatur der Ackerböden nach ihrer mineralogischen (kulturellen) Konstitution.* In analoger Weise wie in seiner Arbeit über die mechanische Konstitution der Böden (S. 351) klassifiziert Vf. auf graphischem Wege die Böden nach dem Gehalt der Feinerde an den drei Konstituenten: 1. Kalkige Substanz, 2. Ton und 3. Sand (sable siliceux). Die Bedeutung des Gehalts an organischer Substanz, die meistens nur unerheblich an der M. des Bodens partizipiert, soll später erörtert werden. Für die Böden, die weniger als 100% an CaO-Verbb. enthalten, ist eine ergänzende Bezeichnung je nach der Höhe dieses Gehalts geboten. Vf. weist besonders darauf hin, daß der Gebrauch der graphischen Darst. der mechanischen und mineralogischen Zus., zumal in Verbb. mit der mkr. Analyse (vgl. DELAGE und LAGATU, C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 1233; C. 1905. I. 624 u. II. 351) für die Interpretation der Bodenanalyse große Vorteile bietet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 363—66. [7/8.*].)

MACH.

H. Minssen, *Über die Diffusion in sauren und neutralen Medien, insbesondere in Humusböden.* Vf. unterzieht die Arbeit von BLANCK (Landw. Vers.-Stat. 58. 145) über die Diffusion des W. im Humusboden einer eingehenden Kritik. Diese Kritik und die Ergebnisse eigener, ausgedehnter, mit weitgehenden Kautelen durchgeführter Diffusionsverss. haben zu folgendem Endergebnis geführt: Die Methode der von BLANCK angestellten Verss., sowie die Berechnung und Verwertung des aus diesen Unterss. sich ergebenden Zahlenmaterials ist mit so vielen und großen Fehlern behaftet, daß BLANCK nicht zu der Schlußfolgerung berechtigt ist, daß die Diffusionsgeschwindigkeit des W. in sauren Humusböden durch die Ggw. freier Humussäuren verlangsam wird. Die vom Vf. angestellten Verss. ergaben vielmehr mit Bestimmtheit, daß weder freie Humussäuren, noch einige andere SS. (Essigsäure, Citronensäure, HCl u. H_2SO_4) in verd. Lsgg. auf die Diffusionsgeschwindigkeit des W. oder von Salzlsgg. einen hemmenden Einfluß auszuüben vermögen. Der Grund für die „physiologische Trockenheit“ der Moorböden können daher nicht, wie behauptet, die freien Humussäuren sein, und die weitgehenden Schlüsse, die über

die Wrkg. der freien Humussäuren auf das Pflanzenwachstum auf sauren Böden gezogen worden sind, werden damit hinfällig. (Landw. Vers.-Stat. 62. 445—76. 24/8. Bremen. Moorvers.-Stat.) MACH.

J. M. Van Bemmelen, *Absorption von Wasser durch Ton*. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 10. 266—76. — C. 1905. I. 286.) MEUSSER.

J. M. Van Bemmelen, *Verwitterungsprodukte der Silikate in Ton-, vulkanischen und Lateritböden*. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 10. 207—65. — C. 1905. I. 285.) MEUSSER.

George Gray, *Über das Zurückgehen löslicher Phosphate in gemischten Düngemitteln*. Vf. hat die Veränderungen verfolgt, welche die in W. I. und die citratl. P_2O_5 eines n. *Superphosphats* erfährt, wenn diesem die gleiche Gewichtsmenge einiger ebenfalls als Düngemittel verwendeten Prodd. beigemischt werden. Die in W. I. P_2O_5 nimmt innerhalb 18 Tagen in den Mischungen mit Knochenmehl, Coral Queen Guano und Kainit nur wenig und sehr langsam ab, stärker in der Mischung mit Chesterfield Guano (von 8,87 auf 3,37%), geht in der Mischung mit basischer Schlacke, infolge der Einw. des CaO und der Fe-Salze, von 9,43 auf 1,12%, in der mit gemahlenem Kalkstein von 8,87 auf 1,25% und in der mit gelöschtem Kalk in kurzer Zeit auf 0 zurück. Die in Ammoniumcitrat l. P_2O_5 erhöht sich in der Mischung mit Knochenmehl von 1,57 auf 3,95%, in der mit Coral Queen Guano von 3,43 auf 8,26%. In dem Gemisch mit Chesterfield Guano steigt sowohl die citratl. als die unl. P_2O_5 auf Kosten der in W. I. P_2O_5 . Die Mischung mit basischer Schlacke zeigt ein starkes Ansteigen der citratl. u. ein gleichzeitiges Sinken der unl. P_2O_5 . Kainit bewirkt Zunahme der citratl. P_2O_5 bis zum völligen Verschwinden der unl. P_2O_5 . CaO erhöht die citratl. von 0,72 auf 6,62% und die unl. P_2O_5 von 1,03 auf 4,00%. Gemahlener Kalkstein erhöht ebenfalls die citratl. P_2O_5 , läßt aber die unl. P_2O_5 ziemlich unverändert. (Chem. News 92. 77—79. 18/8. Canterbury Agric. Coll.) MACH.

Olaf Qvam, *Zur Bestimmung des Keimvermögens bei Getreidewaren*. Vf. erörtert die Fehlerquellen der jetzt üblichen Keimmethode, die besonders bei der Prüfung schlecht keimender Getreideproben zu sehr differierenden Werten führt, und schlägt für die Analyse von Getreidewaren eine von ihm ausgearbeitete „Wägemethode“ vor. Nach dieser werden 15—20 g des zu prüfenden Getreides in einem gleichmäfsig temperierten, gegen das Tageslicht geschützten und mit elektrischem Bogenlicht zeitweise (4 Stdn. pro Tag) erleuchteten Zimmer auf geräumigen, mit präpariertem Sand gefüllten Tonschalen, die zuerst mit W., später mit Nährsalzsg. angefeuchtet werden, zum Wachstum gebracht, die nach bestimmter Zeit (14 Tage) erhaltenen Pflänzchen dicht über dem Boden abgeschnitten und ihr Trockengewicht bestimmt. Bei der Prüfung dieser Methode, zu der auch Feldverss. herangezogen wurden, hat sich ergeben, daß die Wägemethode folgende Bedingungen erfüllt, die geeignet sind, zu einem zuverlässigen Untersuchungsverf. für Getreidewaren zu führen: 1. Ein subjektiver Einfluß des Analytikers ist ausgeschlossen. — 2. Die Fehlerquellen sind relativ klein und bei Waren geringer Qualität nicht gröfser als bei guten. — 3. Die Feldverss. scheinen die Überlegenheit der Methode zu bestätigen. — 4. Die Mittelproben können ohne Mehrarbeit bedeutend vergrößert werden. — 5. Die Wägemethode hat in botanischer Hinsicht gröfsere Berechtigung als die Keimmethode. — 6. Bei Best. der Reinheit genügt die Ermittlung der „fremden Kultursamen“ und des „Unkrauts“. — 7. Die Wägemethode ergibt einen mittleren Ausdruck sowohl für die Anzahl keimfähiger Samen

der Ware als für deren Lebenskraft, während nach der Keimmethode nur ein Ausdruck für die Anzahl lebender Samen der Ware gefunden wird. (Landw. Vers.-Stat. 62. 405—43. 24/8. Christiania.)

MACH.

Analytische Chemie.

J. Graftiau, *Zwei Modifikationen des Apparates von Röse zur Bestimmung höherer Alkohole*. Es wird eine Abänderung der RÖSE-HERZFELD-WINDISCHSchen Kugelhöhre beschrieben, in welcher die unnötige Teilung zwischen den Strichen 20

u. 21,4 weggelassen u. durch einen erweiterten Raum mit genauem Inhalt von 1,4 ccm ersetzt ist (wie auch beim 2. beschrieb. App., Fig. 38); die Teilstriche, die 2 mm voneinander entfernt sind, entsprechen $\frac{1}{50}$ ccm und gestatten leichter als bei den früheren Apparaten das Ablesen von $\frac{1}{100}$ ccm. Die Skala ist von 22,5—22,7 ccm erhöht; trotzdem ist die Länge des Apparates nur 37 cm gegen früher 44 cm, was seine Handlichkeit erhöht. — Fig. 38 ist eine andere Abart des RÖSESchen App., der geeichte und geteilte Teil ist hier von der Schüttelkugel getrennt, resp. mittels eines eingeschliffenen Stopfens damit in Verbindung, so daß die Kugel abgenommen u. das Rohr durch einen eingeschliffenen Stopfen verschlossen werden kann. Die Teilung geht hier nur bis 22,5. Der Zweck dieser Abänderung ist, zu ermöglichen, das Messen der Volumina durch Wägen zu ersetzen oder zu kontrollieren. Die App. sind von STRÖHLEIN & Co. in Düsseldorf zu beziehen. (Bull. de la Soc. chim. de Belgique 19. 28—30. Januar 1905. [22/12.* 1904.] Lüttich.)

BLOCH.

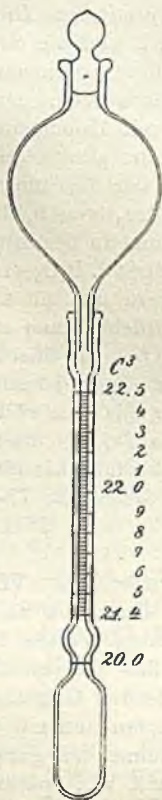


Fig. 38.

M. Tortelli, *Das Thermoleometer, ein Apparat für den Nachweis der Verfälschung von Olivenöl und von anderen Pflanzen- und Tierölen*. (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 477—91. — C. 1904. I. 1424; II. 1433; 1905. I. 1734.)

ROTH-Breslau.

A. Ostrogovich, *Einige Bemerkungen über die Elementaranalyse von Rohpetroleum*. Rohpetroleumsorten, die bei der trockenen Dest. viel Kohle hinterlassen, sind bei Anwendung leicht schmelzbarer Glaskugeln schwer verbrennbar, da das erweichende Glas oft Kohleteilchen einschließt. Vf. hat zur Vermeidung dieses Übelstandes durch Ausziehen an einem Ende geschlossener Jenaer Glasröhren

keulenförmige Gefäße mit je nach der Flüchtigkeit des zu verbrennenden Petroleums mehr oder minder langem und engem Hals hergestellt, die eine vollständige Verbrennung des zurückbleibenden Kohlenstoffs gestatten. Bei sehr wenig flüchtigen Petroleumsorten lassen sich auch mit Haken und Glasdeckel versehene Schiffchen aus schwerschmelzbarem Glas verwenden. (Bull. Soc. des Sciences de Bucarest 14. 314—16. Mai-August. Bukarest. Chem. Inst. d. Univ.)

BLOCH.

Hans Sichling, *Über die Warthasche Methode der Härtebestimmung in Wasser*. Die WARTHASche Methode (vgl. über dieselbe PFEIFER, Z. f. angew. Ch. 15. 198; C. 1902. I. 895, sowie GRITNER, Z. f. angew. Ch. 15. 850; C. 1902. II. 857) ver-

dient wegen ihrer Einfachheit und leichten Ausführbarkeit volle Beachtung, besonders auch von Seiten der Gerbereichemiker. Bei vergleichenden Verss. mit dem CLARKschen Verf. lieferte das WARTHAsche erheblich zuverlässigere Zahlen besonders in Fällen, in denen die Anwendung von Seifenlsg. Schwierigkeiten bereitet. Aber auch die alte CLARKsche Methode ist bei sorgfältiger Ausführung wohl zu gebrauchen, während andererseits, wie schon GRITNER (l. c.) gezeigt, das WARTHAsche Verf. bei sehr kalkreichen, weichen Wässern unzuverlässig wird, indem das feinkristallinisch ausfallende Calciumcarbonat leicht durch das Filter geht. Man hilft sich entweder durch Verwerfen des ersten Anteils des Filtrats oder am zweckmäßigsten durch Zurückgießen aufs Filter. Selbstverständlich ist das WARTHAsche Verf. nur mit Vorsicht zu gebrauchen, wenn die Wässer von Natur aus Soda enthalten oder damit weich gemacht worden sind. (Deutsche Gerberzeitung; Collegium 1905, 271—76. 26/8. Freiberg i/S. Lab. Deutsche Vers.-Anst. für Lederindustrie.) ROTH-Breslau.

John Sebelien, *Zur Frage der Titerstellung von Normalsäuren.* Nach unserer jetzigen Auffassung von den wss. Lsgg. ist eine Normal säure als eine Lsg. von freiem Wasserstoffion in einer Konzentration von 1 Prom. (1 g für 1 l) und eine Normallauge als eine Lsg. von 17 g Hydroxylion für 1 l zu definieren. Der Titer der Titrierfl. ist durch titrimetrische Prozesse festzusetzen, und zwar derjenigen Art, wozu die betreffende Titrierfl. ihrer Gebrauch finden soll. Als Ur titersubstanzen für SS. kommen an erster Stelle in Betracht Soda und Na-Oxalat nach SÖRENSEN. Vfs. Arbeit ist einem Vergleich der Sicherheit dieser beiden Substanzen gewidmet, der zu Gunsten des Na-Oxalats ausfällt. Bei der Calcinierung von Soda wird stets etwas Hydroxyd gebildet, das man leicht durch die Rotfärbung bei Zusatz von Chlorbarium und Phenolphthalein nachweisen kann, während Dicarbonat und krist. Soda bei gleichen Zusätzen ungefärbte Lsgg. geben. Die Löslichkeit des BaCO_3 wird durch einen Überschufs von BaCl_2 praktisch aufgehoben. Eine weitere Unannehmlichkeit der Soda ist ihre große Hygroskopizität, die sich selbst in Gläschen mit eingeschlifenen Stopfen bemerkbar macht. Im Gegensatz hierzu ist Na-Oxalat völlig unhygroskopisch und lässt sich leicht und sicher in Na_2CO_3 umwandeln, sobald man eine Spiritusflamme benutzt u. Gas vermeidet. Was die Wahl des Indikators anbetriift, so erhält man überall beim Titrieren mit Methylorange einen etwas kleineren Titer als mit Phenolphthalein, was mit der Theorie übereinstimmt. Vf. gibt dem Na-Oxalat als Ur titersubstanz unbedingt den Vorzug. (Chem.-Ztg. 29. 638—42. 14/6. Aas. Chem. Lab. der landw. Hochschule.) Wox.

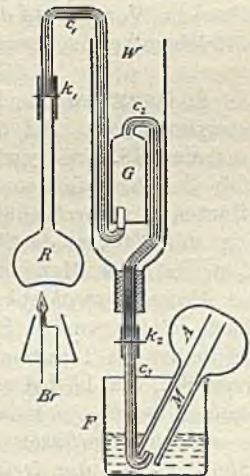


Fig. 39.

B. Pfyl, *Ein neues einfaches Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure bei Gegenwart von organischer Substanz.* R (Fig. 39) ist ein Kolbchen von 75 ccm Inhalt. Man verdampft in ihm die Fl. unter Zugabe einiger Bismutstückchen und etwas Talg bis auf etwa 5 ccm, wobei man das Gasableitungsrohr C in W. einsenkt, schließt beim Abstellen der Flamme die Klemme k_1 u. saugt durch c_1 etwa 20 ccm einer Lsg. von 30 g Eisenchlorür in 50 ccm verd. HCl (600 ccm W. + 400 ccm konz. HCl) ein, schließt mit der Klemme und stellt das Kolbchen in ein kochendes Wasserbad. Das allmählich sich entwickelnde Stickoxyd wird sofort vom überschüssigen Eisenchlorür absorbiert. Nach etwa $\frac{3}{4}$ Stdn. saugt man etwa 10 ccm

ausgekochte, verd. H_2SO_4 in das Kölbchen, wobei man dasselbe so bewegt, daß der Hals von allen Seiten bespült wird. Dann versieht man die Kapillare mit einem Bunsenventil und verbindet sie mit der Glocke *G*. Der Waschapp. *W* besteht aus 2 ineinander geschobenen Vorstößen. Man füllt den App. mit ausgekochtem, 15%igem NaOH, öffnet die Klemme k_2 und läßt so viel NaOH ablaufen, bis das Flüssigkeitsniveau gerade über der Glocke steht.

Das Kölbchen *A* wird mit verd., ausgekochter H_2SO_4 (1 : 4) gefüllt, das Mischrohr *M* eingeschoben und das mit dem Finger verschlossene Kölbchen in das mit H_2SO_4 gefüllte Gefäß *P* gebracht. Man gießt jetzt etwa $\frac{4}{5}$ der H_2SO_4 ab und stülpt das Kölbchen auf das untere Ende des Gasableitungsrohres c_3 , entfernt die Klemme k_1 und erwärmt vorsichtig mit einer Stichflamme. Das Gas sammelt sich zunächst unter der Glocke. Man kann ungefähr das Gasvolumen abschätzen und gibt nun dementsprechend eine abgemessene Menge $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat in *F*. Durch Öffnen der Klemme k_2 strömt das Gas in das Absorptionskölbchen. Nun kocht man so lange, bis keine Gasblasen mehr aufsteigen, u. entfernt die Flamme. Nachdem schließlich der Waschapparat ganz mit Natronlauge gefüllt worden ist, steigen die letzten Reste des Gases in das Absorptionskölbchen. Man entfernt alsdann die Kapillare c_3 unter dem Kölbchen und spült mit *W*. ab. Durch Hin- und Herbewegen des Kölbchens in senkrechter Richtung (mit der Vorsicht, daß die Öffnung immer unter der Fl. bleibt) wird eine gleichmäßige Mischung von Permanganat und H_2SO_4 erzielt. Durch kräftiges Schütteln des Kölbchens verschwindet immer mehr Gas, bis zuletzt nur ein Bläschen von etwa 0,1 ccm (der nicht verdrängten Luft entsprechend) übrig bleibt.

Man läßt nunmehr die Fl. aus dem Absorptionskölbchen abfließen, wäscht dieses mit *W*. nach und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Eisenoxydulsalzlsgg. (MOHR'sches Salz) zurück. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4 = \frac{1}{80}$ -n. N_2O_5 . Das Verf. ist sehr genau und übertrifft das Verf. TIEMANN. Bei Verss. wirkten Zusätze von Hühnereiweiß, Karamel, Harn, Rohrzucker, Fäcesauszug bei der Best. gar nicht störend. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 10. 101—4. 15/7. [3/6.] München. Lab. f. angew. Chemie der Univ. München. Vortrag auf der 4. Jahresvers. der freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker in Dresden.)
WOY.

A. Quartaroli und G. Masoni, *Über freie Säuren in Mineral- und Knochen-superphosphaten*. Bei der Beurteilung von Phosphaten kommt auch dem Gehalt an freien SS. eine gewisse Bedeutung zu. Man bestimmt dieselben, indem man 25 g des betreffenden Düngers mit destilliertem *W*. auf 250 ccm bringt, einige Minuten gut durchschüttelt, möglichst schnell über Faltenfilter filtriert, 50 ccm der Lsg. mit 250 ccm destilliertem *W*. verd. und die so erhaltene, farblose Lsg. mit $\frac{1}{2}$ -n. NaOH u. Methylorange titriert. Nach etwa 100 Analysen der Vff. enthalten die *Mineralsuperphosphate* meist 5,20—10,98% freie SS., berechnet als Phosphorsäure, einige wenige Proben enthielten nur 2,6%; die *Knochenphosphate* dagegen, bei denen die Titration auf Schwierigkeiten stößt, weisen weit geringere Mengen freier SS., nur höchst selten über 2,5%, auf. Waren größere Mengen von SS. vorhanden, 5—6%, so konnten Vff. sich, in einem Falle auch u. Mk., überzeugen, daß es sich um Verfälschungen der Knochen- mit Mineralphosphaten handelte. Zur Identifizierung der freien SS. diente auch ihr Inversionsvermögen auf Saccharose. Vff. bereiteten zu diesem Zweck $\frac{1}{30}$ -n. Lsgg. von den Phosphaten sowie zum Vergleich von H_2SO_4 und H_3PO_4 ; 50 ccm dieser Lsgg. wurden in ein Bad von 25° gestellt, nach $\frac{1}{2}$ Stunde 1 g reine Saccharose hinzugefügt, nach 6—12 Std. mit 10%ig. NaOH auf 100 ccm aufgefüllt und in 50 ccm des Filtrats der invertierte Zucker, wie üblich, mittels FEHLING'scher Lsg. bestimmt, indem das durch *H* reduzierte Oxydul als metallisches Kupfer gewogen wurde. Dabei wurde eine Inversions-

konstante für die Mineralphosphate gefunden, die niedriger war als die reiner Phosphorsäure, weit unter der von Schwefelsäure lag und bei den Knochenphosphaten noch tiefer sank. Vf. glauben daher durch Best. der freien SS. durch Titration oder Ermittlung der Inversionsfähigkeit auf einfache Weise feststellen zu können, ob eine Verfälschung eines Superphosphats vorliegt oder nicht. Bei mit Ammoniumsulfat versetzten Superphosphaten ist allerdings die Titration mit Methylorange nicht durchführbar. Das verschiedene Verhalten der Mineral- und Knochenphosphate ist wohl durch die verschiedene physische Beschaffenheit, besonders Porosität der zu ihrer Bereitung dienenden Materialien zu erklären. (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 492—502. [11/5.] Pisa. Agrikulturchem. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

Juan Fages Virgili, *Über die quantitative Bestimmung des Arsens als Magnesiumpyroarseniat*. Für die Best. des Arsens kommen hauptsächlich die Verff. in Betracht, die fünfwertiges Arsen voraussetzen, weil die Umwandlung des dreiwertigen in das fünfwertige Arsen leichter als in umgekehrtem Sinne ohne Verlust ausführbar ist. Die wichtigste ist die als Mg-Pyroarseniat. Jedoch ergibt diese Methode erfahrungsgemäß zu niedrige Resultate, und zwar sind die Einäscherung des Filters, das Glühen des Nd. und die Löslichkeit des Nd. als Fehlerquellen anzusehen. Das Glühen des Ammoniummagnesiumarseniats und die Einäscherung des Filters verursacht stets Verluste, und zwar sind diese bisweilen sehr groß und so veränderlich, daß sich ein Korrektionskoeffizient daraus nicht ableiten läßt. Zur Vermeidung dieser Fehlerquellen benutzt Vf. eine von DE KONINCK eingeführte Abänderung (Z. f. anal. Ch. 29. 165), er löst die Gesamtmenge des filtrierten und ausgewaschenen NH_4 -Mg-Arseniats in heißer verd. HNO_3 , dampft die Lsg. in einer Porzellanschale ein und glüht im Porzellantiegel erst vorsichtig, dann schnell bis zu heller Rotglut, die man 10 Minuten unterhält.

Sodann behandelt Verfasser eingehend die Löslichkeitsverhältnisse des NH_4 -Mg-Arseniats. Besondere Verss. haben ergeben, daß sich 1 Teil wasserfreien Arseniats bei 17° in 19762 Teilen 2,5%igen NH_3 löst. Die praktische Löslichkeit unter den Bedingungen der Analyse ist jedoch 1 : 30000 oder 0,001 g für je 30 ccm. Als Korrektionsfaktor könnte man im Prinzip für je 100 ccm gebrauchter Fl. 0,0013 g As in Rechnung setzen. Die im Nd. zurückgehaltenen, nicht auswaschbaren Verunreinigungen kompensieren aber unabhängig von dem Gewicht oder der M. des Nd. innerhalb gewisser Grenzen die durch Löslichkeit verursachten Verluste. Die Löslichkeit des Nd. ist in den Waschwässern und in der Lsg., in der er entstanden ist, nahezu gleich. Damit die Kompensation vollständig oder fast vollständig sei, ist diejenige Konzentration am geeignetsten, bei der 1 dg As 300 ccm von der Gesamtmenge des Filtrats entspricht. Infolgedessen berechnet man das Gewicht des As aus dem gewogenen Pyroarseniat, drückt es in Decigrammen aus und multipliziert es mit 300. Innerhalb der Grenzen 250—350 ccm für 1 dg As darf man keinen Korrektionsfaktor anwenden. Ist die Konzentration der Lsg. größer, so muß eine Minuskorrektion vorgenommen werden. Da diese sich indes nur schwer bestimmen läßt, so vermeidet man in der Praxis besser diesen Fall. Ist die Konzentration der Lsg. geringer, d. h. über das zulässige Maß hinausgehend, so muß man auf je 100 ccm der weiteren Flüssigkeitsmenge einen Korrektionskoeffizienten von 0,0013 g As einführen.

Ammoniumsalze erhöhen die Löslichkeit des Arseniats. Man wird daher einen sehr großen Säureüberschuß durch Eindampfen entfernen oder der lösenden Wrkg. des Ammoniumsalzes durch einen großen Überschuß von Ammoniak entgegenwirken. Wahrscheinlich wird auch ein Überschuß von Mixtur oder besser noch Hinzufügung von etwas reinem Magnesiumsalz dieselben Dienste leisten, was jedoch Vf. noch nicht untersucht hat. Ammoniumtartrat beeinflusst die Löslichkeit weniger

als das Chlorid. Schwefelammonium im Überschufs schadet nichts, begünstigt vielleicht sogar die Fällung. Die Ggw. großer Mengen Alkalisalze erhöht die Verunreinigungen des Nd., so daß sie durch den Verlust durch Löslichkeit nicht mehr kompensiert werden, und man zu viel erhält. (Z. f. anal. Ch. 44. 492—516.) Woy.

G. Vortmann und A. Metzl, *Zur quantitativen Bestimmung des Antimons als Trisulfid und dessen Trennung von Zinn*. Das aus schwach saurer Lsg. gefällte Sb_2S_3 ist voluminös und schlecht filtrierbar. Vff. haben gefunden, daß sich das Sb aus stark saurer Lsg. dagegen als kristallinisches, schwarzes Sb_2S_3 abscheidet, das leicht filtrierbar ist. Man setzt auf 100 ccm neutrale Lsg. 24 ccm konz. HCl zu, erhitzt zum Sieden, stellt das Gefäß, am besten einen Erlenmeyerkolben, in ein sd. Wasserbad und fällt durch einen schnellen H_2S -Strom. Das Sb_2S_3 fällt zuerst gelblich, wird dann röter und schließlich schnell schwarz. Der Übergang in die kristallinische Form wird durch öfteres Schütteln des Kolbens wesentlich beschleunigt. Die Fällung ist in 30—35 Minuten beendet. Man verd. jetzt mit dem gleichen Vol. W., leitet nochmals H_2S ein, bis die eintretende gelbe Trübung wieder verschwunden ist, filtriert durch einen Goochtiegel mit der Saugpumpe, wäscht mit W., schließlich mit etwas A. aus und erhitzt im CO_2 -Strome auf 270—280°. Da sich die stets nur geringe Menge Schwefel im Nd. schnell auswaschen läßt, kann man noch besser den Nd. nach dem Auswaschen mit W. dreimal mit A. waschen, dann mit einem Gemenge von A. und CS_2 , schließlich mit CS_2 allein, dann mit A. und endlich mit Ä. Der Tiegel wird dann 20—30 Minuten bei 110° getrocknet, erkalten gelassen und gewogen. Um die Säurezugabe richtig zu bemessen, neutralisiert man die Lsg. mit Phenolphthalein als Indikator und verd. sie auf 100 ccm.

Eine weitere wesentliche Vereinfachung erfährt die Best. des Sb durch Überführung des schwarzen Sb_2S_3 -Nd. in Antimonsäure. Man filtriert durch ein Papierfilter, wäscht mit W. und dann mit A. aus und bringt den feuchten Nd. samt Filter in einen geräumigen Tiegel. In diesem befindet sich bereits eine gewogene Menge, 2,5—3 g, eines früher bereiteten Gemisches von Eisenoxyd und Eisenoxydnitrat, mit welchem das Filter gut umhüllt wird. Man erhitzt den Tiegelinhalt zuerst sehr vorsichtig durch Fächeln mit der Flamme, bis die Feuchtigkeit des Filters verjagt ist, verascht dann das Filter bei niedriger Temperatur, vermischt den Nd. gut mit dem Eisenoxyd und erhitzt stärker, schließlich auf dem Gebläse. Zur Oxydation verwendet man am besten ein Gemenge von 3 Teilen Eisenoxyd und 1 Teil Eisenoxydnitrat, von dem man sich eine größere Menge bereitet, und feststellt, welche Menge Fe_2O_3 beim Glühen entsteht. Die Gewichtszunahme des Tiegels entspricht dem entstandenen Sb_2O_5 .

Eine vollständige Trennung von Antimon und Zinn in einmaliger Operation wird erzielt, wenn man die Fällung bei Ggw. von P_2O_5 vornimmt. Das Zinn bleibt in Lsg., das Antimon wird als schwarzes, kristallinisches Sulfid gefällt. Man löst die Sulfide beider Metalle in einem mit einer Marke 50 oder 60 ccm versehenen Erlenmeyerkolben in HCl 1:1, neutralisiert durch Soda oder NaOH, Phenolphthalein als Indikator, verd. zur Marke, gibt das gleiche Vol. konz. Phosphorsäure (D. 1,3) zu und auf je 100 ccm Lsg. 20 ccm konz. HCl. Man fällt in gleicher Weise wie oben durch H_2S , läßt den Strom anfangs rasch durchgehen, mäsigt ihn aber, sobald das Sb gefällt ist, auf 2—3 Blasen in der Minute, was von großer Wichtigkeit ist, da sonst 0,2—0,3% Sn mitfallen. Man verd. dann genau wie oben mit dem gleichen Vol. W., leitet nochmals H_2S ein und verfährt wie oben. Im Filtrat stumpft man die S. größtenteils ab und fällt Sn als Sulfid, das sich gut filtrierbar abscheidet. (Z. f. anal. Ch. 44. 525—35. Wien. Lab. f. anal. Chemie an der k. k. Techn. Hochschule.)

Woy.

Carl Friedheim u. Ludwig Jacobius, *Über Metalltrennungen im Salzsäurestrom*. Vf. unterziehen die von JANNASCH in seinem „Praktischen Leitfaden der Gewichtsanalyse“ angegebenen Metalltrennungen im HCl-Strome einer eingehenden Nachprüfung, auf Grund deren sie die JANNASCHSchen Methoden sehr ungünstig beurteilen und mehrfach als direkt fehlerhaft verwerfen, während ein Teil zwar an sich brauchbar ist, aber gegenüber den alten Methoden der betreffenden Metalltrennungen keine Vorteile bietet. (Z. f. anal. Ch. 44. 465—91. Juli. [Febr.] Bern. Anorg. Lab. der Univ.) Woy.

A. Christensen, *Bestimmung von metallischem Eisen in Ferrum reductum*. Vf. hält von den Methoden, die eine Reduktion von Halogenverb. zur Grundlage haben, die WILNERSche Sublimatmethode für die relativ beste und bedauert deren Ersatz in der 4. Auflage des deutschen Arzneibuches durch die Jodjodkaliummethode. Unter den älteren Methoden verdient die Eisenchloridmethode der Vergessenheit entzogen zu werden. Sie ist schnell und sicher, sobald man eine säurefreie Eisenchloridlg. verwendet, die man durch Lösen von wasserfreiem Eisenchlorid in W. leicht erreicht. Geringe Mengen Ferrooxydsalz bestimmt man ein für alle mal u. bringt sie in Abzug. Die Rk. verläuft nach der Gleichung: $\text{Fe} + 2\text{FeCl}_3 = 3\text{FeCl}_2$. Man bringt etwa $\frac{1}{2}$ g reductum in einen vorher mit CO_2 gefüllten 100 ccm-Kolben, gibt 50 ccm Eisenchloridlg. zu und schüttelt den Kolben während 15—20 Minuten wiederholt, entweder bei verschlossenem Kolben oder unter fortgesetzter langsamer CO_2 -Zuleitung. Man füllt mit ausgekochtem W. zur Marke, läßt gut verschlossen über Nacht stehen und entnimmt 10—20 ccm zur Titrierung mit KMnO_4 . Man gibt diese Menge in ausgekochte und im CO_2 -Strome erkaltete gelassene 50 ccm 10%ige H_2SO_4 . Die Ergebnisse stimmten sowohl mit den nach WILNER, wie volumetrisch nach der Wasserstoffmethode gewonnenen Werten gut überein. Bei letzterem Verf. ist zu beachten, daß nur, wenn alles Eisenoxyd als Ferroxyd vorliegt, direkt mit den titrimetrischen Methoden vergleichbare Zahlen erhalten werden. Höhere Oxyde werden durch den entstehenden naszierenden Wasserstoff, bezw. das gebildete Eisenoxydsalz durch das metallische Eisen reduziert. Zur Korrektur addiert man zu der durch Messung des H bestimmten Menge metallischen Eisens den in der S. ungel. gebliebenen Rest und multipliziert die Differenz beider von 100 mit dem Faktor $\frac{\text{Fe}_3\text{O}_4}{4\text{FeO}} = \frac{232}{388}$, um die Oxyduloxydprocente zu erhalten. Der Unterschied dieses Wertes von obiger 100-Differenz ist noch als Fe in Rechnung zu setzen. (Z. f. anal. Ch. 44. 535—40. Kopenhagen. Pharm. Lehranstalt.) Woy.

Percy H. Walker, *Chemische Glaswaren*. Von größerer praktischer Wichtigkeit als die Unterschiede in der Löslichkeit der für chemische Zwecke angewendeten Gläser sind die Unterschiede bezüglich Brechens u. Zerspringens durch Temperaturänderungen. Vf. stellte daher mit Bechergläsern und Flaschen verschiedener Herkunft, die in Amerika auf den Markt kommen, nachstehende Prüfungen an: 1. Best. der chemischen Zus. Das Bor wird hierbei am besten nach der von SARGENT (Journ. Americ. Chem. Soc. 21. 858; C. 99. II. 886) angegebenen Kombination der GOOCHSchen u. THOMSONSchen Methode bestimmt, für die Titration statt Glycerin aber Mannit angewendet. — 2. Vorbehandlung. Alle Proben wurden mit reinem W. sorgfältig gewaschen, mit reinem W. 24 Stdn. lang bei 20—25° stehen gelassen, dann mit reinem W. ausgeschüttelt u. getrocknet. — 3. Mechan. Proben A. Bechergläser wurden zu $\frac{1}{4}$ mit einer 10%igen Lsg. von Kochsalz gefüllt, auf den Dampftisch gestellt und zu vollständigem Trockenwerden eingedunstet. Der Rückstand wurde in W. gelöst und die Eindunstung wiederholt, dieser Prozeß viermal durchgeführt, das Becherglas schließlic, nachdem es trocken geworden, 6 Stdn.

auf dem Dampftisch stehen gelassen. Nach jedem Eindunsten wurde sorgfältig nach kleinen Rissen Umschau gehalten (diese Probe ist neu und rührt von L. S. Munson her); die übrigen mechanischen Prüfungen waren die schon früher gebrauchten, desgleichen 4. die Löslichkeitsbestst.

Bezüglich der Zus. konnten 2 Gruppen unterschieden werden, Alkalikalksilikate u. Borosilikate, in denen ein Teil des Ca durch Zink ersetzt war. Alle Borosilikatgläser wiesen eine ständige Handelsmarke auf. — Der Prüfung 3A hielten nur die besseren Gläser stand, nämlich sämtliche Borosilikatgläser und KAVALIERS böhmisches Glas. Diese Probe gibt im Verein mit der folgenden bei *Bechergläsern* entscheidende Auskunft: die Gefäße wurden mit 100 ccm neutralem W. gefüllt, mit Platindeckeln bedeckt, 48 Stdn. auf den Dampftisch gestellt, gekühlt, auf 150 ccm mit neutralem W. aufgefüllt und 100 ccm davon mit 20 ccm einer äth. Jodeosinlsg. (0,002 g in 1000 ccm) titriert. Ist Alkali im W., nimmt dieses rote Färbung an, die beim Zufügen von $\frac{1}{60}$ -n. H_2SO_4 -Lsg. (MYLIUS, FÖRSTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 1482; C. 91. II. 278) verschwindet. Wird zum Neutralisieren mehr als 0,4 ccm $\frac{1}{60}$ -n. H_2SO_4 verbraucht, so zeigt sich das Glas, auch anderen Prüfungen gegenüber, schlecht. — Bemerkenswert ist, daß dasselbe Glas als Becherglas gegenüber Reagenzien widerstandsfähiger ist wie als Flasche, was wahrscheinlich von den Unterschieden in der Kühlung herrührt. — Die von STAS angewendeten Gläser (alle Analysen u. Prüfungsergebnisse sind im Original in Tabellen angegeben) sind gute Gläser u. nähern sich der „normalen“ Formel $R_2O : R''O : SiO_2 = 1 : 1 : 6$. Aber nicht alle Gläser dieser Zus. sind gute Gläser.

Im allgemeinen darf aus den Unterss. der Schlufs gezogen werden, daß die mit Handelsmarke versehenen Gläser Zinkborosilikatgläser sind. Von diesen ist das Wiener Normalglas das gegen Reagenzien am wenigsten widerstandsfähige, u. seine Eigenschaften nähern sich den Alkalikalkgläsern; die anderen Gläser mit Handelsmarke zeigen sehr wenige Unterschiede. Das in Amerika verkaufte Alkalikalksilikatglas ist von ganz schlechter Qualität. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 865 bis 875. Juli. [14/4.] Contracts Lab., Bureau of Chemistry, Washington.) BLOCH.

W. Croner und W. Cronheim, *Über eine neue Milchsäureprobe*. Vf. wenden zum *Nachweis von Milchsäure im Magensaft* das von VOURNASOS (Z. f. angew. Ch. 15. 172; C. 1902. I. 832) angegebene Prinzip an. Sie führen die Milchsäure durch Jodlsg. in Jodoform und dieses durch Anilin in das Isocyanphenyl über, welches letztere schon in den geringsten Mengen sich durch den Geruch bemerkbar macht. Es werden 2 g Jodkalium in (höchstens 5 ccm) W. aufgel., 1 g sublim. gepulvertes Jod eingetragen, die Lsg. über Asbest oder Glaswolle filtriert und auf 50 ccm aufgefüllt. Der Fl. setzt man dann 5 ccm Anilin zu und bewahrt die fertige Lsg. in einer dunkelgefärbten Flasche auf. Von dem auf Milchsäure verdächtigen, filtrierten Magensaft werden einige ccm, event. noch mit W. verd., mit 10%iger Kalilauge stark alkal. gemacht, einige Minuten gekocht u. dann mit wenigen ccm der Jodlsg. versetzt. Bei Ggw. von Milchsäure tritt der widerliche Isonitrilgeruch auf. — Eine Ausschüttlung des Magensafts mit Ä. bei geringen Mengen von Milchsäure ist nicht erforderlich; noch bei 0,0025 g Milchsäure pro 100 ccm Magensaft war der Isonitrilgeruch deutlich. Alkohol u. Aceton, die ebenso wie Milchsäure reagieren, lassen sich leicht entfernen.

Man kann auch die Probe zum Nachweis von Aceton im Harn anwenden. (Berl. klin. Wechschr. 42. 1080. 21/8.) PROSKAUER.

A. F. Holleman u. C. L. Jungius, *Untersuchung von o-Nitrotoluol auf geringe Mengen p-Nitrotoluol*. Vf. hat das nach dem Patent Kl. 120. Nr. 158 219 vom 8/11. 1903. [14/2. 1905] (C. 1905. I. 702) gereinigte o-Nitrotoluol der Farbwerke

vorm. MEISTER, LUCIUS u. BRÜNING, Höchst a. M. durch Reduktion mit Fe-Pulver u. HCl (70 g Fe und 800 ccm W. mit mehrmaligem Zusatz von 10 ccm konz. HCl auf 46 g o-Nitrotoluol) quantitativ in o-Toluidin umgesetzt und über das Oxalat die Acetylverb. hergestellt, die völlig rein bei 109,1° schm. Aus der Differenz des F. der aus den Mutterlaugen gewonnenen Kristalle 108,1° wurde auf eine Verunreinigung des Präparats mit 0,4% p-Nitrotoluol geschlossen. (Chemisch Weekblad 2. 553 bis 554. 26/8. [Juli.] Amsterdam. Chem. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

Charles H. La Wall, *Verhalten des Vanillins bei den Formaldehydnachweisen.* Vf. hat das Verhalten des Vanillins gegenüber einigen Reagenzien untersucht, die mit Formaldehyd charakteristische Farbrrk. geben sollen, und hat die Resultate der Unters. in einer Tabelle zusammengestellt:

	Milch	Milch mit Form- aldehyd 1 : 20 000	Form- aldehyd 1 : 20 000	Vanillin 1 : 1000	Milch mit Vanillin 1 : 10 000
Phenol	keine Rk.	nelken- braune Zone	nelken- braune Zone	nelken- braune Zone	nelken- braune Zone
Resorcinol	keine Rk.	nelken- braune Zone	nelken- braune Zone	nelken- braune Zone	nelken- braune Zone
HEHNERS Reagens	keine Rk.	violette Zone	violette Zone	violette Zone	violette Zone
Phloroglucol.	—	—	kirschrot	keine Rk.	—
Phenylhydrazin:					
a) mit Nitroprussid-Na	gelb	grün	blau	keine Rk.	gelb
b) Ferricyankalium	—	—	rot	blafsrot	—
Salzsäure	braunrosa	purpur- rosa	—	—	braunrosa
Resorcinal Soda	gelblich- braun	rot	rot	keine Rk.	gelblich- braun

Der Resorcinol-H₂SO₄-Nachweis gab noch bei Vanillinlsgg. bis 1 : 200 000 positive Resultate, ebenso der HEHNERSche Nachweis. Die Rk. mit Phenol-H₂SO₄ war nicht ganz so empfindlich, gelang aber noch bei einer Verdünnung 1 : 100 000. Cumarin, das vielfach zusammen mit Vanillin vorkommt, trat mit keinem der angewandten Mittel in Rk. (Amer. Journ. Pharm. 77. 392—94. August. [Juni.*]) LEIMBACH.

B. Pfyl u. Br. Linne, *Über quantitative Hydrolysen von Saccharose, Maltose, Laktose und Raffinose.* R (Fig. 40) ist ein Rohr aus Kupferbronze von etwa 30 cm Höhe, 3,2 cm innerem und 4 cm äußerem Durchmesser, das oben mit einem Gewinde versehen ist, auf welches mittels Bleisicherung ein Aufsatz A aufgeschraubt werden kann. Der Aufsatz hat seitlich das Manometer m, im Inneren ein Kegelventil v, oben die mit Bleisicherung aufgeschraubte Kappe k. Man verbindet k mit einer CO₂-Bombe, bringt einen Überschuss des gewünschten Druckes in den Zylinder ein, läßt dann die CO₂ langsam durch das Ventil entweichen u. schließt k völlig ab. In den Zylinder paßt ein dickwandiges, oben verengtes u. mit Marke versehenes Glasrohr G. Die Verengung mit der Marke gestattet ein genaues Ablassen der Fl. Während der Hydrolyse wird die Röhre in ein Glycerinbad gehängt, und zwar so tief, daß sich inneres und äußeres Flüssigkeitsniveau gleich sind.

Vf. verstehen unter der spezifischen Drehungsdifferenz der Drehung von 1 g irgend einer Zuckerart vor und nach der vollständigen Hydrolyse im LANDOLT'schen App. im 200 mm Rohr bei 20° bestimmt und bezeichnen sie mit δ_D^{20} . Unter einer quantitativen Hydrolyse, z. B. der Saccharose, verstehen sie die vollständige Überführung in Glucose und Fruktose der Gleichung gemäß und nicht den Abbau bis zu einem empirisch gefundenen unter gleichen Bedingungen sich gleichbleibenden Punkt.

Vf. haben nun gefunden, daß Saccharose bei 125° unter 20 Atm. CO₂-Druck in 2³/₄ Stunden quantitativ gespalten wird. Es tritt alsdann der tiefste Punkt der Drehung und eine Drehungsdifferenz ein, die über 1/2 Stunde anhält. Die Lsg. bleibt klar u. farblos, $\delta_D^{20} = 1,7404^\circ$. Unter diesen Bedingungen wird, wie besondere Verss. zeigen, weder Dextrin, noch Maltose, noch Laktose verändert. Die vollständige Hydrolyse der Raffinose in Melibiose u. Fruktose ist bei 20 Atm. CO₂-Druck und 125° in 3 Stdn. erreicht, $\delta_D^{20} = 1,0303^\circ$. Hieraus berechnet sich $[\alpha]_D^{20}$ der Melibiose zu 127,55° was mit der von SCHEIBLER angegebenen $[\alpha]_D^{20} = 127,3^\circ$ sehr gut übereinstimmt.



Fig. 40.

Als die günstigsten Bedingungen zur Inversion der Maltose wurden ermittelt eine 2%ige Benzolsulfosäure 2¹/₂ Stdn. bei 110° einwirkend. $\delta_D^{20} = 1,6318^\circ$ statt berechnet 1,6312°. Unter diesen Bedingungen sind Saccharose, bezw. Invertzucker zu 17% zerstört. Dieser %-Satz ist unabhängig von der Konzentration der Zuckerlsg. und der Höhe des Druckes. Laktose wird durch 2%ig. Benzolsulfosäure bei 110° in 2³/₄ Stunden quantitativ hydrolysiert $\delta_D^{20} = 0,2771^\circ$. Unter diesen Umständen werden im Durchschnitt 19% Saccharose, bezw. Invertzucker zerstört.

Das Verf. dient zunächst zur vollkommen sicheren Feststellung der Reinheit einer Zuckerart. Man löst z. B. etwa 5 g (eine genaue Wägung ist nicht erforderlich) einer Zuckerart in 100 ccm W., polarisiert im 200 mm-Rohr bei 20° und berechnet aus der abgelesenen Drehung den %-Gehalt der Zuckermenge nach der

Gleichung $\% \text{ Zucker} = \frac{100\alpha}{[\alpha]_D^{20} \cdot 2}$. Nun wird nach den bei der Zuckerart ange-

gebenen Bedingungen hydrolysiert und die Enddrehung $= \alpha_1$ abgelesen. Die Drehungsdifferenz ist demnach $\alpha - \alpha_1$. Dividiert man mit der praktischen, spezifischen Drehungsdifferenz oder noch besser mit dem arithmetischen Mittel aus praktischer und berechneter spezifischer Drehungsdifferenz, so findet man ebenfalls die

Zuckermenge. $\% \text{ Zucker} = \frac{\alpha - \alpha_1}{\delta_D^{20}}$. Ist der Zucker rein, so müssen die auf verschiedenem Wege gefundenen Zuckermengen vollkommen übereinstimmen. Geringste Verunreinigungen geben schon große Differenzen. Das Verf. gestattet ferner die Best. der Saccharose neben allen anderen Zuckerarten, ausgenommen Raffinose, ist also ohne weiteres zur Best. von Saccharose in Honig und kondensierter Milch verwendbar. $\% \text{ Saccharose} = \frac{\alpha - \alpha_1}{1,7396}$. Ferner lassen sich Maltose u. Laktose neben

Glucose und Galaktose bestimmen, $\% \text{ Laktose} = \frac{\alpha - \alpha_1}{0,2784}$, $\% \text{ Maltose} = \frac{\alpha - \alpha_1}{1,6315}$.

Ebenso läßt sich Raffinose neben allen anderen Zuckerarten, Saccharose ausge-

nommen, bestimmen: % Raffinose = $\frac{\alpha - \alpha_1}{1,0305}$. Will man Raffinose u. Saccharose nebeneinander bestimmen, so kann man mit Hilfe von α_D^{20} u. δ_D^{20} zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten aufstellen u. daraus beide Zuckerarten berechnen. Schliesslich kann man Maltose u. Laktose nebeneinander bestimmen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 10. 104—10. 15/7. [3/6.*] München. Mitt. aus d. Lab. f. angew. Chem. d. Univ. Vortrag gehalten auf d. 4. Jahresvers. d. freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker in Dresden.) Woy.

W. C. de Graaff, *Diphenylhydrazin als Reagens auf Laktose*. Ein Tropfen Diphenylhydrazin, das aus dem salzsauren Salz durch NaOH in Freiheit gesetzt u. in Ä. aufgenommen, nach dem Verdunsten des Ä. aber als braunviolettes, nach einiger Zeit fest werdendes Öl zurückgeblieben war, wird zu einigen mg Laktose gesetzt u. mit 2—3 Tropfen Eg. gekocht. Die ursprünglich violettrote Farbe geht in Gelb- und Braunrot über, während die Viskosität augenscheinlich zunimmt. Bei vorsichtigem Weitererhitzen tritt dunkelschwarzgrüne Färbung auf, die schliesslich einem Braun Platz macht. Fügt man nach dem Auftreten der grünen Färbung einige ccm 70%igen A. zu, so wird eine charakteristisch grüne Fl. erhalten. Auch Amylalkohol, Chloroform und Ä. lösen den Farbstoff, der in W. und CS₂ unl. zu sein scheint.

Arabinose, Fruktose, Glucose, Galaktose, Mannose, Saccharose, Maltose, Melibiose, Dextrin, Amylum und arab. Gummi liefern mit Diphenylhydrazin nur tief rotbraune Farben. Infolge dessen lässt sich diese Rk. zur sicheren Auffindung von Laktose in Gemischen von gleichen Teilen Laktose, Glucose und Saccharose, und von Saccharose mit 10% Laktose verwenden. (Pharmaceutisch Weekblad 42. 685 bis 686. 26/8. [Juni.] Leiden. Gemeindeapotheke.) LEIMBACH.

A. Sanna, *Einige Modifikationen der Methode von Timpe, gleichzeitig Trocken-substanz, Fett und Asche in der Milch zu bestimmen*. Die im übrigen empfehlenswerte Methode von TIMPE zur gleichzeitigen Best. von Fett, Trockensubstanz und Asche (vgl. TIMPE, Z. f. öffentl. Ch. 5. 413; C. 99. II. 977) hat einige Unbequemlichkeiten und Fehlerquellen. So schreibt TIMPE ein 4—5-stdg. Trocknen vor, ferner die Benutzung des teuren Goochtiiegels. Vf. empfiehlt an dessen Stelle ein Asbestschiffchen, das man sich selbst aus einem 8 cm langen, 4 cm breiten u. etwa 3 mm dicken Asbestblättchen konkav formt und vor Benutzung mit Ä. behandelt u. glüht. Infolge der breiten Oberfläche dieses Schiffchens und der guten Wärmeleitfähigkeit des Asbests tritt schon nach 2—3 Stdn. Gewichtskonstanz ein. Auch bei der Best. des Fettes erweist sich das Asbestschiffchen wegen seiner Porosität geeigneter und leichter zu handhaben als der Goochtiiegel. Zweckmässig macht man noch die innere Oberfläche des Schiffchens mittels eines Metallstiftes runzlich, damit man die Milch (5 ccm) sehr fein verteilen kann, ohne erst, wie TIMPE vorschreibt, Asbestfasern noch verwenden zu brauchen. Die vom Vf. mitgeteilten Beleganalysen ergaben, dass bei Kuhmilch (4 Proben) mit dem Goochtiiegel erst $\frac{1}{2}$ bis 2 Stdn. später als mit dem Schiffchen Gewichtskonstanz erzielt wurde; bei Schafsmilch (1 Probe) gab der Goochtiiegel schnellere Ergebnisse. (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 461—65. Cagliari. Chem. Inst. d. R. Scuola Oenologica.) ROTH-Breslau.

O. Prandi, *Die Bestimmung der Bernsteinsäure im Wein*. Bei einer Prüfung der Methode von KUNZ (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 6. 721; C. 1903. II. 854) fand Vf., dass dieselbe zwar etwas langwierig, aber nicht schwierig auszuführen ist und alle anderen bekannten Methoden an Zuverlässigkeit u. Genauigkeit übertrifft. Bei der Ausführung der KUNZschen Methode benutzte Vf. statt des SCHACHERL-

schen den bereits früher angegebenen modifizierten (vgl. Vf. und SOSTEGNI, Staz. sperim. agrar. ital. 36. 410; C. 1903. II. 469) Extraktionsapp., der einfacher zu handhaben ist und schneller arbeitet. Die vom Vf. untersuchten Weine aus der Umgegend von Alba (15 Proben) enthielten bei 8,1—11,23 Gew.-% A. und 0,6652 bis 0,9302% Glycerin 0,0820—1,1103% Bernsteinsäure, zumeist zwischen 0,09 bis 0,13%. (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 503—9. [April.] Alba. Chem. Lab. der R. Scuola di Vitecoltura e di Enologia Umberto I.) ROTH-Breslau.

P. Lindner, *Einwandfreie Probenentnahme für die biologische Betriebskontrolle*. Bei der Beaufsichtigung eines Betriebes bezüglich wilder Hefen oder feindlicher Bakterien ist es vor allem von Wert, die Infektionsstelle selbst ausfindig zu machen, wozu ein systematisches Absuchen der Ufer des Bierstromes nach unreinen Zuflüssen nötig ist. Alle Stellen, an denen man mit W. eine milchige Emulsion beim Reiben mit der Hand erhalten kann, sind als Infektionsherde zu beargwöhnen. (Wechschr. f. Brauerei 22. 409—10. 22/7. Berlin. Botan. Lab. d. Versuchs- u. Lehranstalt für Brauerei.) Woy.

H. Beckurts, *Zur Wertbestimmung der Calabarbohnen und des Calabarbohnenextrakts*. Calabarbohnen enthalten neben *Physostigmin* auch *Eseridin* u. das starrkrampferregende *Calabarin*. *Physostigmin* u. *Eseridin* sind in Ä. l., *Calabarin* unl., in Chlf. l. sich alle. Mit NaOH oder Na₂CO₃ zersetzen sich die Basen unter Rotfärbung, mit NaHCO₃ oder KHCO₃, wenn man es nach Übersichten der Alkaloidlsgg. mit Ä. zugibt, bleiben sie länger als 24 Stdn. unzersetzt.

Vf. hat in den *Calabarbohnen* 0,0825—0,084% *Gesamtalkaloid* bestimmt, indem er 20 g gemahlene Bohnen (Sieb V. des D. A.-B.) mit 200 g Ä. übergoss, mit 10 ccm einer 10%igen KHCO₃-Lsg. versetzte und 3 Stdn. unter häufigem Schütteln stehen liefs. 90 g der äth. Lsg. wird abfiltriert, zur Hälfte abdestilliert; was aber von ihr übrig bleibt, unter Zusatz von 10 ccm Petroläther zur Vermeidung der Emulsionsbildung mit 1 × 10 und 3 × 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl ausgeschüttelt. Die vereinigten salzsauren Lsgg. werden mit 45 ccm Äther überschichtet und mit 10 ccm 10%iger KHCO₃-Lsg. durchgeschüttelt, 30 g der äth. Lsg., entsprechend 10 g Bohnen, werden mit 10 ccm $\frac{1}{100}$ -n. HCl, 20 ccm W. und 5 Tropfen alkoh. Jodeosinlsg. versetzt, und der Säureüberschufs mit $\frac{1}{100}$ -n. NaOH zurücktitriert. Emulsionsbildung war bei diesem Verf. nicht störend, der Endpunkt der Titration war gut zu beobachten. Eine geringe Zers. des Alkaloids wurde aber beim Ausschütteln mit KHCO₃-Lsg. doch auch beobachtet.

Zur *Best. des Alkaloids im Calabarbohnenextrakt* werden 3 g Extrakt in 5 g A. und 5 g W. gelöst und mit 75 g Ä. und 10 ccm 10%iger KHCO₃-Lsg. 1 Stde. lang unter häufigem Schütteln stehen gelassen. 50 g Ä. werden abfiltriert u. mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl ausgeschüttelt. Die salzsauren Lsgg. werden mit 80 g Ä. und 10 ccm 10%iger KHCO₃-Lsg. wiederholt kräftig geschüttelt, dann aber 60 g des äth. Auszugs, entsprechend 1,5 g Extrakt, wie oben mit Jodeosin als Indikator titriert. Emulsionsbildung und unscharfer Farbenumschlag erschwert diese Wertbest. (Apoth.-Ztg. 20. 670. 23/8. Braunschweig. Pharmazeut. Inst. der Herzogl. techn. Hochschule.)

LEIMBACH.

H. Wislicenus, *Vorschläge zu den vereinbarten Vergleichsanalysen mit gewachsener Tonerde*. Von der Deutschen Sektion des internationalen Vereins der Leder-Industrie-Chemiker ist beschlossen worden, eine Serie von Vergleichsanalysen mit gewachsener Tonerde und Kasein gemeinsam vorzunehmen. Vf. gibt, wie verabredet, genaue Anweisungen, wie mit der von ihm gelieferten gewachsenen Tonerde zu arbeiten ist. (Collegium 1905. 230—32. 22/7. Tharandt.) Woy.

Walter S. Williams, *Wertbestimmung der Gerbsäure vom Standpunkt des Färbers und Druckers*. Vf. bespricht die Methoden der Analyse von Handelsgerbsäure, Sumach, Katechu und Gambir und teilt seine Erfahrungen auf diesem Gebiete mit. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 877—79. 31/8. [19/5.*]) PRAGER.

Éd. Nihoul, *Einfluss des Vakuums auf die Fixierung des Tannins durch Hautpulver*. Über die Arbeit ist bereits S. 577 referiert. Zeile 6 v. u. lies Filterkerze statt Wachsfilter. (Collegium 1905. 281. 2/9.) BLOCH.

M. Greshoff, *Wertbestimmung von Gambir*, auch *gelbes Katechu* genannt, eines katechinreichen, feinkörnigen Extrakts, der als braune Würfel über Singapore in den Handel kommt u. auf der Malaiischen Halbinsel u. dem Archipel aus Blättern und Zweigen von *Uncaria Gambier Roxb. fam. Rubiaceae* bereitet wird und zu unterscheiden ist von dem in der Literatur (auch in Pharm. Germanica) ihm gleichgestellten „braunen Katechu“, einem harzigen, trockenen Extrakt, der in derselben Gegend aus der Kernhaut von *Acacia Catechu Willd. fam. Leguminosae-Mimoseae* gewonnen wird, gewöhnlich in großen Kuchen auf den Markt kommt und viel Gerbstoff und Phlobaphen enthält.

Qualitative Unters. Durch Kochen von 1 g einer zweckmässig entnommenen Probe Gambir mit 20 ccm 95%igen Spiritus muß man nach dem Filtrieren eine hellrotbraune, nur schwach saure Tinktur erhalten, von der 10 ccm verdampft mindestens 0,35 g Rückstand hinterlassen. Dieser Rückstand mit 2 ccm W. erwärmt, muß eine lichtbraune Lsg. geben, die wenigstens nach 24 Stdn. zu einem gelbweißen Kristallbrei wird. 1 ccm der Tinktur mit 4 ccm NaOH (1 : 10) gemischt, macht 5 ccm PAe. beim Schütteln grün fluoreszierend (brauner Katechu oder reines Katechin gibt diese Rk. nicht). 0,1 ccm (2 Tropfen) dieser Tinktur in 10 ccm W. wird mit 1 Topfen FeCl₃ grasgrün, dann braun.

Quantitative Unters. a) *Löslichkeit*: Man schüttelt 5 g Gambir mit 1 l kurz zuvor gekochtem W. unter Erwärmen, läßt 24 Stdn. im Dunklen stehen und bestimmt den Rückstand von 100 ccm der filtrierten Lsg., nachdem man ihn langsam auf 105° erhitzt u. 3 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten hat. b) *Gerbstoffgehalt*: 125 g des in a) erhaltenen Filtrats schüttelt man kräftig mit 2,5 g voluminösem AlCl₃, läßt 24 Stdn. stehen u. bestimmt den Verdampfungsrückstand von 100 ccm wie oben. Der Gewichtsunterschied der beiden Rückstände (a—b) ist als Gerbstoffgehalt in 0,5 g Gambir zu rechnen. c) *Rohkatechingehalt*: 2 g Gambir mit 2 g Bimsstein fein zerrieben schüttelt man mit 50 ccm Essigäther kräftig aus, läßt 24 Stdn. stehen, filtriert, wäscht mit 2 × 5 ccm Essigäther nach u. bestimmt den Rückstand wie oben. Der Essigätherextrakt, vermindert um den in b) bestimmten Gerbstoffgehalt, entspricht dem Gehalt an Rohkatechin. d) *Gehalt an kristallinem Katechin*. Der in c) erhaltene trockene Extrakt wird in 10 ccm w. W. gelöst, die Lsg. filtriert, mit 5 ccm w. W. nachgewaschen. Lsg. und Waschl. werden vorsichtig gemischt u. zur Kristallisation bei Seite gestellt. Erfolgt die Kristallisation des reinen Katechins, C₁₅H₁₄O₆ + 4H₂O, F. 96°, nicht allein oder durch Zusatz eines fertigen Kristalls, so löst man in der Wärme weitere 0,100 g Katechin auf und bringt sie später von der Gesamtmenge der sich abscheidenden Kristalle in Abzug. Braunes Katechu gab bei diesem Verfahren kein kristallines Katechin. e) *Wasserbest.* 2 g Gambir werden mit 2 g Bimsstein fein zerrieben und bei 105° getrocknet u. gewogen. f) *Aschebest.* 5 g Gambir werden sehr langsam verbrannt.

Die Unters. eines unverfälschten Musters führte zu folgenden Resultaten: Unl. 7,6%, Gerbstoff 24%, Rohkatechin 46%, kristallines Katechin 30—35%, W. ca. 15%, Asche, weiß und voluminös, höchstens 5%. (Pharmaceutisch Weekblad 42. 669—76. 19/3. [Juli.] Haarlem. Lab. des Kol.-Museums.) LEIMBACH.

Walter Lippert, *Über Neuerungen in der Analyse von Lacken und Firnissen im Jahre 1904*. Im Berichtsjahr sind beachtenswerte Arbeiten besonders über die *Analyse von Leinöl* erschienen. In der Fabrikation der Lacke und Firnisse ist dagegen nicht viel Neues bekannt geworden, abgesehen von dem (bis jetzt für die Praxis auch noch bedeutungslosen) Bestreben, die *Kopale* durch einfache Lösungsmittel ohne vorheriges Schmelzen in Lacke zu verwandeln. Vf. gliedert seinen Jahresbericht in die Unterabteilungen: a) Leinöl, Leinölfirnis, Sauerstoffüberträger u. trocknende Öle, b) Terpentinöle, c) Harze, Kopale, Asphalt, Lacke, u. d) Patente. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 12. 158—60. Juli. 185—87. August. und 205—7. September.)

ROTH-Breslau.

Technische Chemie.

Theodor Meyer, *Die Industrie der Phosphorsäureextraktion*. Aus Lahnphosphoriten erhält man mit verd. H_2SO_4 dünne Phosphorsäurelsg., die sogen. „dünne Lauge“, die nach dem Konzentrieren zumeist zur Aufschließung neuer Phosphatmengen zwecks Herst. von Doppelsuperphosphat dient. Bei der Phosphatextraktion ist hauptsächlich maßgebend der Gehalt an Sesquioxiden (Fe_2O_3 , Al_2O_3) in der dünnen Lauge, der als Ursache des sogen. Zurückgehens der wasserlöslichen Phosphorsäure in den Superphosphaten möglichst gering sein soll. Nach eingehenden Betriebsunterrs. wächst er mit der Rührdauer und Temperatur; ähnlich verhalten sich die übrigen Verunreinigungen, wie HF, H_2SiF_6 , CaO. Der Phosphorsäuregehalt des unl. Rückstandes ist am geringsten bei 20 Minuten Rührdauer und wächst wieder mit zunehmender Rührdauer; der Verbrauch an H_2SO_4 wächst mit der Rührdauer u. Temperatur. Das Bemessen der für die Zers. nötigen Menge H_2SO_4 erfolgt auf Grund des SO_3 -Gehaltes in der dünnen Lauge vom vorigen Ansatz; die Best. dieses Gehaltes erfolgt nach GEISSLER dadurch, daß man einige ccm der Lauge mit verd. HCl so weit verd., bis sie durch Zusatz von 5 ccm Chlorbariumlsg. so stark getrübt wird, daß beim Durchsehen durch sie eine Druckschrift von bestimmter Größe eben noch leserlich ist. Der abgepresste Gipschlamm mit 3—4% P_2O_5 kommt als „Dunggips“ oder „Gipsphosphat“ auf den Markt. Das Trocknen von Doppelsuperphosphat aus Lahnphosphoriten erfolgt am besten bei 170° ; bis 120° vermindert sich die Wasserlöslichkeit der Phosphorsäure nicht, von 120 — 170° nimmt sie beträchtlich zu und geht erst bei höherer Temperatur wieder zurück. Außer für Doppelsuperphosphatfabrikation dient die Phosphorsäure aus der dünnen Lauge noch zur Herst. von Natriumphosphat, technisch u. chemisch reiner Phosphorsäure, Phosphorsäurestretorff, sowie der Kalium- und Ammoniumphosphatdüngesalze.

Durch Einrühren äquivalenter Mengen von $(NH_4)_2SO_4$ oder K_2SO_4 in die dünne Lauge und Eindampfen bis 140° , bezw. 110° erhält man die sogen. *Sulfophosphate*, $(NH_4)_2SO_4 + H_3PO_4 = NH_4HSO_4 + NH_4H_2PO_4$; trockene, pulverisierbare, für Mischungen mit Thomasmehl, Staubkalk etc. geeignete Salze. Eine analoge Natriumverb. läßt sich nicht darstellen. Die sogen. „Redondaphosphate“, bei denen der Kalkgehalt ganz zurücktritt und die Basis aus Tonerde mit mehr oder weniger Eisenoxyd besteht, geben beim Aufschließen durch Schmelzen mit übersäuertem Ammoniumdisulfat ebenfalls Sulfophosphat: $2AlPO_4 + 4NH_4HSO_4 + H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 2(NH_4HSO_4 \cdot NH_4H_2PO_4)$. Ein Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$, bezw. K_2SO_4 bindet das hygroskopische $Al_2(SO_4)_3$ zu Alaun. Dem Kaliumsulfophosphat kann man zur Überführung in Kaliumphosphat die Schwefelsäure mit gepulvertem $CaCO_3$, bezw. südbelgischer Phosphatkreide mit 30% $Ca_3(PO_4)_2$ (DRP. 69491) entziehen. — Ein hochprozentiges *Kaliumphosphat* erhält man auch durch Glühen von Chlorkalium mit Phosphorsäure und plötzliches Abkühlen des entstandenen Metaphosphats (DRP. 66976). (Z. f. angew. Ch. 18. 1382—93. 1/9. [26/6.])

BLOCH.

F. Schönfeld, *Die Schwendung bei der Gärung und Lagerung*. Die Höhe der Schwendung bei der Hauptgärung wird verschieden angegeben, von 3—5%, von einigen Praktikern sogar bis 7%. Aus theoretischen Erwägungen ist ein Schwund von 1,2% zu erwarten, wobei aber die im Bier zurückgehaltene CO_2 und die von ihr verursachte Ausdehnung des Biervolumens ganz unberücksichtigt geblieben sind. Bei der Gärung in der Versuchsbrauerei ergibt sich durchschnittlich eine Schwendung von 1,05%. Im Lagerkeller wurde ein Schwund von 1,6% gefunden. Bei den Schwundbest. im Gärkeller hat sich die merkwürdige Beobachtung ergeben, daß das Vol. des schlauchreifen Bieres zusammen mit dem entstandenen Hefenbodensatz größer ist als das der Würze nach Zusatz der Stellhefe. Dieselbe Beobachtung ist auch schon von STEINLEIN gemacht, von BALLING aber angezweifelt worden. (Wchschr. f. Brauerei 22. 407—9. 22/7.) Woy.

Ernst Erdmann, *Theoretisches und Praktisches aus der Ursolfärberei (Färben von Rauchwaren)*. Unter den zum Färben von Rauchwaren auf kaltem Wege dienenden sogen. Ursolfarben ist die wichtigste das als „Ursol D“ in den Handel kommende *p*-Phenylendiamin, das durch Oxydation in einen braunschwarzen Farbstoff $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6$ (BANDROWSKI, Monatshefte f. Chemie 10. 123; C. 89. II. 77; Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 480; C. 94. I. 680; E. ERDMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2776. 2906; C. 1904. II. 772. 1458) übergeht. Vf. führt die bei der Färberei auftretenden gesundheitsschädlichen Wrkgg. auf die intermediäre B. von *Chinondiimin*, $\text{HN}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{NH}$, zurück, das die Schleimhäute sehr heftig reizt, und schlägt für die Ursolfärberei entsprechende Schutzmaßregeln vor. (Z. f. angew. Ch. 18. 1377—82. 1/9. [26/6.] Halle a/S. Univ.-Lab. f. angew. Chemie.) BLOCH.

Francis J. G. Beltzer, *Studien über die Industrie der Mercerisierung*. In einem früheren Artikel, welcher im Mon. scient. vom 1. Okt. 1904 erschienen ist, hat der Vf. eine Kalkulation der *Mercerisierung* aufgestellt. Danach bilden die Alkalilaugen den Hauptfaktor der Unkosten. In der jetzt vorliegenden Abhandlung behandelt der Vf. eingehend die Wiedergewinnung, bezw. Konzentration der benutzten Alkalilaugen. (Mon. scient. [4] 19. II. 641—51. Sept.) PRAGER.

Eustace Carey, *Heizung mit Kohlenstaub*. Kohlenstaub war bisher ein lästiges Abfallprod. Es ist bis jetzt nicht gelungen, ihn in ökonomischer Weise als Heizmaterial zu verwenden. Dazu wurden die drei Haupterfordernisse zu wenig erfüllt; durchaus gleiche Korngröße (Sieb von 80 Maschen), Gleichmäßigkeit an Feuchtigkeitsgehalt u. gut funktionierende Luftregulierung. Vf. beschreibt die früher vorgeschlagenen App., welche ungenügend waren und besonders in der Zerkleinerung des Kohlenstaubs nicht genügten. Neuerdings scheint diese Aufgabe gelöst zu sein in einem App., wie er in Haydock und auch in englischen Drahtfabriken in Verwendung ist, und wie er vom Vf. beschrieben wird. Es ist ein drehender Zylinder, in welchem die Kohle (mit einem Gehalt von 4—6% Feuchtigkeit direkt aus der Grube) durch warme Luft bei 120° in besonderer Weise getrocknet und dann in Mühlen zerkleinert wird. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 369—72. 29/4. [8/3.*] Liverpool.) BLOCH.

Andrew Noble, *Untersuchungen über Sprengstoffe*. Je nach dem Druck, unter welchem die Entzündung erfolgt, erleiden Sprengstoffe verschiedene Umwandlungen. Für *Cordit* Marke I, *Cordit* Marke M. D. und *Röhren-Nitrozellulose R. R. Rottweil* werden in Tabellenform folgende Daten mitgeteilt: Die Drucke, unter welchen die verschiedenen Ladungen entzündet wurden; das Volumen der pro Gramm Sprengstoff entstandenen permanenten Gase bei 0° und 760 mm Druck; das gesamte Gasvolumen einschließlic Wasserdampf pro Gramm; die Volumina der permanenten

und gesamten Gase in Prozenten; die Gewichte der gesamten Gase in Prozenten; die entstandenen Drucke in Tonnen pro Quadratzoll; dieselben Drucke in Atmosphären; die gebildete Wärmemenge a) W. flüssig, b) W. gasförmig; die spez. Wärme der Explosionsprodd.; die relativen Explosionstemperaturen, bestimmt durch Division der Wärmeeinheiten (W. fl.) durch die spez. Wärme; die relativen Energiemengen (bezogen auf höchste bestimmte Energiemenge = 1). Die Umwandlung der drei Sprengstoffe bei verschiedenem Druck folgt im allgemeinen denselben Gesetzen. Mit wachsendem Druck steigt das Volumen der permanenten Gase zuerst etwas an und nimmt dann stetig ab. Die Gesamtgasmenge steigt bei Cordit I anfänglich etwas, während sie bei Cordit M. D. und Nitrozellulose mit steigendem Druck stetig abnimmt. Das Volumen der gebildeten Kohlensäure nimmt bei den drei Explosivstoffen mit wachsendem Druck bedeutend zu, das des Kohlenoxyds ab. Das Volumen des H nimmt beträchtlich ab, das bei niederem Druck ganz unbedeutende Methanvolumen nimmt sehr rasch zu und beträgt bei dem höchsten Druck das 20—30fache wie beim niedrigsten. Annähernd konstant ist das Volumen des N und Wasserdampfes. Die freiwerdende Wärmemenge zeigt anfänglich eine geringe Abnahme, wächst aber wieder an, besonders rasch bei den höchsten Drucken. Die Angaben über die spez. Wärmen u. Explosionstemperaturen sind nicht sicher, weichen aber wahrscheinlich nicht weit von der Wirklichkeit ab. Die relativen Energiemengen wurden durch Multiplikation des Gasvolumens mit der Explosionstemperatur erhalten. Der Grad der zerstörenden Wirkung eines Sprengstoffs ist bestimmt durch die bei der Explosion entwickelte Hitze und unabhängig vom Druck bei Cordit und Nitrozellulose. (Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 381—86. 4/8. [8/6].) BLOCH.

Johannes Paessler, Über die Zusammensetzung des Japanleders. Dieses Leder wird nach einem Bericht von FRITZ REINHART in einem einzigen Orte Japans, in Jakagimura in der Nähe der Stadt Himeji, hauptsächlich aus Kuh- u. Ochsenhäuten ohne eigentliche Gerbmateriale gewonnen. Die Behandlung besteht lediglich in einem Bestreuen mit Salz, um vor Fäulnis zu schützen, in einem wiederholten Einlegen der Häute in das W. des Flusses Ichikawa an einer bestimmten Stelle — dem bisher noch nicht untersuchten Flusswasser werden, anscheinend mit vollem Recht, spezifische Gerbwirkungen zugeschrieben —, in einem Bestreichen mit Rapsöl und in einer während dieser Operationen wiederholt stattfindenden Bearbeitung durch Stollen. Gerade durch diese wiederholte energische Bearbeitung durch Stollen werden die einzelnen Fasern am Zusammenkleben verhindert, und erlangt wohl wesentlich hierdurch das Prod. die Eigenschaften des Leders. Das vom Vf. untersuchte weiße Japanleder ergab:

Japanleder:		Zus. der Asche in %:	
W.	11,6%	Tonerde Al_2O_3 (inkl. Spuren von	
Asche	0,6 „	Fe_2O_3)	0,14%
Fett	4,6 „	Kalk CaO	0,08 „
N	17,7 „	Magnesia MgO	0,09 „
Entsprechende Hautsubstanz . .	82,8 „	Chlornatrium NaCl	0,02 „
		Schwefelsäure SO_3	0,17 „

Die Reifsfestigkeit dieses Leders beträgt 5,8 kg pro qmm Querschnitt, die Dehnung bis zum Moment des Reißens 36%, das Leder besitzt danach ganz gute Eigenschaften, wenn es auch den erhöhten Ansprüchen, die heute in Deutschland an ein Leder gestellt werden, nicht immer entsprechen dürfte. (Deutsche Gerberzeitung 1905; Collegium 1905. 257—60. 12/8. und 265—66. 19/8. Freiberg i/S. Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie.) ROTH-Breslau.

Rowland A. Earp, *Hautverluste in „Suspendern“*. Gerade in den ersten Stadien, wenn die Haut noch fast ungegerbt ist, treten leicht durch Zers. Hautverluste ein, indem Gärungs- u. Fäulnisprozesse sich einstellen können. Man wird zweckmäÙsig mit 0,1%igen Gerberlohen behandeln. Zur Prüfung der letzteren, ob dieselben freien Gerbstoff enthalten, läÙt Vf. zu einigen ccm derselben etwas Gelatinesg., bereitet aus 20 g NELSONS Gelatine in 1 l konz. Salzsg., fließen und rührt um, worauf bei Ggw. von freiem Gerbstoff ein Nd., bezw. eine Trübung von Tannogelatine eintritt. Behufs Best. der Hautverluste hat Vf. zunächst den Hautgehalt, d. h. den Stickstoffgehalt in folgenden Gerbmitteln ermittelt:

<i>Eichenrinde</i>	0,515% N	<i>Eichenholzextrakt</i>	0,062% N
<i>Valonia</i>	0,402—0,552 „ „	<i>Kostaniensextrakt</i>	0,064 „ „
<i>Myrobalanen</i>	0,374 „ „	<i>Hemlockextrakt</i>	0,065 „ „
<i>Gambier</i>	0,480 „ „	<i>Quebrachoextrakt</i>	0,088 „ „
<i>Mimosarinde</i>	0,958 „ „	<i>Mimosaextrakt</i>	0,203 „ „

Aus seinen Unterss. folgert Vf., daß der Hautverlust, gemessen an dem ursprünglichen und schließlichen N-Gehalt, umgekehrt proportional der Endstärke der Gerberlohe ist und daran gemessen werden kann, d. h. der Verlust an Haut ist um so größer, je geringer die schließliche Stärke der verwandten Gerberlohe ist. (The Leather Trades' Review 1905; Collegium 1905. 247—52. 5/8. und 253 bis 257. 12/8.)

ROTH-Breslau.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 4g. Nr. 162619 vom 27/8. 1904. [13/9. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 142412 vom 4/10. 1902.; vgl. C. 1903. II. 228.)

G. Julius Schmidt, Zweibrücken, *Vorrichtung zum Regeln der Luftzufuhr bei Bunsenbrennern*. Die Mischung von Gas und Luft im Bunsenrohr kann bekanntlich dadurch verbessert werden, daß um die Düse in der Mischkammer ein besonderes Röhrchen, zu der die Luft Zutritt erhält, angeordnet ist. Dieses Röhrchen ist nun mit der Regelungsvorrichtung des Hauptpatents derart in Verbindung gebracht, daß mit der Regelung der Luftzufuhr zum Mischrohr auch die Menge der in dieses Düsenröhrchen einströmenden Luft geregelt wird.

Kl. 6a. Nr. 162486 vom 9/12. 1903. [13/9. 1905].

Carl Brünneke, Reinbek (Holstein), *Verfahren zur Herstellung alkoholfreier oder alkoholarmen Getränke aus sterilen, vergorenen oder nicht vergorenen Fruchtsäften u. dergl.* *Saccharomyces membranaefaciens* und *Mycoderma cerevisiae* (auch *Saccharomyces Mycoderma Rees sen vini* genannt), aerob lebende Gärungspilze, vermögen bei genügendem Luftzutritt sowohl Zucker als auch A. in Kohlensäure und W. zu spalten, und zwar spaltet der erstere bei Anwesenheit von A. und Zucker zunächst den A.; bei alkoholisch ausgegorenen Weinen wird man ihn daher verwenden, um den A. zu beseitigen, ohne den ohnehin schon niedrigen Zuckergehalt noch weiter zu erniedrigen. Durch Anwendung dieser Pilze auf sterile vergorene und unvergorene Fruchtsäfte unter Einleiten steriler Luft und rechtzeitige Unterbrechung der Gärung durch Erhitzen der Gärflüssigkeit auf 60° hat man es in der Hand, alkoholarme, bezw. -freie, buketreiche Getränke herzustellen.

Kl. 6b. Nr. 162622 vom 14/8. 1904. [13/9. 1905].

Karl Scholvien, Mühlhausen i. Thür., *Verfahren zur Herstellung gegorener alkoholfreier Getränke mit bierartigem Aroma aus Bierwürze*. Ein alkoholfreies Getränk mit bierartigem Aroma wird erhalten, wenn man sterile gehopfte oder ungehopfte Würze unter Abschlufs der Außenluft in sterilen Gefäfsen mit einer Reinkultur der Pilzgattung *Citromyces* vergären läfst. Da im weiteren Verlauf der Gärung das bierartige Aroma wieder verschwinden und die B. eines muffigen Geruches erfolgen würde, so bedarf der Vorgang, bis der Pilz sich genügend entwickelt hat, sorgfältiger Überwachung. Durch den Luftabschlufs wird *Citronensäure* in so geringen Mengen (bis etwa 0,3%) gebildet, dafs ein Abstumpfen der S. nicht nötig ist. Durch Filtration wird der Pilz entfernt; auch kann das Getränk noch mit Kohlensäure imprägniert werden.

Kl. 6a. Nr. 162134 vom 24/7. 1903. [13/9. 1905].

Victor Dorn, Berlin, *Verfahren zur Veredlung von Gärungsprodukten*. Um Prodd. der weingeistigen, essigsäuren und milchsäuren Gärung, sowie alkoholische Essenzen zu veredeln, werden dieselben einer Behandlung mit elementarem Sauerstoff und Influenzelektrizität unterworfen. Aus einem fuseligen Branntwein soll auf diese Weise eine Fl. von gutem Geruch u. Geschmack erzielt werden. Neuer Kognak, Arrak, Rum, Kirschwasser, Slibowitza (Zwetschenbranntwein) sollen den vollendeten Geschmack alter abgelagerter Ware erhalten. Auch frisch bereitetes *Eau de Cologne* soll schnell den Geruch eines alten annehmen; dasselbe gilt für jungen Essig.

Kl. 21b. Nr. 163125 vom 19/4. 1902. [13/9. 1905].

Gustav Adolf Wedekind, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung einer porösen, harten, in Alkalien unlöslichen Elektrodenmasse aus Kupferoxyd oder Kupferpulver*. Eine poröse, harte, in Alkalien unl. Elektrodenmasse aus Kupferoxyd wird erhalten, wenn man Kupferoxyd, bezw. Kupferpulver ohne irgend welche weiteren Zusätze mit Kupferchlorid, event. unter Zusatz von Kupferspänen zu einem Teig verrührt, diesen in Formen oder auf Träger bringt und bis zum Trocknen auf etwa 100° erwärmt. Es bildet sich eine feste Oxydmetallschwammmasse, die zur Verwendung als Elektrode in primären, wie sekundären Elementen sehr geeignet ist, da sie hohe Stromdichten zuläfst, eine grofse Kapazität auf die Gewichtseinheit erreicht u. dem Zerfall nicht ausgesetzt ist, sondern im geladenen Zustande steinhart ist, dagegen im entladenen Zustand einen zähen, filzigen Kupferschwamm von gutem Zusammenhang bildet.

Kl. 21b. Nr. 163171 vom 13/11. 1903. [12/9. 1905].

Albrecht Heil, Frankfurt a. M., *Thermoelektrischer Ofen*. Der Ofen besteht aus einem von innen heizbaren Hohlkörper, dessen Außenfläche mit einer die Elektrizität nicht leitenden und die Thermoelemente tragenden Schicht versehen ist. Die Wärmeleitung zu den Thermoelementen erfolgt durch Heizbleche, welche auf die isolierende Schicht flach aufgeprelst sind und nur in Bruchteilen ihres eigenen, wärmeleitenden Querschnittes je mit den zu erwärmenden Stellen des zugehörigen Thermoelements in geeigneter Verb. stehen. Auf diese Weise ist eine rationelle Erwärmung der Thermoelemente bei Verwendung des von innen heizbaren und ausen isolierten Heizkörpers möglich und ein erhebliches Temperaturgefälle zwischen den Warm- und Kaltenden dauernd vorhanden, selbst dann, wenn man sehr kurze u. wenig Widerstand besitzende thermoelektrisch wirkende Körper verwendet.

Kl. 22c. Nr. 163239 vom 19/4. 1904. [13/9. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 158077 vom 4/12. 1902; vgl. C. 1905. I. 484.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Oxyphenylbrosindulinen. Ersetzt man in dem Verf. des Pat. 158 077 das dort verwendete *p*-Aminophenol durch das *p*-Amino-*o*-kresol (CH_3 , OH, NH_2 , 1, 2, 5), so erhält man nur ein sehr wenig brauchbares Prod. Wird aber die Kondensation unter Anwendung des Aminokresolderivats gemäß den Verf. der Zusatzpatente 158101, 160789 und 160815 (vgl. C. 1905. II. 284) durch Kochen am Rückfluskkühler entweder unter Anwendung von W. als Verdünnungs- oder unter Anwendung von A. als Lösungsmittel ausgeführt, so erhält man Kondensationsprodd., die in ihren Eigenschaften mit dem Prod. des Hauptpatents übereinstimmen, von diesem sich aber dadurch unterscheiden, daß die aus ihnen dargestellten Schwefelfarbstoffe reinere und etwas mehr nach gelbrot nuancierte Farbstoffe geben.

Kl. 22a. Nr. 163001 vom 19/4. 1905. [14/9. 1905].

Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Uerdingen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von gelben Schwefelfarbstoffen. In den beiden Zusatzpatenten vom 4/8. 1903 zum franz. Pat. 321183 ist die Darst. von gelben bis orangebraunen Schwefelfarbstoffen durch Erhitzen eines Gemenges von *m*-Toluyldiamin u. Benzidin (oder Tolidin) mit Schwefel (vgl. nachstehend, Pat. 163143) in verschiedenen Verhältnissen beschrieben. Daß die beiden *m*-Nitrotoluidine, das *p*-Nitro-*o*-toluidin, F. 107°, u. das *o*-Nitro-*p*-toluidin, F. 77—78°, welche durch Reduktion in dasselbe *m*-Toluyldiamin übergehen, sich beim Verschmelzen mit Benzidin und Schwefel ähnlich verhalten würden, wie das *m*-Toluyldiamin, war anzunehmen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Vielmehr sind die Farbstoffe aus den Nitrotoluidinen nicht nur völlig verschieden von dem Farbstoff aus *m*-Toluyldiamin, sondern, obwohl in etwas geringerem Mafse, auch unter sich. Während der Farbstoff aus *m*-Toluyldiamin und Benzidin mit orangegelber Nuance auf die Baumwollfaser geht, liefern die entsprechenden Farbstoffe aus den Nitrotoluidinen rein gelbe Töne, und zwar der Farbstoff aus dem *o*-Nitro-*p*-toluidin eine noch wesentlich grünere Nuance als der aus dem isomeren *p*-Nitro-*o*-toluidin. Besonders bemerkenswert ist der Umstand, daß der Farbstoff aus dem Nitroderivat des *p*-Toluidins in seiner Nuance sich noch weiter von dem Farbstoff aus *m*-Toluyldiamin entfernt als der aus dem isomeren *o*-Toluidinderivat, obwohl bei dem ersteren die leichter angreifbare *p*-Aminogruppe, ebenso wie bei dem *m*-Toluyldiamin selbst, schon als solche vorliegt und also direkt ohne vorhergegangene Reduktion von dem Schwefel angegriffen werden kann.

Kl. 22a. Nr. 163143 vom 16/7. 1903. [13/9. 1905].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung eines gelben Baumwollfarbstoffs. Ein direkt gelb färbender schwefelhaltiger Baumwollfarbstoff wird erhalten, wenn man *m*-Toluyldiamin mit Benzidin und Schwefel bei einer Temperatur von etwa 170—240° zusammenschmilzt u. diese Schmelze dann durch Eintragen in h. Schwefelalkali in l. Form überführt. Die Ggw. des Benzidins in der Schmelze hat einen wesentlichen Einfluß auf das Endprod., welches sich in der Nuance und Reinheit des Tones nicht allein von den bekannten, aus *m*-Toluyldiamin und Schwefel allein erhaltenen Farbstoffen, sondern auch von solchen Prodd. erheblich unterscheidet, welche z. B. unter Ersatz des Benzidins durch Glycerin gewonnen werden. Der so erhaltene Farbstoff löst sich in W., teilweise auch in A., mit bräunlich gelblicher Farbe. Auf Zusatz von SS. oder Chlorammonium etc. fällt die freie Farbsäure.

Kl. 26a. Nr. 161666 vom 18/9. 1902. [22/7. 1905].

Herbert Samuel Elworthy und Ernest Henry Williamson, London, *Verfahren zur Erzeugung eines hauptsächlich aus Methan bestehenden Gases für Leucht- und Heizzwecke durch Überleiten eines Gemisches von Kohlenoxyd und Wasserstoff über metallisches Nickel*. Die Herst. von Methan durch Einw. eines Gemisches von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf metallisches Nickel in der Wärme gemäß der Gleichung: $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ soll nun in der Weise geschehen, daß man das der vorstehenden Gleichung entsprechende Mischungsverhältnis von CO u. H_2 im Wassergas, nach Entfernung von dessen Kohlensäure, durch Beimischung von Wasserstoff herstellt; oder aber man geht von einem Wassergas aus, das Wasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd in solchen Verhältnissen enthält, daß nach dem Ausscheiden der Kohlensäure Kohlenoxyd und Wasserstoff gleich in dem der Reaktionsgleichung entsprechenden Mischungsverhältnis vorhanden sind. Die zur Rk. erforderliche Wärme wird vorteilhaft dadurch im Reaktionsraum erzielt, daß die Mischung von Kohlenoxyd u. Wasserstoff vor dem Überleiten über das Nickel, das hierbei rein katalytisch wirkt, auf die zur Umsetzung erforderliche Temperatur erhitzt wird. Hat das Nickel seine katalytische Kraft eingebüßt, so kann man dasselbe durch Oxydation und darauffolgende Reduktion oder dadurch regenerieren, daß man es nach der bekannten Rk. von MOND in *Nickelcarboxyl* überführt und dieses wieder in Nickel und Kohlenoxyd zerlegt.

Kl. 38h. Nr. 162043 vom 6/9. 1903. [11/7. 1905].

Joseph Lybrand Ferrell, Philadelphia (V. St. A.), *Imprägnierungsmittel zum Feuersichermachen von Holz und anderen brennbaren Stoffen*. Das Imprägnierungsmittel besteht aus einer wss. Lsg., welche durch Versetzen von *Natriumsilikat* (Wasserglas) mit *Kochsalzlg.* bis zur Gerinnung und Auflösen der so erhaltenen Gallerte durch Zusatz von *Natronlauge* erhalten ist. Durch Zusatz von Wasserglas kann die Lsg. noch verdickt werden, ebenso durch Zusatz von gefälltem kohlensauren Kalk oder kohlensaurer Magnesia (Magnetit). Um das Mittel weniger leicht eindringen zu lassen und halb undurchsichtig zu machen, kann man *Molken* zusetzen.

Kl. 38h. Nr. 162212 vom 6/9. 1903. [21/7. 1905].

Joseph Lybrand Ferrell, Philadelphia (V. St. A.), *Verfahren zum Feuersichermachen von Holz unter Verwendung von schwefelsaurer Tonerde*. Die bekannte Imprägnierung des Holzes mit eventuell durch Zusatz von SS., wie Essigsäure, Schwefelsäure, Borsäure, verstärkter *Tonerdesulfatlösung* gibt zur B. von Eisenflecken im Holz Veranlassung, wenn nämlich die Imprägnierungsf. in eisernen Gefäßen aufbewahrt wird. Um dies zu vermeiden, wird als Verstärkungssäure *Oxalsäure* verwendet.

Kl. 39b. Nr. 162239 vom 30/4. 1902. [24/7. 1905].

Zühl & Eisemann, Berlin, *Verfahren zur Herstellung zelluloidartiger Massen*. Schwerbrennliche zelluloidartige MM. werden nun dadurch erhalten, daß man die *Nitrozellulose* teilweise durch *Acetylzellulose* ersetzt. Die Mischungen von Nitrozellulose und Acetylzellulose können auch mit Kampfer und den üblichen Kampferersatzmitteln zusammen verarbeitet werden; auch können die üblichen Zusätze, wie Harze, Fette, Öle, Kasein u. dgl., zur M. gegeben werden. Auch kann das Gemisch der Nitrozellulose mit Acetylzellulose, bezw. anderen Zelluloseestern organischer SS. in einem gemeinsamen leicht flüchtigen Lösungsmittel gelöst und die Lsg. verdunstet werden.