

## Apparate.

B. J. Harrington, *Eine Modifikation von Viktor Meyers Dampfdichtebestimmungsapparat*. Die beiden folgenden Abänderungen vereinfachen den Verdampfungsapp. VIKTOR MEYERS und gestatten eine bequemere, raschere und ohne vielen Bruch verlaufende Best. Bei der ersten Modifikation hat der Verdampfungsapp. (Fig. 41) die Form A. Der Behälter ist horizontal, und das lange Rohr mehrmals umgebogen; es beansprucht weniger Platz und ist umgeben von einem Mantel aus verzinnem Eisen oder Kupfer; bei *m* und *k* und am Deckel des Kastens wird vorteilhaft etwas Asbest eingelegt. Das gewogene Material wird bei *m* einfallen gelassen. Die Reinigung des App. geschieht sofort nach der Best. durch Anschließen des Verbindungsrohres an die Vakuumpumpe, während in *f* das W. weiterkocht. — Bei der zweiten Modifikation (Fig. 41, B) ist der Behälter *dd* senkrecht, *e* ist etwas länger als bei A, aber die Kurve am Boden vermindert die Fallgeschwindigkeit

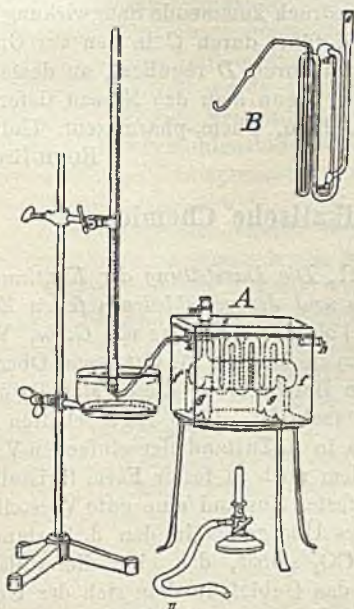


Fig. 41.

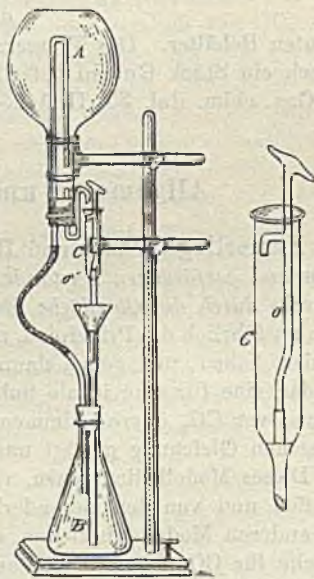


Fig. 42.

des Substanzröhrchens. Der Behälter bekommt einen seiner Form angepaßten Mantel. — Die mit beiden App. erhaltenen Werte für  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{CHCl}_3$ , also für niedrig sd. Fl., sind ziemlich genau, zweifellos

ist der App. auch bei höher sd. Fl. gut brauchbar. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 20. 225—28. Sept. [Mai.] MC GILL-Univ.) BLOCH.

O. Angelucci, *Zwei neue Laboratoriumsapparate*. I. Automatischer App. zum Waschen von Ndd. Derselbe besteht (Fig. 42) aus: a) dem Kolben A, Inhalt 2—3 l, b) einem Gefäß C und c) einem Kolben B. A dient zur Aufnahme der zum Waschen bestimmten Fl.; durch den doppelt durchbohrten Kork geht:  $\alpha$ ) ein gekrümmtes Rohr zum Austritt der Luft und  $\beta$ ) ein Rohr in Z-Form zum Austritt der Fl. Diese fällt in das Rohr C, das den Syphon o enthält, nach dem man die Menge des zum Waschen erforderlichen W. regulieren kann. Die Fl.

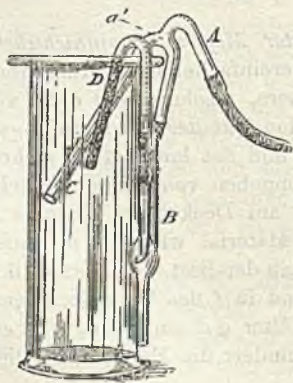


Fig. 43.

fällt auf den den Nd. enthaltenden Trichter, und zwar zweckmäßig zunächst mittels eines auf diesem umgestülpten Trichters. Die Waschflüssigkeit sammelt sich in B an, durch dessen doppelt durchbohrten Kork einmal das den Trichter tragende, bis fast zum Boden reichende, in die Fl. eintauchende Rohr von etwa 1 cm in Durchmesser und zweitens ein kürzeres, mit A in Verbindung stehendes Rohr geht. Dies letztere dient zum Austritt der durch die Waschflüssigkeit vertriebenen Luft. Bezugsquelle dieses und des folgenden App. M. WALLACH, Nachf. — II. Syphon für konstantes Niveau. (Fig. 43.) Das W.

tritt durch das Rohr A, teilt sich im Punkt  $a'$  in 2 Teile; der durch den Arm B bringt die bei D zum Ausdruck kommende Saugwirkung hervor, der andere führt durch C in den zur Operation bestimmten Behälter. Das Wasserniveau wird durch D reguliert, an dessen Ende man noch ein Stück Gummi befestigen kann, wenn man das Niveau tiefer halten will. (Gaz. chim. ital. 35. II. 142—44. 4/8. Rom. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

H. Kamerlingh Onnes und H. Happel, *Die Darstellung der Kontinuität der flüssigen und gasförmigen Zustände einerseits und der verschiedenen festen Zustände andererseits durch die Oberfläche Entropie—Volumen—Energie von Gibbs*. Vff. entwickeln ausführlich die Prinzipien, nach denen sie Modelle für GIBBSsche Oberflächen konstruiert haben, und gehen dann auf eine Beschreibung dieser Modelle ein, von denen das eine für eine ideale Substanz gemacht ist, deren Eigenschaften nahezu mit denen von  $\text{CO}_2$  übereinstimmen, welches in fl. Zustand der einfachen VAN DER WAALSschen Gleichung genügt und außerdem noch in fester Form (kristallin) besteht. Dieses Modell dient dazu, von dem festen Zustand eine gute Vorstellung zu verschaffen und von den Besonderheiten des Übergangs in den fl. Zustand. Die beiden anderen Modelle beziehen sich auf  $\text{CO}_2$  selbst, das eine die vollständige Oberfläche für  $\text{CO}_2$  darstellend, das andere das Gebiet, in dem sich der Übergang der verschiedenen Modifikationen bei kleinem Volumen vollzieht. Das letzte Modell endlich soll zeigen, daß man auch das Verhalten einer Substanz wie W. in derselben Weise darstellen kann. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 10. 62 bis 89. 15/7.) LEIMBACH.

J. D. Van der Waals, *Ableitung der Formel, welche die Beziehung zwischen*



den Zusammensetzungen der zusammen bestehenden Phasen eines binären Gemisches kennen lehrt. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 10. 113—20. 15/7.) LEIMBACH.

I. Traube, *Raum der Atome*. (Philos. Mag. [6] 10. 340—52. September. — C. 1905. II. 735.) SACKUR.

M. von Smoluchowski, *Elektrische Kataphorese und Oberflächenleitung*. Vf. zeigt, daß die Verss. von CRUSE (Physikalische Ztschr. 6. 201; C. 1905. I. 1126) nicht mit der HELMHOLTZschen Theorie im Widerspruch stehen, wenn man den Temperaturgang von Zähigkeit: Leitvermögen bei W. berücksichtigt. Die Unregelmäßigkeiten bei großen Stromstärken lassen sich zum Teil durch Stromwärme erklären. Die von CRUSE diskutierten Formeln werden durchgesprochen. Die infolge der inneren Reibung der Fl., namentlich in den Grenzschichten erzeugte Wärme ist elektrischen Ursprungs. Es muß also mehr Strom hindurchgehen als ohne Wrkg. der Oberflächenschichten. Die Ggw. eines an sich nicht leitenden Pulvers müßte eine scheinbare Vermehrung der Leitfähigkeit bewirken. (Physikalische Ztschr. 6. 529—31. 1/9. [Juli.] Lemberg.) W. A. ROTH-Berlin.

F. Haber und A. Moser, *Generatorgas- und Kohlenelement*. HABER hat („Thermodynamik technischer Gasreaktionen“, München, Oldenbourg 1905) die Formeln entwickelt, nach denen man die maximale Arbeit der Rkk.  $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2$  und  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$  für jede beliebige Temperatur berechnen kann. Die Vf. stellen den Verss. an, dieselbe elektromotorisch zu gewinnen. Als Elektrolyt diente Glas, welches oberhalb  $400^\circ$  den Strom relativ gut leitet. Ein Reagensglas wurde aufsen und innen mit einem dichten Überzug von Platinschwarz überzogen. Die Stromableitung erfolgte innen durch eine Bürste aus 0,15 mm starken Pt-Drähten, aufsen durch einen ebensolchen, mehrfach herumgewickelten Draht. In das Innere des Gefäßes wurde Luft oder Sauerstoff, aufsen ein Gemisch von  $\text{CO}_2$  u. CO vorbeigeleitet. Zunächst wurde der Gehalt an CO geringer als 5% gehalten, weil anderenfalls bei den benutzten Temperaturen ( $444^\circ$  Kp. von S,  $518^\circ$  Kp. von Schwefelphosphor) Kohlenstoffabscheidung erfolgen kann. Die mit dem Kapillarelektrometer durch Kompensation gemessenen elektromotorischen Kräfte zeigten nur Unsicherheiten von etwa  $\frac{1}{100}$  Volt. Sie stimmten innerhalb dieser Versuchsfehler vorzüglich mit den berechneten Werten überein. Dieser betrug z. B. für 95%igen Sauerstoff gegen ein Gemisch von 96,1%  $\text{CO}_2$ , 1,6% CO (Rest  $\text{N}_2$ ) bei  $444^\circ$  0,964 Volt (gef. 0,944, 0,961 u. 0,975 Volt), bei  $518^\circ$  0,976 Volt (gef. 0,971 Volt). Der Einfluß von weitgehender Verdünnung des CO war der berechnete. Wurde jedoch seine Konzentration erheblich vermehrt, so stieg die Potentialdifferenz nur wenig. Wahrscheinlich scheidet sich dann feste Kohle ab, u. diese wird elektromotorisch wirksam. Allerdings konnte diese Abscheidung mit dem Mikroskop nicht nachgewiesen werden. Man kann das Kohlenoxydelement als ein Konzentrationselement mit  $\text{O}_2$  auffassen, auf dessen einer Seite ein Partialdruck des  $\text{O}_2$  herrscht, wie er mit dem angewendeten CO im Gleichgewicht besteht.

Auch die Knallgaskette kann mit Glas als Elektrolyt bei etwa  $500^\circ$  gemessen werden. Dies ist daher von erheblichem Interesse, weil BOSE bei  $25^\circ$  für diese den Wert 1,139 Volt gefunden hat, während HABER (l. c.) u. gleichzeitig NERNST u. v. WARTENBERG (Göttinger Nachrichten 1905, Heft 1) den Wert 1,230 berechnet haben. Nach der von diesen Forschern benutzten Formel ergibt sich für den Kp. des Schwefelphosphors der Wert 1,153 Volt, während die Best. zu dem Werte 1,190 führte. Die Differenz von 37 Millivolt soll durch weitere Verss. aufgeklärt werden. (Z. f. Elektrochemie 11. 593—609. 8/9. [3/8.] Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Lord Rayleigh, *Kompressibilität von Gasen zwischen einer Atmosphäre u. einer halben Atmosphäre Druck*. Kurzes Ref. nach Proc. Royal Soc. London 74. 446; C. 1905. I. 914. Vf. hat früher nach eleganten Methoden die Kompressibilität der Gase zwischen 0,01 u. 1,5 mm u. zwischen 75 u. 150 mm bestimmt. Nachzutragen ist, dafs für CO  $p_{v_{75}} : p_{v_{150}} = B = 1,00005$  statt 1 ist. Ähnliche kleine Differenzen finden sich für Luft u. H<sub>2</sub>; etwas gröfser für O<sub>2</sub> u. Argon, eine erhebliche für N<sub>2</sub>O (1,00066). — Vf. arbeitet wieder mit zwei Manometern, die neben- und hintereinander geschaltet werden können, einmal, um sie zu vergleichen, das zweite Mal, um den doppelten Druck zu messen. Die Einstellung geschieht wie früher durch Zusammentreffen von vier — an je zwei 381 mm langen Stahlstangen angebrachten — Spitzen mit den in den Hg-Flächen auftretenden Spiegelbildern. Die beiden Hauptgasreservoire (ca. 650 ccm) sind gegen früher vergrößert u. nebeneinander in einem Wasserbad angeordnet. Dadurch, dafs jetzt jedes mit der Summe verglichen werden kann, fallen viele Korrekturen fort. Das variable, gemessene Volumen, das einzige, das in den Schlußgleichungen auftritt, ist in einen genau kalibrierten Nebenapp. verlegt. Bei der Versuchsanordnung des Vfs. ist der Einfluß von Fehlern in der Temperaturmessung sehr gering. Die Korrektur für die Kompression der großen Gefäße beim Reduzieren des Druckes auf die Hälfte beträgt  $2,1 \times 10^{-6}$ . Das Verhältnis der beiden Manometerstangen ist 1,000082.

Die maximalen Abweichungen sind 1 (bei Luft 2) Zehntausendstel. In der Formel  $p v = P V(1 + \alpha p)$  ist  $\alpha = 2(1 - B)$ . Für die Gase außer CO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> ist  $\alpha$  so klein, dafs man seine Abhängigkeit von der Temperatur vernachlässigen kann, wenn auch die relative Wrkg. der Temperatur groß ist (z. B.  $\alpha_{O_2}$  bei 11,2° — 0,00076, bei 0° — 0,00094;  $\alpha_{N_2}$  bei 14,9° — 0,00030 bei 0° — 0,00056;  $\alpha_{CO_2}$  bei 15,0° — 0,00558, bei 0° — 0,00668;  $\alpha_{N_2O}$  bei 11° — 0,00654, bei 0° — 0,00747). Die absoluten Werte sind für CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O mit gröfseren Fehlern behaftet als für die permanenten Gase. Setzt man  $1 + \alpha$  für O<sub>2</sub> = 1, so verbinden sich mit einem Volumen O<sub>2</sub> bei 13° 2,00256 Volumina H<sub>2</sub> (SCOTT 16° 2,00245) bei 0° 2,00294 (MORLEY 0° 2,0027). Aus den Korrekturen berechnen sich folgende Gasdichten (O<sub>2</sub> = 32):

Gas	Atmosphärendruck	Sehr geringer Druck
H <sub>2</sub> . . . . .	2,0149 (16°)	$2 \times 1,0086$
N <sub>2</sub> . . . . .	28,005 0°	$2 \times 14,008$
CO . . . . .	28,000 0°	28,003
CO <sub>2</sub> . . . . .	44,268 0°	44,014
N <sub>2</sub> O . . . . .	44,285 0°	43,996

STASS Wert für N (14,05) muß falsch sein, wenn das AVOGADROSche Gesetz gelten soll. Für C folgt aus obigen Zahlen 12,003, 12,014, 11,992. Die Zahl für CO<sub>2</sub> scheint zu hoch zu sein (richtiger 44,004). Für N folgt aus N<sub>2</sub>O—O 13,998. Die von CHAPPUIS für die Abweichungen vom Gasgesetz bei 0° gefundenen Zahlen (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) stimmen mit den Werten des Vfs. gut überein. Beide Arbeitsmethoden werden verglichen.

In einer Nachschrift werden Verss. mit NH<sub>3</sub> beschrieben, bei denen die durch Adsorption der Wände hervorgerufenen Fehler durch ganz gleichmäßiges Arbeiten eliminiert werden mußten. Für 9,7° findet Vf. mit Handelsammoniak u. nach STAS bereitetem  $B = p v_{1/2 \text{ Atm.}} : p v_{1 \text{ Atm.}} = 1,00632$ . (Z. f. physik. Ch. 52. 705 bis 732. 18/8.)  
W. A. ROTH-Berlin.

W. Strzoda, *Beitrag zur Vervollkommnung der Luftdruckbestimmungen für chemische Zwecke*. Das Prinzip dieser Methode und des darauf gegründeten App. zur Messung des Luftdruckes beruht auf der Best. des jeweiligen spezifischen Ge-



wichts der Luft in gegebener Niveauhöhe vom Erdmittelpunkt. Jeder Körper verliert, analog dem Verhalten beim Eintauchen in W., in der Luft so viel an Gewicht, als das verdrängte Luftvolumen wiegt, und zwar um so mehr, je schwerer die verdrängte Luft ist. Eine 1000 ccm-Glaskugel verdrängt z. B. bei 0° und 760 mm Druck 1000 ccm Luft von 0° und 760 mm Druck und wiegt deshalb  $1000 \times 0,0012931 = 1,2931$  g weniger als im luftleeren Raum. Die gleiche Kugel bei 0° und 680 mm Druck verdrängt auch 1000 ccm Luft von 0° und 680 mm Druck, aber nur 894,7 ccm Luft von 0° und 760 mm (laut Reduktionstabelle der Gase für verschiedene Luftdrucke), ihr Gewichtsverlust bei 0° und 680 mm wäre nur  $894,7 \times 0,0012931 = 1,1569$  g; daher Differenz des Gewichts bei 0° und 760, resp. 680 mm Druck = 0,1362 g. Hat man das Gewicht eines konstanten Volumenkörpers in absol. Luftleere und das Gewicht bei dem zu bestimmenden Luftdruck, so kann letzterer ermittelt werden. Es ist aber nicht möglich, das Gewicht eines Volumenkörpers in absol. Luftleere festzustellen; das muß empirisch geschehen durch Zugrundelegung eines Mittelwertes der erhaltenen Gewichtsunterschiede aus einer längeren Beobachtungsreihe an einem bestimmten Ort und dem jeweilig zugehörigen Luftverdrängungsgewicht. Hat man die letztere Zahl möglichst genau, auch mit Hilfe eines Normalbarometers, erlangt, so zeigt die Gewichtsunterschiede aus dem jeweiligen Gewicht und dieser Normalzahl das Gewicht der verdrängten Luft bei der beobachteten Temperatur. Da für 1 Grad Temperatur und 1000 ccm Volumendifferenz Luft eine entsprechende Gewichtsschwankung von rund 0,0044 g eintritt, so ist die Temperatur während der Wägung möglichst genau abzulesen. Man stellt sich nun für die Volumendifferenz seines stets in Gebrauch genommenen App. eine Tabelle her, die von links nach rechts für entsprechende Temperaturen und von oben nach unten für Quecksilberdruck in Rubriken geteilt ist und die entsprechende Gewichtszahl der Luft von entsprechendem Druck und Temperatur für die obige Luftverdrängung der Volumendifferenz enthält. Man hat dann nur den App. abzuwägen, diese Zahl vom absol. Gewicht des App. in Luftleere in Abzug zu bringen und die erhaltene Zahl in der entsprechenden Temperaturrubrik aufzusuchen, um den zugehörigen Luftdruck in mm Quecksilbersäule aus der Tabelle abzulesen, was nur 1—2 Minuten erfordert. — Volumenänderungen durch Temperaturschwankungen des App. wie auch des Gewichts können schon in der Tabelle berücksichtigt werden, Gewichtsschwankungen durch die an der Glasoberfläche verdichtete Lufthaut sind für die verschiedenen Temperaturen und Luftdrucke leicht ein für allemal feststellbar und bei peinlichen Bestst. als Korrekturfaktor zu berücksichtigen.

Der App. selbst, den Vf. *Volumenbarometer* nennt, ist im Prinzip eine Gaswaage, bei der sämtliche Luftvolumenverdrängungsteile auf jeder Balkenseite in Bezug auf ihr Volumen bekannt sein müssen, denn auch sämtliche Metallarmatur- und Gegengewichte sind den Luftverdrängungsgesetzen unterworfen. Am besten ist zum Wägen des Luftverdrängungskörpers, z. B. einer Hohlglaskugel, eine chemische Waage mit gleich schweren Wagschalen von annähernd gleich großem Luftverdrängungsvolumen; man hat dann einerseits mit dem Luftverdrängungsvolumen des Hohlglaskörpers, andererseits mit dem der erforderlichen Gegengewichte zu tun, so daß nur die Differenz aus diesen beiden in Betracht gezogen werden muß. Mit einer chemischen Waage von der Empfindlichkeit von 0,00001 g lassen sich Luftdruckschwankungen von  $\frac{1}{170}$  einer Quecksilbersäulendifferenz von 1 mm genau feststellen. Das Gefäß, der Hohlglaskörper, muß wegen des Einflusses der Feuchtigkeit auf das Gewicht der Luft in einer möglichst trocken gehaltenen Waage zur Wägung gelangen, die Gewichtsaufgabe erfolgt am besten von außen.

Nicht allein bei sämtlichen feinen Wägungen von Gasen und Fll., sondern auch von festen Körpern, z. B. bei *Atomgewichtsbestimmungen*, sollte die *Luftverdrängungsgewichtsdifferenz* bei den verschiedenen Temperaturen und Luftdrucken

berücksichtigt und auf Normaldruck und Normaltemperatur bezogen werden; unbedingt nötig ist das bei Wägungen bis zu 0,00001 g Genauigkeit, und dazu bietet das Volumenbarometer wegen der leichten Umrechnung ein bequemes Hilfsmittel. Es lassen sich infolge Nichtberücksichtigung dieser Einflüsse manche analytische Differenzen erklären. (Chem.-Ztg. 29. 949—50. 9/9.) BLOCH.

**Bertram B. Boltwood**, *Radioaktive Eigenschaften der Quellen des Heifse-Quellen-Gebietes*. Das Heifse-Quellen-Gebiet von Garland-County, Ark., umfaßt über 50 getrennte Quellen mit einem Gesamtertrag von über 800 000 Gallonen pro Tag. Das zu untersuchende W. wurde in hermetisch verschließbare Flaschen gefüllt und etwa 7 Tage nach der Entnahme in New-Haven auf Radioaktivität untersucht, nach der vom Vf. früher beschriebenen Methode (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 18. 378; C. 1905. I. 579). Es ergab sich, daß die in den Wässern vorhandene Emanation die Eigenschaften der Ra-Emanation besaß. Nach einem Monat war der Emanationsgehalt verschwunden. Daraus folgt, daß in dem W. selbst kein Ra gel. ist. In Übereinstimmung hiermit erwies sich der Trockenrückstand von 20 l als völlig inaktiv. Mithin konnte die Anfangsaktivität des W. an der Quelle nach dem Exponentialgesetz aus demjenigen Werte berechnet werden, den man nach einer bestimmten Anzahl von Tagen erhielt. Diese Anfangsaktivitäten zeigten bei den verschiedenen Quellen desselben Gebietes große Verschiedenheiten, obwohl ihre chemische Zus. annähernd gleich ist. Auch ein Zusammenhang zwischen Temperatur und Aktivität konnte nicht ermittelt werden. So zeigten von zwei auf demselben Gebiet entspringenden k. Quellen die eine mäßige, die andere sehr starke Aktivität. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 20. 128—32. August. [Juni.] New-Haven.) SACKUR.

**Georg v. d. Borne**, *Emanationsgehalt der Quellwässer des Simplontunnels*. Vf. hat den Emanationsgehalt von 34 Quellen des Simplontunnels an Ort und Stelle untersucht. Als Meßinstrument diente ein Elektroskop mit einem aufgesetzten Metallcylinder, dessen Mantel als eine Elektrode eines Kondensators diente, während ein mit den Blättchen verbundener Stab die andere vorstellte. In diesen Cylinder wurde Luft nach Durchbrausen des Quellwassers geleitet u. ihre Leitfähigkeit gemessen. Bei einigen Quellen stieg die Leitfähigkeit im Cylinder einige Minuten lang nach Einblasen der Luft. Das deutet auf das Vorhandensein von Ra-Emanation; das in anderen Fällen beobachtete starke Sinken der Aktivität während der ersten Minuten beweist das Vorhandensein von Thoriumemanation. Nur in einigen Fällen blieb die Aktivität konstant. Die meisten Quellen enthielten Ra und Th. Es zeigte sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen deren Emanationsgehalt und dem geologischen Ursprung, wie er in folgender Tabelle zum Ausdruck kommt:

Gestein:	Emanationswert in MACHESchen Einheiten:
Antigoriogneifs . . . . .	1,06
Leonegneifs . . . . .	0,90
Mittlerer Komplex der metamorphen Juraschichten . . .	0,78
Liassische Tonschiefer . . . . .	0,78
Paläozoische Gesteine . . . . .	0,43
Triaskalke . . . . .	0,14
Nordwestlicher Komplex der metamorphen Juraschichten	0,1.

Im allgemeinen ist der Gehalt an Th-Emanation um so deutlicher, je geringer die Aktivität der Quellen ist. (Jahrbuch d. Radioaktivität u. Elektronik 2. 142 bis 146. 18/7. [9/6.]) SACKUR.



D. B. Brace, *Ätherdruck und Drehung der Polarisationssebene*. MASCART hat zuerst die Frage aufgeworfen, ob das Drehungsvermögen eines optisch-aktiven Stoffes davon abhängig ist, ob der Lichtstrahl mit der Erdbewegung oder ihr entgegengesetzt verläuft. Er sowohl wie Lord RAYLEIGH haben durch Verss. mit Quarz festgestellt, daß diese Veränderung, wenn überhaupt vorhanden, geringer als  $\frac{1}{100\,000}$  ist. Dem Vf. gelingt es, unter Anwendung des aktiven Kümmelöls und einer sehr empfindlichen Versuchsanordnung nachzuweisen, daß die event. Änderung des Drehungsvermögens sicher kleiner als  $\frac{1}{5\,000\,000}$  und wahrscheinlich kleiner als  $\frac{1}{10\,000\,000}$  ist. (Philos. Mag. [6] 10. 383—96. Sept. [7/6.] Physik. Lab. Univ. of Nebraska.) SACKUR.

J. Stark, *Leuchten von Gasen an radioaktiven Substanzen*. Über den Ursprung des Linien- und Bandenspektrums läßt sich die Hypothese aufstellen, daß das Bandenspektrum entsteht bei der Wiedervereinigung von positiven Restatomen mit negativen Elementarquanten, das Linienspektrum dagegen beim Zusammenstoß positiver Atomionen mit anderen Teilen infolge thermischer Bewegung. Ein Gas, das infolge von Ionisierung bei niederer Temperatur zum Leuchten kommt, muß daher das Bandenspektrum zeigen. Diese Erfahrung wurde auch von Sir WILLIAM und Lady HUGGINS (Proc. Royal Soc. London 72. 196. 409; C. 1903. II. 708; 1904. I. 12) an Ra-Präparaten gemacht. Andererseits findet nach Verss. von CROOKES und DEWAR im Vakuum kein Leuchten statt. Auch die Verss. von MARCKWALD und HERRMANN (Verh. Dtsch. Phys. Ges. 7. 217) stehen mit dieser Theorie im Einklang. (Jahrbuch d. Radioaktivität u. Elektronik 2. 147—48. 18/7. [29/6.]) SACKUR.

Max Trautz, *Chemilumineszenz*. Bisher sind fast nur die *endaktinen* Vorgänge, bei denen strahlende Energie in chemische umgesetzt wird, studiert und die *exaktinen*, bei denen chemische in strahlende Energie verwandelt wird, sind vernachlässigt worden. Sie sind schwerer zu verfolgen, weil man eine pro Zeiteinheit entwickelte Lichtmenge messen muß; außerdem ist eine Trennung der rein chemischen Strahlung von der rein thermischen fast unmöglich. Bei der Konstatierung der „Lichtempfindlichkeit“ einer Rk. muß man mehr wie bisher auf Temperaturkonstanz achten, da die meisten chemischen Rkk. einen hohen Temperaturkoeffizienten besitzen.

Vf. sucht charakteristische Unterschiede zwischen rein thermaktinen und allaktinen Systemen herauszuarbeiten. Tritt in einem im Temperaturgleichgewicht befindlichen System Lumineszenz auf, so müssen Intensitätsdifferenzen anderer Energiearten als thermischer vorhanden sein. Vf. betrachtet Tribo-, Kristallo- und Reaktionslumineszenz, die aber schwer voneinander zu trennen sind. Das KIRCHHOFFsche Gesetz gibt mitunter einen Anhalt, ob eine Strahlung chemischen oder thermischen Charakters ist. Fängt irgend ein System unter  $400^\circ$  an zu leuchten, so liegt Lumineszenz vor, ebenso wenn das Intensitätsmaximum des Leuchtens in tiefen Temperaturen bei relativ kleinen Wellenlängen liegt. Die Umkehrung des Satzes, d. h. der Schluß auf Abwesenheit von Lumineszenz ist nicht gestattet, da unsichtbare Strahlen emittiert werden können. — Thermolumineszenz, also Leuchten unterhalb  $400^\circ$  ohne merkliche chemische, elektrische oder mechanische Vorgänge, dürfte man am besten als eine Art von Fluoreszenz oder Tribolumineszenz (durch B. kleiner Risse) ansprechen.

Kristallolumineszenz. Vf. gibt eine ausführliche historische Übersicht, die bis 1786 zurückgeht.  $H_2O$ ,  $K_2SO_4$ ,  $KHSO_4$ ,  $As_2O_3$ ,  $Na_2SO_4$ , Acetate und Bromate leuchten beim Kristallisieren, häufig unter knackendem Geräusch. Kristallolumineszenz ist ein Spezialfall von Tribolumineszenz (vgl. S. 10), sie ist der Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle angenähert proportional. Die Versuchsmethoden



(Abkühlung, Beobachtung, Stochern etc.) werden beschrieben. Da die Verss. wiederholt sind, sind die mitgeteilten Ergebnisse sicher. Es ist eher manches übersehen worden. Schwaches Leuchten ist aus physiologischen Ursachen meist grünlich. NaOH leuchtet mitunter bei beginnender Kristallisation aus der Schmelze (Kristalle nicht tribolumineszent), KNO<sub>3</sub> bei raschem Abkühlen der Schmelze (Kristallkuchen stark tribolumineszent). Die wasserfreien Alkaliacetate zeigen starke Kristallolumineszenz u. mit abnehmendem Mol.-Gew. ansteigende Tribolumineszenz. Cumarin, unter W. geschmolzen, gibt beim raschen, ruhigen Abkühlen beim Erstarren einen ziemlich hellen Blitz wie W., bezw. Eis. Folgen Verss. mit negativem Erfolg. — Beim Kristallisieren aus Lsgg. wurden besonders KCl und NaCl unter den verschiedensten Bildungsweisen untersucht. Stets ist das Leuchten an die Kristallabscheidung gebunden (z. B. HCl + kalt gesättigtes methylalkoh. Kali; HCl gasf., in W. oder in CH<sub>3</sub>OH gel.). In W. oder A. tritt kein Leuchten auf. Dasselbe gilt für NaCl. Kalte Na-Propylat-Lsg. + k. rauchende HCl leuchtet stark. Bei B. von Bromiden tritt kein Leuchten auf, bei der B. von Jodiden ist eine Trennung von Reaktionslumineszenz (J + Alkohol) und Kristallolumineszenz schwer. Nitrate leuchten nicht. Saccharin leuchtet beim Auskristallisieren aus Aceton. Folgen Verss. mit negativem Resultat. — Die Helligkeit der Kristallolumineszenz wird durch Temperatursteigerung eher vermindert als erhöht. Die Tribolumineszenz verhält sich Temperaturerhöhung gegenüber verschieden, je nachdem sich die Kristalle aus der Schmelze oder der Lsg. abgeschieden haben. Von selbst tritt nur Leuchten auf, wenn die Übersättigung so groß ist, daß beim Auskristallisieren starke Bewegung stattfindet. Große Abkühlungsgeschwindigkeit und Übersättigung fördert das Leuchten, solange noch gute Kristalle erhalten werden. Starker Zusatz von A., der die Dissociation zurückdrängt, zu Ba(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsgg. verringert das Leuchten, ebenso HClO<sub>3</sub>-Zusatz. Indifferente Salzzusätze sind wirkungslos. Die Keime selbst leuchten nicht. Erhöhung der inneren Reibung durch Zusatz von Rohrzucker oder Gelatine drängt die Lumineszenz zurück. Beim Füllen von Kolloiden tritt nie Leuchten auf. Zwischen Kristallform und Kristallolumineszenz scheint ein Zusammenhang zu bestehen. Nach einer gewissen Zeit ist kein Kristall mehr tribolumineszent.

Tribolumineszenz kann ihren Grund in Thermo-, Elektro- und Piezolumineszenz haben. Vf. untersucht Fälle bei Abwesenheit von piezo- und pyroelektrischer Erregbarkeit der Kristalle. Die bisher bekannten Fälle werden zusammengestellt und diskutiert. Bei guten Leitern für Wärme und Elektrizität tritt Tribolumineszenz nie auf. Optische Antipoden sind beide tribolumineszent oder beide nicht erregbar; Kristalle von Racemverbb. tribolumineszenter Komponenten sind nicht erregbar. Die tribolumineszenten Kristalle brauchen keine polaren Achsen zu besitzen; die Umwandlung einer Modifikation in eine andere mag mitunter die Ursache sein, aber nicht immer. Da die Funken nur bis zur Kristallmitte gehen, scheint mitunter eine zwischen dem Inneren des Kristalls und dem Äußeren bestehende Differenz die Ursache der Tribolumineszenz zu sein. (Verschiedene Ionenverteilung.) Optische Inhomogenität war mitunter bemerkbar.

Vf. gibt eine systematische Zusammenstellung aller bisher auf Tribolumineszenz geprüften Substanzen. Besonders ausführlich werden As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Saccharin behandelt. Von 285 anorganischen Substanzen waren 33 = 11,3% tribolumineszent, von 147 aliphatischen 30 = 20,4%, von 305 aromatischen 112 = 36,7%, von 90 Alkaloiden 63 = 70%.

Chemilumineszenz. Vf. gibt eine ausführliche, kritische Zusammenstellung älterer Beobachtungen, die bis 1669 zurückgehen (BRAND: Phosphor). Eine Reihe von heftigen Rkk. zeigt keine Lumineszenz (z. B. PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>, PBr<sub>5</sub> + w. oder k. W., Cl<sub>2</sub> + NaOH, Zers. von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>). Na, K, Li und Ca leuchten in Cl-, Br- oder



J-Dampf. Im ganzen leuchten organische Rkk. stärker als anorganische. Deutlich gelbgrün bis grün leuchtet  $C_2H_2$ , in  $Br_2$  oder  $Cl_2$  eingeleitet,  $CaC_2$  mit h. Bromwasser, h. Chlorsäure und Bromsäure. Sehr häufig tritt Leuchten nur bei der einen Zusatzfolge der reagierenden Stoffe auf, bei der umgekehrten nicht. Vf. stellt eine Unzahl von heftigen organischen Rkk. zusammen, die teils leuchten, teils nicht. Das Leuchten wirkt nicht auf den Calciumsulfid- oder Wolframat- oder Bariumplatincyanürschirm. Mit 30%ig.  $H_2O_2$  leuchten die meisten Alkohole; ebenso beim Behandeln mit  $Cl_2$  oder Chlorwasser, Bromwasser oder Jod-Jodkaliumlsg. Aldehyde leuchten bei vielen Rkk., Ä. nicht. Die Chlorierung höherer Fettsäuren verläuft unter Leuchten, die der niederen Glieder nicht. Ein guter Demonstrationsvers. ist die Oxydation von in k. alkoh. Kali gel. Amarin mit Chlorwasser, Bromwasser oder alkoh. Jodlsg. — Die Mannigfaltigkeit der Bedingungen zur Erzeugung von Chemilumineszenz ist sehr groß.

Geht man dem Ort der Entstehung der Lumineszenz und den optischen Verhältnissen in den zusammengeegossenen Lsgg. nach, so sind die Verhältnisse sehr kompliziert. Steigerung der Temperatur steigert das Leuchten bis zu einem Maximum, darüber hinaus nimmt Intensität noch zu, Dauer und lokale Ausbreitung aber ab. Reagieren feste und gasf. oder fl. und gasf. Substanz, so steigt die Leuchtintensität rascher als die Temperatur. Bei Rk. zwischen Gasen, bei denen Absorption und Totalreflektion fortfallen, gibt es kein Temperatur- und Konzentrationsoptimum. Bei h. Gasen bildet sich eine „Phosphoreszenz“flamme von niederer Temperatur, die leicht in eine wirkliche, h. Flamme übergeht. — Je rascher ein Zusatz gemacht wird, und je rascher er zugemischt wird, desto mehr Licht wird in summa abgegeben. Beim Mischen von  $Cl_2$  und  $C_2H_2$  ist die Konzentrationserhöhung beider Gase von einer Erhöhung der Lichtintensität und der Temperatur der Lumineszenzflamme begleitet; bei zu hoher Konzentration tritt Entflammung auf. Das Konzentrationsgebiet, in dem eine sichtbare Lumineszenzflamme auftritt, und damit das in der Flamme beobachtete Temperaturintervall ist bei  $Br_2 + C_2H_2$  noch größer (Minimaltemperatur der Flamme  $50^\circ$ , bei  $Cl_2$   $90^\circ$ ). Erhöhung der  $O_2$ -Konzentration im Gas oder der Alkali- oder  $H_2O_2$ -Konzentration bei Oxydation in alkal. Lsgg. steigert die Leuchtintensität. (In alkal. Lsgg. gehen die Oxydationen rascher vor sich als in sauren Lsgg.) Also jede Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit erhöht auch die Lumineszenz. In sauren oder neutralen Lsgg. ist Lumineszenz weit seltener als in alkalischen. Zurückdrängung der Dissociation ist der Lumineszenz ungünstig.

Färbende oder fluoreszierende Zusätze ändern den Farbton wenig, schwächen das Licht aber durch Absorption. Die Farbe der Kristallolumineszenz ist meist ein blendendes Violett oder Grünlichweiss, die der Reaktionslumineszenz meist grünlich, selten rötlich oder bräunlich, bei Amarinoxydation tiefblaugrün bis weiss. Das Licht hat stets ein kontinuierliches Spektrum, auch bei lumineszierenden Gasen. Die hellsten Leuchterscheinungen werden blauer, wenn man sie rot bestrahlt. Bei der Reaktionslumineszenz findet man vielleicht neue Strahlungsarten, da die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen und der Reaktionsbedingungen sehr groß ist. N-Strahlen konnte Vf. bei den leuchtendsten Rkk. nicht konstatieren.

Da die Fil. ihre eigene Lumineszenz teilweise absorbieren, hängt die Menge des Lichts von Gestalt und Oberflächengröße der Fil. ab. Häufig geht eine starke Farbänderung bei der Rk. Hand in Hand mit Lumineszenz. Sämtliche lumineszenten Systeme sind heterogene Gebilde, in denen ein Temperaturgefälle und Diffusionsgefälle auftritt. Bei lichterzeugenden Systemen ist die Emission der Reaktionsgeschwindigkeit etwa proportional. Die Lumineszenzintensität ist für Systeme aller Art ceteris paribus ein konstanter Bruchteil der in der Zeiteinheit frei werdenden Gesamtenergie.

Zusammenfassend kann man sagen, daß folgende Rkk. oft leuchten: Rkk. von Chloroxydderivaten, Bromoxydderivaten, Hydroperoxydderivaten, Phosphorderivaten, Ammoniakderivaten, Alkali- und Erdalkalimetallen in festem Zustand, Neutralisationen von Alkalien und Erdalkaligen, Acetylderivate, Aldehyde, einwertige, gesättigte, primäre Alkohole, einbasische Fettsäuren, mehrwertige Phenole, Stoffe, die Ammoniakreste enthalten, sowie Verbb. mit kondensierten Benzolkernen neigen zur Chemilumineszenz. (Z. f. physik. Ch. 53. 1—111. 29/8. Phil. Abt. Chem. Lab. Univ. Freiburg i. Br.) W. A. ROTH-Berlin.

M. Trautz u. P. Schorigin, *Chemilumineszenz*. Die Vff. gehen von dem Leuchten aus, das mit Pyrogallol entwickelte Platten an der Luft oder in oxydierenden Lsgg. zeigen (cf. Z. f. Elektrochemie 10. 593; C. 1904. II. 811 u. vorstehend. Ref.). Das Leuchten von Aldehyden, Phenolen und ihren Derivaten u. von Gemischen beider Körperklassen bei ihrer Oxydation wird studiert, doch wird nichts beigebracht, was nicht in der vorstehend referierten, größeren Arbeit enthalten ist. (Zeitschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 3. 121—30. April 1905. [Dezember 1904.] Philos. Abteil. Chem. Lab. d. Univ. Freiburg i/Br.) W. A. ROTH-Berlin.

### Anorganische Chemie.

R. H. Hough, *Verdampfungswärme des Wassers*. Vf. stellt sich die Aufgabe, das mechanische Äquivalent der Verdampfungswärme des W. unmittelbar in Ergs zu erhalten. Die bisherigen Bestst. im kalorischen Mafse weichen nicht unerheblich voneinander ab; die Ursache hierfür liegt an der Unsicherheit der kalorischen Methoden. Gelingt es, das mechanische Äquivalent der Verdampfungswärme genügend genau zu bestimmen, so würde es sich empfehlen, die Verdampfungswärme des W. als kalorische Einheit an Stelle der heute üblichen Kalorie einzuführen. Vf. konstruiert daher zu diesem Zwecke einen App., der im Original durch Photogramm und schematische Zeichnung erläutert wird, im Referat jedoch nicht wiedergegeben werden kann. Sein Prinzip beruht darauf, daß eine direkt zu messende Menge mechanischer Arbeit durch Reibung in Wärme verwandelt wird, und hierdurch eine durch Gewicht zu bestimmende Menge W. verdampft. Vorversuche machen es wahrscheinlich, daß die Genauigkeit der Best. auf 1 pro Mille gesteigert werden kann. Die endgültigen Resultate werden später mitgeteilt werden. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 20. 81—92. August. Univ. of Pennsylvania.) SACKUR.

George Senter, *Platinkatalyse des Wasserstoffsperoxyds vom Standpunkte der Diffusion*. Vf. hat bisher (z. B. Z. f. physik. Ch. 51. 673; C. 1905. I. 1685) die von BREDIG u. SCHÜLERN erhaltenen experimentellen Resultate, sowie seine eigenen auf Grund der NERNSTschen Theorie erklärt. SAND macht (Proc. Royal Soc. London 74. 356; C. 1905. I. 648) darauf aufmerksam, daß die direkt beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit  $K$  schneller wächst als die Katalysatormenge, was er durch Konvektionsströme erklärt. Vf. zeigt, daß Konvektionsströme fast einflußlos sind, wenn die auf Grund der Diffusionshypothese berechnete Geschwindigkeitskonstante  $K_D$  erheblich größer ist ( $16 \times$  so groß) als die tatsächlich beobachtete Größe  $K$ , wie SAND annimmt. SAND glaubt, daß  $K$  die Geschwindigkeit der chemischen Rk. an der Pt-Oberfläche  $K_0$  darstellt. Dann ist die durch Diffusion an der Pt-Oberfläche aufrecht erhaltene Konzentration  $^{15}/_{16}$  der Durchschnittskonzentration der Lsg., könnte also durch Konvektion nur um  $1/_{16}$  gesteigert werden. In der Tat scheint bei der Pt-Katalyse des  $H_2O_2$ ,  $K_0$  im Verhältnis zu  $K_D$  klein zu sein. In so verd. Lsgg. von  $H_2O_2$ , daß sie durch das entwickelte  $O_2$  nicht gesättigt sind, ist



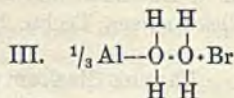
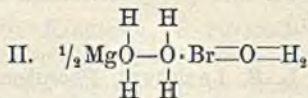
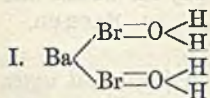
Proportionalität zwischen  $K$  und Pt-Menge vorhanden. Man muß die Schwierigkeit, daß also tatsächlich Konvektion von Einfluß ist, also anders beheben. In der Annahme, daß  $K_D$  ca. 16mal so groß als  $K_0$  ist, muß ein Fehler liegen. Wahrscheinlich ist nicht die ganze Pt-Oberfläche gegen  $H_2O_2$  aktiv, sondern teilweise durch einen Platinoxydulüberzug inaktiv; auch könnte ein intermediäres Platinoxyd entstehen. Wahrscheinlich ist also  $K_D$  nicht groß gegen  $K_0$ , ob aber die NERNSTsche Hypothese gilt, ist nicht entschieden; doch scheint Vf. der Ansicht zuzuneigen. (Z. f. physik. Ch. 52. 737—47. 11/8. [März.] St. Marys Hosp. Med. School. London W.)  
W. A. ROTH-Berlin.

M. Le Blanc und Carlo Cantoni, *Quecksilberverfahren von Castner zur Gewinnung von Chlor und Alkali*. Vf. prüfen das Verf. von CASTNER mit einem für das Laboratorium geeigneten App., dessen Einzelheiten im Ref. nicht wiederzugeben sind. Bei einer Stromdichte von 0,1 Amp./qcm erhielten sie etwa 80% Stromausbeute an Alkali im Amalgam und 3—4% in der Lsg., wenn sie das Amalgam sich selbst in W. zersetzen ließen. Wurde diese Zers. jedoch elektrolytisch besorgt, so erzielten sie über 90% Stromausbeute in der Lsg. und 0% im Quecksilber. Wird das Reaktionsgefäß in sehr heftige Bewegung gesetzt, so sinkt die Ausbeute. Die KCl-Lsg. hat zweckmäßig eine Konzentration von 30%. Die Temperatur steigt während der Elektrolyse bis zu etwa 40°. (Z. f. Elektrochemie 11. 609—12. 8/9. [7/8.] Karlsruhe. Inst. f. physik. Chem. u. Elektrochem. Techn. Hochschule.) SACKUR.

J. Lehn Kreider, *Verhalten von typischen Hydraten von Bromwasserstoffsalzen beim Erhitzen in Bromwasserstoff*.  $BaBr_2$  wurde als Typus solcher Verb. gewählt, welche ihr Hydratwasser beim Erhitzen in Luft ohne weitere Zers. verlieren.  $MgBr_2$  diente als Beispiel für Salze, welche das letzte W. unter gleichzeitiger Zers. verlieren, u.  $AlBr_3$  als Beispiel für die Verb., welche ihr ganzes W. unter gleichzeitiger Abgabe von HBr verlieren. Bei den Vers. wurden immer zwei Röhren nebeneinander beschickt. Durch die eine wurde Luft, durch die andere trockenes HBr bei bestimmter, gemessener Temperatur geschickt. Der Rückstand wurde gewogen und auf Br untersucht.

Für  $BaBr_2 + 2H_2O$  wurde der Wasserverlust von 10 zu 10° von 70—160° festgestellt. Bei letzterer Temperatur war das Salz wasserfrei, sowohl in Luft als in HBr. Vgl. Tabelle und Kurve im Original.  $MgBr_2 + 6H_2O$  verliert ein Drittel des gebundenen W. sowohl in Luft als in HBr-Atmosphäre ohne gleichzeitig bedeutenden Verlust von HBr. Der Verlust an HBr wächst mit der Temperatur in Luft und wird beschränkt durch eine HBr-Atmosphäre. Es scheint  $\frac{1}{3}$  des W. im  $MgBr_2$  eine Verwandtschaft zu dem Salze zu zeigen, die vom Rest verschieden ist. Wenn das Salz plötzlich bei 160, resp. 170° geschmolzen wird, verliert es das W. langsamer. Wenn das Salz dagegen allmählich in Zwischenräumen von  $\frac{1}{2}$  Stunde um 10 zu 10° erhitzt wird, dann geht die Dehydratation gleichmäßiger von statten, und alles W. verschwindet in Luft bei 160°, in HBr bei 220°.  $AlBr_3 + 6H_2O$  verliert über 100° W. u. HBr gleichzeitig, wobei wieder Ggw. von HBr verzögernd wirkt. Selbst bei 210° enthielt das Salz noch HBr.

Nach CUSHMAN nimmt Vf. Vierwertigkeit u. Verschiedenheit der Bindung des O des W. an und hält nach seinen Vers. für  $BaBr_2$  Formel I. für wahrscheinlich.



$MgBr_2 + 6H_2O$  ist so konstituiert, daß zwei  $H_2O$  „außen“ und zwei „innen“ angelagert sind, in halbiertter Formel (II.), wodurch der leichte Verlust von  $2H_2O$



erklärbar ist.  $\text{AlBr}_3$  ist etwa nach Formel III. wiederzugeben. (Am. J. Science, SILLIMAN 20. 97—106; Z. f. anorg. Ch. 46. 350—60. August. Kent Chem. Lab. of Yale Univ.) MEUSSER.

H. Ley und G. Wiegner, *Über metastabile Zustände bei Reaktionen zwischen gasförmigen und festen Stoffen*. Bei der Darst. des Ammoniakates von Glykokollkupfer wurde eine überraschende Beobachtung gemacht. Ein sorgfältig entwässertes Präparat reagiert mit gasförmigem  $\text{NH}_3$  zunächst äußerst langsam. Nach Verlauf einer verschieden langen Periode wird die Absorption plötzlich rasch und verläuft mit konstanter Geschwindigkeit, die die während der ersten Periode obwaltende um das Viehhundertfache übertrifft. Die Periode der langsamen Addition ist abhängig vom Wassergehalt und nimmt mit wachsender Feuchtigkeit ab. Die Absorption ist beendet, wenn bei Atmosphärendruck von 1 Mol. Salz 2 Mol.  $\text{NH}_3$  aufgenommen sind. Offenbar ist zum Eintreten der raschen Absorption eine Keimbildung von Ammoniakat notwendig, die ihrerseits sehr langsam verläuft. Diese Annahme ist plausibler als die einer molekularen Umlagerung, die der Absorption vorhergeht. Die Verss. wurden zum Teil mit dem von HANTZSCH angegebenen App. (Z. f. physik. Ch. 48. 298; C. 1904. II. 280) teils mit einem neu konstruierten ausgeführt. (Z. f. Elektrochemie 11. 585—93. 8/9. [30/7.] Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Paul Wöhler, *Darstellung von metallischem Calcium für Laboratoriumszwecke*. RATHENAU hat eine technische Darstellung des Ca mitgeteilt (Z. f. Elektrochemie 10. 508; C. 1904. II. 759), doch fehlen alle näheren Angaben. Vf. hat daher versucht, diese Methode zu Laboratoriumszwecken nachzuprüfen. Als Elektrolysiergefäß dient ein gußeiserner Tiegel von nicht zu kleinen Dimensionen, der mit Gas geheizt wird, als Anode Kohle oder Graphit, als Kathode ein Eisenstab von 8 mm Durchmesser, der mittels einer Schraube vertikal verschiebbar ist. Die Temperatur muß beträchtlich oberhalb des F. des Elektrolyten (100 Tle.  $\text{CaCl}_2$  u. 17 Tle.  $\text{CaF}_2$ ), also oberhalb  $660^\circ$  liegen, damit die Schmelze leichtflüssig ist, andererseits darf sie den F. des Ca-Metalls ( $800^\circ$ ) nicht übersteigen. Dann erhält man mit 40 Amp. und 38 Volt und einer kathodischen Stromdichte von 100 Amp./qcm Ca-Stangen in beliebiger Länge. Der Prozess geht um so schlechter, je öfter man die Schmelze gebraucht. Dann ist diese nämlich durch die Einw. von feuchter Luft wasserhaltig geworden und reagiert mit dem ausgeschiedenen Metall. Variation der Stromdichte zwischen 50 und 250 Amp./qcm ist belanglos. Auffällig ist, daß nur ein geringer Geruch von Chlor auftritt. Daraus kann geschlossen werden, daß Cl mit der Anodenkohle eine Verb. eingeht. Hierfür spricht auch die starke Abnutzung der Anode. Nach Verss. von v. BOLTON (Z. f. Elektrochemie 9. 209; C. 1903. I. 870) entsteht Perchloräthan,  $\text{C}_2\text{Cl}_8$ , oder Hexachlorbenzol,  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ . Bei normalem Verlauf der Elektrolyse beträgt die Stromausbeute 82% von 100%igem Ca. Berechnet man die Kilowattstunde mit 5 Pfennig, so kostet demnach 1 kg Ca 3,10 Mark. Das technische Prod. wird mit 18 Mark bewertet. Die D. des Prod. beträgt 1,51. Es enthält häufig Spuren von Fe; erst bei längerer Erhitzung im Teclubrenner oder im Gebläse entzündet es sich und verbrennt unter glänzender Lichterscheinung. (Z. f. Elektrochemie 11. 612—18. 8/9. [6/8.] Karlsruhe. Inst. f. physik. Chem. und Elektrochem. Techn. Hochsch.) SACKUR.

Charles Baskerville u. L. B. Lockhart, *Phosphoreszenz von Zinksulfid unter dem Einfluß von Gasen aus Mineralien, die seltene Erden enthalten*. Eine große Anzahl von Mineralien, die seltene Erden enthalten, wurde geglüht und der Einfluß der entweichenden Gase auf phosphoreszierende SIDOTsche Blende untersucht.



Die tabellarische Zusammenstellung zeigt, daß eine Anzahl von ihnen Leuchten hervorruft, also Emanation enthält. Eine Reihe von reinen Uranium- oder Thoriumverb. gibt nur schwache oder gar keine Leuchtwrkg. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 20. 93—94. August.) SACKUR.

E. Rutherford und B. B. Boltwood, *Relatives Verhältnis von Radium und Uran in radioaktiven Mineralien*. Dem Referat auf S. 536 ist berichtigtend nachzutragen, daß das Verhältnis  $\frac{Ra}{U}$  (nicht  $\frac{U}{Ra}$ ) in einem radioaktiven Mineral =  $7,4 \cdot 10^{-7}$  ist, d. h. daß für jedes g U etwa  $7,4 \cdot 10^{-7}$  g Ra in dem Mineral enthalten ist. Ob der relative Gehalt von U und Ra der Theorie entspricht, daß Ra das Zersetzungsprod. des U ist, soll durch weitere Verss. entschieden werden. (Vgl. nachst. Ref.) SACKUR.

Bertram B. Boltwood, *Entstehung des Radiums aus Uranium*. Die Konstanz des Verhältnisses von Ra zu U in den radioaktiven Mineralien macht es wahrscheinlich, daß das Ra aus dem U entsteht (vgl. S. 536 u. vorst.). Ob es aber unmittelbar als Tochterelement des U, bezw. des Uraniums X anzusehen ist, ist noch nicht bewiesen. SODDY hat Verss. über die B. des Ra aus U angestellt (S. 105) und eine solche auch nachweisen zu können geglaubt. Doch schliessen die von ihm benutzten Versuchsbedingungen folgende Fehlerquellen ein: 1. Es ist nicht bewiesen, daß das benutzte U wirklich völlig Ra-frei war. 2. Es ist nicht möglich, aus einer U-Lsg. sämtliche Ra-Emanation in der Kälte herauszublasen, vielmehr muß hierzu die Lsg. längere Zeit gekocht werden. 3. In dem von SODDY benutzten Laboratorium befanden sich während der Versuchszeit stark radioaktive Präparate, welche die Beschaffenheit des Elektroskops beeinflussten und möglicherweise den scheinbaren Befund an Ra vorgetäuscht haben. Vf. stellt daher eigene Verss. unter Ausschluss dieser Fehlerquellen an. Reinstes käufliches Urannitrat wurde 5 mal umkristallisiert und so völlig von Ra befreit. 100 g wurden in 250 g W. gel. und in einer zugeschmolzenen Flasche aufbewahrt. Nach 30 Tagen wurde die Flasche geöffnet, die Lsg. 15 Minuten lang gekocht und die entweichenden Gase mit dem Elektroskop untersucht. Die Empfindlichkeit dieses Instrumentes war derartig, daß die Anwesenheit von  $1,7 \cdot 10^{-11}$  g Ra hätte entdeckt werden müssen. Dies geschah jedoch nicht, ebenso wenig, nachdem die Flasche weitere 360 Tage aufbewahrt worden war. Es kann daher mit Sicherheit ausgesagt werden, daß sich in 390 Tagen weniger als  $1,7 \cdot 10^{-11}$  g Ra aus den 100 g Urannitrat gebildet hatten. Die Menge Ra, die sich eventuell gebildet haben könnte, ist daher kleiner als  $\frac{1}{1000}$  der Menge, welche nach der Zersetzungstheorie entstanden sein müßte, wenn Ra ein unmittelbares Spaltungsprod. des Uraniums X wäre, und seine Zerfallskonstante  $\lambda = 8,8 \cdot 10^{-4}$  Jahre beträgt. Diese Experimente, die in einem völlig von radioaktiven Präparaten freien Laboratorium ausgeführt wurden, machen die Befunde SODDYS bedeutungslos und bestätigen den auch früher von diesem bevorzugten Schluß, daß zwischen U und Ra noch eins oder mehrere sich langsam zersetzende Prodd. vorkommen müssen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 20. 239—44. 4/9. [Aug.] New-Haven.) SACKUR.

W. H. Bragg und R. Kleeman,  *$\alpha$ -Partikeln des Radiums und ihr Geschwindigkeitsverlust beim Durchgang durch verschiedene Atome und Moleküle*. In einer früheren Abhandlung war gezeigt worden (Philos. Mag. [6] 8. 719; C. 1905. I. 141), daß die  $\alpha$ -Partikeln des Ra nach dem Durchgang durch eine bestimmte Schichtdicke von Materie ihre ionisierende Kraft verlieren, und daß sie aus 4 verschiedenen Strahlensorten bestehen, die sich durch ihre Anfangsgeschwindigkeit

und daher durch die Länge ihres Wirkungsbereiches unterscheiden. Die Vff. setzen diese Unterss. nach der früher beschriebenen, doch vervollkommenen Methode fort und finden, daß von diesen 4 Strahlenarten je eine dem Ra und drei seinen Umwandlungsprodd. zukommen. Für die Dicke der Luftschicht, durch welche dieselben gerade noch wirksam sind, wurden folgende Werte erhalten:

1. Radium . . . . .	3,50 cm
2. Emanation oder Radium A . . . . .	4,23 „
3. Radium A oder Emanation . . . . .	4,83 „
4. Radium C . . . . .	7,06 „

Ob die unter 2. u. 3. aufgeführten Strahlen dem Radium A oder der Emanation zukommen, soll durch spätere Verss. entschieden werden. Die Werte beziehen sich auf Luft von Atmosphärendruck und Zimmertemperatur. Aus der Form der Ionisierungskurven (Ionisation = Ordinate, durchlaufene Luftschicht = Abszisse) wird wahrscheinlich gemacht, daß die  $\alpha$ -Partikeln ihre Energie einbüßen in einem Verhältnis, welches umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus ihren Geschwindigkeiten ist. Das Wirkungsbereich eines  $\alpha$ -Partikels variiert mit der Natur des Stoffes, durch den seine Bahn geht, und zwar gilt angenähert das Gesetz, daß seine Abnahme beim Durchgang durch die gleiche Anzahl Atome proportional der Quadratwurzel des betreffenden Atomgewichts ist. Im Falle zusammengesetzter Moleküle ist sie proportional der Summe der Quadratwurzeln der Gewichte derjenigen Atome, aus denen das Molekül zusammengesetzt ist. Diese Regel wurde an den Metallen Al, Cu, Ag, Sn, Pt, Au, an den Dämpfen von  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{J}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{Ä.}$ ,  $\text{CCl}_4$  und an Luft und Wasserstoff mit Erfolg geprüft. Das Mol.-Gew. der Luft wurde hierbei zu 28,8 in Rechnung gesetzt. Bei den Gasen zeigten sich einige Abweichungen, die möglicherweise mit der Natur des gasförmigen Aggregatzustandes zusammenhängen.

Aus diesem empirischen Gesetz kann geschlossen werden, daß die Energie, die ein  $\alpha$ -Partikel beim Durchgang durch ein Atom verliert, proportional der Quadratwurzel des Atomgewichts ist. Andererseits ist bekannt, daß die Leitfähigkeit und daher die Anzahl Ionen, welche beim Durchgang eines  $\alpha$ -Partikels durch ein Gas entstehen, unabhängig von der Natur dieses Gases sind. Daraus ergibt sich, daß die Anzahl der Ionen, welche beim Durchgang eines  $\alpha$ -Partikels durch je ein Atom entstehen, proportional der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht ist, daß aber jedes  $\alpha$ -Partikel eine solche Anzahl von Atomen durchdringt, daß die Gesamtzahl der gebildeten Ionen vom At.-Gew. unabhängig ist. (Philos. Mag. [6] 10. 318—40. Sept. Univ. of Adelaide.)

SACKUR.

Charles Baskerville und L. B. Lockhart, *Wirkung von Radiumemanation auf Mineralien und Edelsteine*. 0,25 g  $\text{RaCl}_2$ , deren Aktivität das 7000-fache der gleichen Gewichtsmenge metallischen Urans betrug, befanden sich in einer kleinen Glasröhre, welche durch einen Hahn mit einem weiteren evakuierbaren Rohr verbunden war, in welchem sich das zu untersuchende Mineral befand. Zur Ausbreitung der Emanation wurde das Ra zur Rotglut erhitzt, dann das weitere Rohr evakuiert und in fl. Luft zur Kondensation der Emanation gekühlt. Es ergab sich, daß von den untersuchten Mineralien nur *Wollastonit*, *Willemit*, *Greenockit* und besonders *Tuffanyitdiamant* hell leuchten. Letzterer ist ebenso empfindlich wie Zinksulfid. *Kunzit*, der auf Ra so leicht anspricht, leuchtet nicht, wenn die Emanation auf ihm verdichtet ist. Dies zeigt, daß er nur auf auf  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen, nicht aber auf  $\alpha$ -Strahlen reagiert. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 20. 95—96. Aug.)

SACKUR.

T. Godlewski, *Absorption der  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlen des Aktiniums*. Die  $\beta$ -Strahlen



des Ra und Th bestehen aus Elektronenschwärmen verschiedener Geschwindigkeit, denn ihr Absorptionskoeffizient ist nicht konstant, sondern nimmt mit steigender Dicke der absorbierenden Schicht ab. Vers. mit *Aktinium* (GIESELSchem Emanium) ergaben, daß der Absorptionskoeffizient von dessen  $\beta$ -Strahlen völlig konstant ist, die Strahlen also homogen sind. Sie besitzen ein sehr geringes Durchdringungsvermögen, nur 40% von dem der  $\beta$ -Strahlen des Urans u. nur  $\frac{1}{3}$  des Mittelwertes für Ra. Doch enthalten die Strahlen des Ra auch solche von demselben Durchdringungsvermögen wie die des Aktiniums. Das Absorptionsvermögen verschiedener Stoffe für  $\beta$ -Strahlen des Aktiniums ist ungefähr proportional ihrer Dichte, u. zwar genauer als für die Strahlen von Ra und U.

Die  $\gamma$ -Strahlen des Aktiniums rufen nur etwa den 300. Teil der Ionisation durch  $\beta$ -Strahlen hervor. Trotz dieses geringen Effektes konnte festgestellt werden, daß auch ihr Absorptionskoeffizient konstant ist und daß sie demnach homogen sind. Auch ihr Durchdringungsvermögen ist viel kleiner als das der  $\gamma$ -Strahlen der anderen radioaktiven Stoffe. Das Absorptionsgesetz (Konstanz von Absorptionskoeffizient durch D. des absorbierenden Stoffes) gilt für sie gar nicht. Es werden Vers. über das Verhalten dieser  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlen im magnetischen Feld angestellt werden. (Philos. Mag. [6] 10. 375—79. Septbr. [7/4.] Montreal. MC GILL Univ.) SACKUR.

G. Van Dijk, *Der Einfluss einer Erhitzung des Silbervoltameters bis zur Rotglut auf den Wert des elektrochemischen Äquivalents*. Vf. hat den Wert, den er früher (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 9. 442; C. 1905. I. 664) für das elektrochemische Äquivalent erhalten hat, nachgeprüft, insbesondere festzustellen gesucht, ob beim Erhitzen des Ag-Nd. auf 500° mittels elektrischen Ofens eine Gewichts-erniedrigung infolge Verdunstens eingeschlossener Fl. eintritt, hat aber nur den alten Wert  $\alpha = 0,011\ 180$  (C. G. S.) bestätigt gefunden. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 10. 277—83. 1/9. Groningen. Lab. de Physique de l'Univ.) LEIMBACH.

## Organische Chemie.

Robert Tabor Lattey, *Gegenseitige Löslichkeit von Diäthylamin und Wasser*. Unvollständig mischbare Flüssigkeitspaare zerfallen in 3 Klassen, nämlich: 1. sie sind unvollständig mischbar unterhalb einer gewissen Temperatur; 2. sie sind bei allen Temperaturen unvollständig mischbar; 3. sie sind nur oberhalb einer gewissen Temperatur unvollständig mischbar. Zur dritten Klasse gehört das Paar *Diäthylamin-W.*, das schon von GUTHRIE (Philos. Mag. 18. 500. 1884) untersucht worden ist. Bei der Nachprüfung seiner Ergebnisse ergaben sich zunächst Unregelmäßigkeiten; die in verschiedenen Glasröhren ausgeführten Parallelvers. differierten, da sich oberhalb 130° merkliche Mengen von Glas auflösten. In Röhren aus Jenaerglas fiel diese Störung fort. Dann ergab sich für die kritische Temperatur der Wert 143,5° u. für die kritische Konzentration der Wert 37,4% Amin. GUTHRIES Zahlen (121° u. 19%) sind offenbar durch die Löslichkeit von Glas entstellt. Ein Vers. mit MÜLLERS „Widerstands“glas führt zur kritischen Temperatur 141,5°. Vers., die D.D. einer 40,5%ig. gesättigten Lsg. von Amin u. W. bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, führten nicht zu exakten Werten. Doch zeigten sie, daß im Augenblick der Trennung keine plötzliche Dichteänderung eintritt, und daß die D.D. zweier gesättigter, im Gleichgewicht stehender Lsgg. zwischen 143,5 und 153° nur wenig voneinander differieren. (Philos. Mag. [6] 10. 397—99. September. [Mai.] Oxford.) SACKUR.

E. Colonna, *Über einige Metallacetate und -formiate*. Stannoacetat,  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ,

B. bei 50—60-stdg. Kochen von 100 ccm 98%ig. Essigsäure mit 90 g fein granuliertem Zinn am Rückflusskühler. Das gegen Luft geschützt über Ton getrocknete Prod. destilliert beim Erhitzen unter teilweiser Zers. in Form dünner, weißer Nadeln, die eine weiche, voluminöse M. bilden. Erweicht gegen 170°, schm. bei 181 bis 182° und siedet bei etwa 238—240°; l. in Essigsäure, allmählich gelatinierend, unl. in W., aber mit diesem zu *Stannoxyd* sich zers. — *Stannoformiat*,  $\text{Sn}(\text{HCO}_2)_2$ .  
 B. bei längerem Kochen von 100 ccm reiner Ameisensäure mit 55 g granuliertem Sn. Kleine, weiße, tafelförmige, glänzende Kristalle, unl. in W., wl. in Ameisensäure, gegen 140—150° erweichend und dann unter Zers. schm.; zers. sich mit W. ohne Einw. der Luft zu schwarzem Zinnoxid; nehmen an der Luft eine Gelbfärbung an. — *Wismutacetat*,  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ . B. bei 66-stdg. Kochen von 30 ccm 98%ig. Essigsäure mit 10 g Bi in Stückchen. Weiße, tafelförmige Kristalle, beim Erhitzen sich zers., l. in Essigsäure, unl. in W. — *Wismutformiat*,  $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$ , glänzende Nadeln, swl. in Ameisensäure, beim Erhitzen sich zers. (Gaz. chim. ital. 35. II. 224—28. 2/9. [28/1.] Turin. Chem. Lab. della R. Scuola di applicazione per gli ingegneri.)  
 ROTHE-Breslau.

B. R. de Bruyn, *Einige Bemerkungen über den Mechanismus der Reaktion, durch die  $\gamma$ -Oxysäuren in Laktone übergehen*. A. W. VISSER (Versl. Kon. Akad. van Wetenschappen 1904—1905. 770) gründet seine Berechnungen über Umsetzung der  $\gamma$ -Oxysäuren in Laktone auf Beobachtungen, die PAUL HENRY (Z. f. physik. Ch. 10. 111; C. 92. II. 452) im Laboratorium von OSTWALD hierüber gemacht hat, glaubt aber, die erhaltenen Resultate anders erklären zu müssen. Vf. zeigt nun, daß in der Arbeit HENRYs eine Reihe Druckfehler und Versehen enthalten sind, unter anderen auch die Begriffe Reaktionsgeschwindigkeit und Geschwindigkeitskonstante verwirrt sind, immerhin aber findet er, daß die Auffassung HENRYs mit den gefundenen Werten übereinstimmt, während die Auffassung VISSERS damit völlig im Widerstreit ist, der die Laktonbildung als eine Rk. zwischen den H-Ionen und den Anionen der Oxysäure erklärt.

Auch die Laktonbildung folgt dem Massenwirkungsgesetz, u. ihre Geschwindigkeit steht im Verhältnis zu dem Prod. aus der Konzentration der H-Ionen und der Konzentration der Anionen, das gleich dem Prod. der Dissociationskonstante der Oxysäure und der Konzentration der undissociierten Moleküle. Da die Oxysäure bei der angewandten Konzentration bereits zu 99% undissociiert ist, kann ein Säurezusatz auf die Dissociation keinen bemerkbaren Einfluß haben, und die Auffassung VISSERS erklärt nicht die groÙe Beschleunigung, die starke SS., und die groÙe Verzögerung, die Salze der Oxysäure verursachen.

Vf. gibt aber zu, daß auch die Erklärung HENRYs für die Rk., der eine katalytische Wrkg. der H-Ionen annimmt, nicht befriedigen kann. (Chemisch Weekblad 2. 557—63. 2/9. [Juli.] Amsterdam.)  
 LEIMBACH.

F. Dreyer und T. Rotarski, *Über einige Eigenschaften des p-Azophenetols*. Das p-Azophenetol wird in sehr reinem Zustande folgendermaßen dargestellt: Man löst 30 g Na in 500 g absol. A., setzt dazu 50 g p-Nitrophenetol und erhitzt das Ganze in einem Kolben mit Rückflusskühler 5 Stunden lang auf einem Wasserbade. Hierauf wird der A. abdestilliert, der Nd. mit W. gewaschen, getrocknet und je 5 g desselben, mit 15 g Eisenfeile gemischt, aus einer Retorte destilliert. Das Destillat wird noch aus A. umkristallisiert. Derart dargestelltes p-Azophenetol ist dimorph. Seine Schmelz- und Erstarrungstemperatur beträgt 159,35°; der Umwandlungspunkt der  $\alpha$ -Modifikation in  $\beta$  liegt bei 93,65°; die Löslichkeit in Eg. beträgt bei:



Temperaturen von: 89,2 91,0 93,0 95,6 97,2 99,6°  
 Moleküle pro Liter: 0,153 0,176 0,185 0,209 0,232 0,252

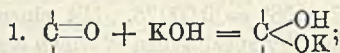
und die Löslichkeitskurve weist bei 94,7° einen Knick auf, welcher der Umwandlungs-temperatur entspricht. Die D.D. der beiden Modifikationen betragen: der  $\alpha$  D<sup>21</sup><sub>4</sub> 1,2314, der  $\beta$  D<sup>21</sup><sub>4</sub> 1,1977, und die Ausdehnungskoeffizienten: zwischen 30—93,7° = 0,00033 und zwischen 93,7—158° = 0,00078. Mit einem PETERSSON'Schen Hg-Kalorimeter ausgeführte Bestst. der spezifischen Wärmen ergaben: für  $\alpha$ -Modifikation zwischen 93,7 und 20° C = 0,350, für  $\beta$ -Modifikation zwischen 93,7 und 159,3° C = 0,502, und für die fl. Verb. zwischen 175,5 und 161,5° C = 0,521. Die Umwandlungswärme der  $\beta$ -Modifikation in  $\alpha$  beträgt 1,6 kal., die Schmelzwärme 35,0 kal. Die  $\alpha$ -Form kristallisiert in rhombischen Tafeln mit einem spitzen Winkel von 76°. Ferner zeigt die geschmolzene Verb. keine Doppelbrechung, die charakteristisch für fl. Kristalle sein soll. (Iswiestja d. Petersburger Polytechn. Inst. 1905. 135—57. 10/9. [3/5.] Sep. v. Vf. Petersburg. Lab. d. Polytechn.) V. ZAWIDZKI.

M. Agejewa, Über eine umkehrbare Reaktion, die zwischen  $\beta$ -Phenylpropylen und dem symmetrischen Methylphenyläthylen beim Erhitzen mit wasserfreiem Alkali stattfindet. Die nachfolgende Arbeit wurde zum Zweck der Darst. des  $\beta$ -Phenylpropylens, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>—CH=CH<sub>2</sub>, und des Phenylallylens, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>·C : CH, unternommen. Als Ausgangsmaterial diente  $\beta$ -Phenylpropylalkohol vom Kp. 233—235°. Zunächst wurde aus demselben mit Phosphor und Jod das 1<sup>3</sup>-Jodpropylbenzol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>J, dargestellt; Kp<sub>10</sub>. 127—129°; D<sub>0</sub><sup>0</sup>. 1,5781; D<sub>0</sub><sup>20</sup>. 1,5613. Die Abspaltung des HJ mittels alkoh. Alkali gelingt schwierig, weil als Hauptprod. der Äthyläther des  $\beta$ -Phenylpropylalkohols entsteht. Dagegen führt das Erhitzen des Jodids mit trockenem Alkali in einem Kolben aus Kupfer zum Ziel. Es resultiert neben reichlichen Mengen von KW-stoff der Äther (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O vom Kp<sub>19</sub>. 220—222°, D<sub>0</sub><sup>0</sup>. 1,0079; D<sub>0</sub><sup>17</sup>. 0,9949. Das Molekulargewicht, in Bzl. nach der Siedemethode bestimmt, weist auf die einfache Formel. Der Ä. geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (auf 100°) in das 1<sup>3</sup>-Jodpropylbenzol über. Ausser dem Ä. entstehen zwei KW-stoffe: 1. Das  $\beta$ -Phenylpropylen, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CH : CH<sub>2</sub>, hat den Kp. 157—160°; D<sub>0</sub><sup>0</sup>. 0,9071; D<sub>0</sub><sup>20,5</sup>. 0,8929. Es liefert mit Brom leicht ein Dibromid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CHBrCH<sub>2</sub>Br, vom Kp<sub>8</sub>. 136—137°; D<sub>0</sub><sup>0</sup>. 1,6902; D<sub>0</sub><sup>23</sup>. 1,6613; riecht nach Fichtenharz. 2. Das symmetrische Phenylmethyläthylen, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH=CH·CH<sub>3</sub>, vom Kp. 172—175°; D<sub>0</sub><sup>0</sup>. 0,9359; D<sub>0</sub><sup>23</sup>. 0,9090. Es gibt mit Brom ein Dibromid vom F. 67° und ist identisch mit dem von WAGNER dargestellten Prod. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 18. 324). Durch die Einw. des wasserfreien Alkalis wird hier die isomere Umwandlung des  $\beta$ -Phenylpropylens in das s. Phenylmethyläthylen veranlaßt. Durch besondere Verss. zeigt die Vf., dafs der als Ausgangsmaterial dienende  $\beta$ -Phenylpropylalkohol einheitlich ist, und dafs die isomere Umwandlung des  $\beta$ -Phenylpropylens weder durch die Einw. der hohen Temperatur, noch durch die des Kupfers von den Kolbenwänden, sondern nur durch das Alkali veranlaßt wird. Andererseits liefert umgekehrt das s. Phenylmethyläthylen bei der gleichen Behandlung mit trockenem Alkali  $\beta$ -Phenylpropylen, obgleich die Ausbeute hier nicht bedeutend ist; man gewinnt aus 20 g des ersten 1,5 g des zweiten KW-stoffs. Wir haben es hier also mit der umkehrbaren Rk. zu tun:

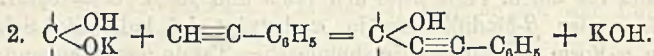


Eine ähnliche umkehrbare Rk. haben bereits früher FAWORSKI (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 19. 414; 23. 301; C. 87. 1539; 91. II. 615) und FITTIG (LIEBIG'S Ann. 283. 47; C. 95. I. 261) in der Reihe der Acetylenkohlenwasserstoffe und der Akrylsäuren entdeckt. Die Arbeit wird fortgesetzt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 662—68. 8/9. St. Petersburg. Lab. d. höheren Frauenkurse.) LUTZ.

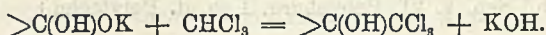
A. Faworski, *Über die Einwirkung von Kaliumhydrat auf Gemische von Ketonen und Phenylacetylen*. Bei der Einw. von wasserfreiem Alkali auf Gemische von Ketonen und Phenylacetylen erhält man ungesättigte Alkohole. Die Rk. zerfällt in zwei Phasen, indem zunächst das Kaliumhydrat mit der Carbonylgruppe sich zu einem Anlagerungsprodukt verbindet:



dieses tritt allmählich mit dem Phenylacetylen in Reaktion:

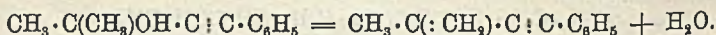


Die Rk. verläuft also ähnlich derjenigen, welche man bei der Einw. von wasserfreiem Alkali auf Gemische von Ketonen und Chlf. erhält:



Der einzige Unterschied besteht darin, daß im ersten Fall die Synthese der ungesättigten Alkohole beinahe bei gänzlichem Ausschluss von W. ausgeführt werden kann, wodurch die Ausbeute bedeutend höher ausfällt, als beim Chlf. Diese beträgt, bei der Berechnung auf das zur Rk. verwendete Phenylacetylen, oft 90% und mehr. Die zers. Einw. von wss. Alkalien auf die dargestellten Alkohole konnte leicht in besonderen Verss. konstatiert werden: es entsteht wieder Phenylacetylen und das entsprechende Keton. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 643—45. 8/9. St. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.

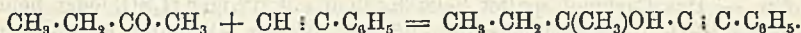
M. Skossarewski, *Über die Einwirkung von Kaliumhydrat auf ein Gemisch von Phenylacetylen und Aceton*. Synthese des Dimethylphenylacetylenylcarbinols (vgl. vorsteh. Ref.). Die günstigsten, durch 8 Verss. ermittelten Reaktionsbedingungen sind die folgenden: Phenylacetylen und Aceton sind in molekularen Mengen zu nehmen. — Das KOH muß sorgfältig gepulvert sein u. allmählich in das mit dem gleichen Volumen Ä. verd. und auf 0° abgekühlte Gemisch von Phenylacetylen u. Aceton unter sorgfältigem Rühren geschüttelt werden. — Das Reaktionsgemisch muß bei 0° 24 Stunden lang stehen. — Nach Beendigung der Rk. wird durch die M. CO<sub>2</sub> geleitet und das ausfallende K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> abfiltriert. Nach dem Verdampfen des Ä. hinterbleibt eine M., aus der man durch Abpressen und Umkristallisieren aus Äther die farblosen Kristalle des Dimethylphenylacetylenylcarbinols, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O, vom F. 53°, erhält: CH<sub>3</sub>·CO·CH<sub>3</sub> + CH≡C·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> = CH<sub>3</sub>·C(CH<sub>3</sub>)OH·C : C·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Die Verb. hat einen angenehmen, an Rosenöl erinnernden Geruch. Ausbeute 40% der Theorie. — Die alkoh. Natur des Prod. wird durch Darst. eines Acetylderivats erwiesen. Durch 24stünd. Erhitzen des Carbinols (1 Mol.) mit 2 Mol. Essigsäureanhydrid, unter Hinzugabe einer geringen Menge von geschm. Natriumacetat, auf 100° entsteht der Essigester des Dimethylphenylacetylenylcarbinols, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, vom Kp<sub>10</sub>. 130—132°. Die Ausbeute ist nicht groß, weil nebenher durch die wasseranziehende Einw. des Essigsäureanhydrids ein KW-stoff entsteht. — Erhitzt man den tertiären A. mit 5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> einige Stunden, destilliert im Wasserdampfstrom und alsdann im Vakuum, so erhält man den Kohlenwasserstoff C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>, vom Kp<sub>7</sub>. 88°:



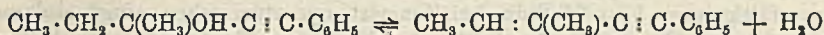
Ausbeute gegen 30% der Theorie; die Verb. verändert sich beim Aufbewahren in zugeschm. Röhren leicht, infolge stark entwickelter Neigung zur Polymerisation. — Das Carbinol kann durch Kochen mit wss. Alkali leicht in die Bestandteile zerlegt werden, aus denen es entsteht, in Aceton und Phenylacetylen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 645—47. 8/9. St. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.



**J. Bork, Über die Einwirkung von Kaliumhydrat auf ein Gemisch von Phenylacetylen und Methyläthylketon. Synthese des Methyläthylphenylacetylenylcarbinols.** (Vgl. FAWORSKI, S. 1018.) Phenylacetylen, Methyläthylketon und KOH werden in molekularen Mengen genommen; sie müssen nach Möglichkeit trocken, das KOH feingepulvert sein. 15 g Phenylacetylen und 10,6 g Keton werden mit dem 1½-fachen Volumen trockenen Ä. versetzt, und zum sorgfältig gekühlten Gemisch gibt man allmählich unter Rühren 8,2 g KOH hinzu. Die Rk. dauert etwa 1 Stunde. Man läßt 24 Stunden bei 0° stehen, entfernt alsdann durch Durchleiten von CO<sub>2</sub> und Filtrieren vom K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> das Alkali, verdampft den Ä. und destilliert den Rest im Vakuum. Das *Methyläthylphenylacetylenylcarbinol*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O, ist eine sirupöse, nach Rosenöl duftende Fl. vom Kp<sub>9</sub>. 129—130°; D<sub>0</sub><sup>o</sup>. 1,0039; D<sub>20</sub><sup>o</sup>. 0,9906. Die Ausbeute beträgt etwa 70% des zur Rk. verwendeten Phenylacetylen. Die B. des Carbinols erfolgt nach der Gleichung:



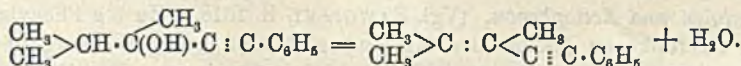
Beim Kochen mit 10%ig. wss. KOH zerfällt diese Verb. wieder in Methyläthylketon und Phenylacetylen. Das Carbinol wird durch Essigsäureanhydrid leicht dehydratisiert, daher entsteht kein Acetylderivat. — Durch Kochen des Carbinols mit 5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht der *Kohlenwasserstoff* CH<sub>3</sub> · CH : C(CH<sub>3</sub>) · C : C · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, vom Kp<sub>9</sub>. 102—103°; D<sub>0</sub><sup>o</sup>. 0,9462; D<sub>20</sub><sup>o</sup>. 0,9305; angenehm nach Honig riechende Fl., welche sich beim Stehen in zugeschmolzenen Röhren verändert. Die Ausbeute beträgt 25% der Theorie. Der KW-stoff enthält möglicherweise die Beimengung einer isomeren Verb., welche sich durch Wasserabspaltung nach der Methylgruppe hin aus dem Carbinol bildet. — Aus dem KW-stoff entsteht durch Behandlung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei gewöhnlicher Temperatur wiederum das Carbinol, indem W. an der Stelle der doppelten, nicht der dreifachen Bindung addiert wird. Wir haben es mit der umkehrbaren Rk.:



zu tun. (Journ. russ. phys.-chem. Ges./37. 647—50. 8/9. St. Petersburg. Univ.-Lab.)  
LUTZ.

**J. Bork, Über die Einwirkung von Kaliumhydrat auf ein Gemisch von Phenylacetylen und Methylisopropylketon. Synthese des Methylisopropylphenylacetylenylcarbinols.** Die Darstellungsbedingungen dieses Alkohols sind dieselben, wie die des Methyläthylphenylacetylenylcarbinols (vgl. vorst. Ref.). Zur Lsg. des Phenylacetylen und des Ketons in trockenem Ä. schüttet man in kleinen Portionen unter Kühlung mit Eiswasser und unter Schütteln gepulvertes KOH. Man läßt bei 0° 24 Stdn. stehen, entfernt das KOH durch CO<sub>2</sub> u. den Ä. durch Abdampfen u. destilliert im

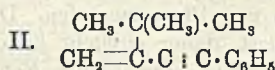
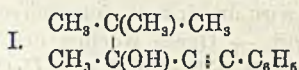
Vakuum. Das *Methylisopropylphenylacetylenylcarbinol*,  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \overset{\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{OH}) \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , hat den F. 41°; Kp<sub>12</sub>. 136—137°. Die Ausbeute beträgt 60—65% des zur Rk. verwandten Phenylacetylen. Mit 10%igem, wss. Alkali erhält man aus dem Carbinol Phenylacetylen und Methylisopropylketon zurück. Ein Acetylderivat war nicht darzustellen. — Kocht man das Carbinol 9—10 Stdn. mit 5%iger, wss. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so erhält man den ungesättigten *KW-stoff* C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>, vom Kp<sub>13</sub>. 120—122°, D<sub>0</sub><sup>o</sup>. 0,9409, D<sub>20</sub><sup>o</sup>. 0,9254 nach der Gleichung:



Leichtfl. Verb. mit Honiggeruch; dieselbe ist noch weniger beständig beim Aufbewahren, als der aus dem Methyläthylphenylacetylenylcarbinol dargestellte KW-stoff.

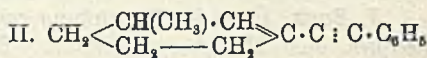
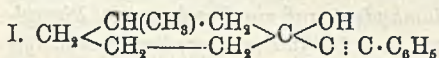
Ausbeute 20% der Theorie. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 650—52. 8/9. St. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.

N. Newerowitsch, *Über die Einwirkung von Kaliumhydrat auf ein Gemisch von Phenylacetylen und Pinakolin. Synthese des Methyltertiärbutylphenylacetylenylcarbinols.* (Vgl. FAWORSKI, S. 1018.) Zu 15 g Pinakolin und 15,3 g Phenylacetylen gibt man unter Kühlen und Schütteln in kleinen Portionen 1,5 g KOH. Das Gemisch läßt man unter zeitweiligem Umschütteln bei 0° 48 Stdn. stehen. Hierauf entfernt man durch CO<sub>2</sub> das KOH, indem man die Reaktionsmasse vom K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> durch Ä. trennt, verdampft den Ä. und destilliert im Vakuum. Das *Methyltertiärbutylphenylacetylenylcarbinol*, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O (I.), ist eine ölige Fl. vom Kp<sub>10</sub>. 135—136°; D<sub>20</sub>. 0,9855; D<sub>20</sub><sup>20</sup>. 0,9694. Ausbeute 60% der Theorie. Zerfällt beim Behandeln mit 10%igem, wss. Alkali in die Ausgangsmaterialien — Phenylacetylen und Pinakolin. — Das Carbinol spaltet beim Kochen mit 5%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder beim Erhitzen mit KHSO<sub>4</sub> im Einschmelzrohr auf 120° Wasser ab unter B. eines ungesättigten *Kohlenwasserstoffs*, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub> (II.), vom Kp<sub>10</sub>. 115—116°; leicht flüssig, ver-

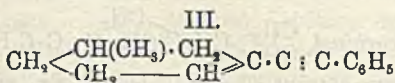


ändert sich leicht beim Stehen, indem im Einschmelzrohr sich in einem Monat der größte Teil in eine feste, polymere Verb. umwandelt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 652—54. 8/9. St. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.

E. Bertrond, *Über die Einwirkung von Kaliumhydrat auf ein Gemisch von Phenylacetylen und Methylcyklohexanon.* (Vgl. FAWORSKI, S. 1018.) Zu 10 g Phenylacetylen und 11 g Methylcyklohexanon (molekulare Mengen) fügt man bei gewöhnlicher Temperatur 2 g geschm. und gepulvertes KOH. Man schüttelt von Zeit zu Zeit sorgfältig um, läßt 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, fügt alsdann Ä. hinzu und trennt durch CO<sub>2</sub> das KOH ab. Nach dem Verdampfen des Ä. hinterbleibt eine kristallinische M., welche nach dem Umkristallisieren aus Ä. den reinen *Alkohol*, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O (I.), vom F. 99° liefert; dünne, seidglänzende Nadeln; Ausbeute



95% der Theorie; die Verb. ist in Ä. ll., l. in A., wl. in Bzl. und Lg. Die alkoh. Natur der Verb. erweist sich durch ihr Verhalten zu wasserentziehenden Mitteln. 5%ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist ohne Wrkg. Erhitzt man aber 9 g Carbinol mit 18 g geschm. u. gepulvertem KHSO<sub>4</sub> in einer Einschmelzröhre 24 Stdn. im Wasserbade, so entsteht



neben harzigen Prodd. ein *Kohlenwasserstoff* C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>, den man durch Dest. im Wasserdampfstrom u. alsdann im Vakuum reinigt; Kp<sub>10</sub>. 167—168°. Die Verb. hat

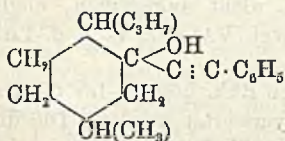
die Konstitutionsformel II. oder III. oder ist ein Gemenge dieser beiden Prodd. Die Ausbeute beträgt 44% der Theorie. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 655—56. 8/9. St. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.

E. Bertrond, *Über die Einwirkung von Kaliumhydrat auf ein Gemisch von Phenylacetylen und Acetophenon.* (Vgl. FAWORSKI, S. 1018.) Zu 9 g Phenylacetylen und 10 g Acetophenon (molekulare Mengen) gibt man unter Kühlung und sorgfältigem Schütteln 2 g gepulvertes KOH in kleinen Portionen. Das Gemenge läßt man 24 Stdn. bei 0° und hierauf 48 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Man gießt hierauf trocknen Ä. hinzu, leitet CO<sub>2</sub> durch die Fl., filtriert, verdampft den



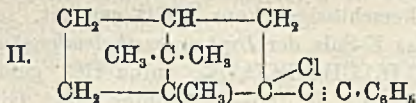
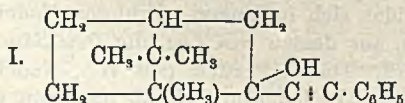
Ä. und destilliert die noch bleibende Fl. im Vakuum. Das derart dargestellte Produkt,  $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C : C \cdot C_6H_5$ , vom F.  $77^\circ$  (aus Lg.) und  $Kp_{10}$ .  $183-185^\circ$  ist mit dem tertiären A. identisch, welchen NEF (LIEBIGS Ann. 308. 282; C. 99. II. 933) durch Einw. der Natriumverb. des Phenylacetylen auf Acetophenon darstellte. Die Ausbeute beträgt 66% der Theorie. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 657. 8/9. St. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.

**E. Romanow**, *Über die Einwirkung von Kaliumhydrat auf ein Gemisch von Phenylacetylen und Menthon*. Zu einem mit Eiswasser gekühlten Gemisch von 10 g Menthon und 6,6 g Phenylacetylen (molekulare Mengen) schüttet man in kleinen Portionen allmählich 3,6 g geschm. und fein gepulvertes KOH. Man läßt hierauf 12 Stdn. bei  $0^\circ$  u. 5–6 Tage bei Zimmertemperatur stehen, versetzt mit Ä., leitet  $CO_2$  hinein, filtriert, verdampft den Ä. u. destilliert das Reaktionsprod. im Vakuum. Der dargestellte Alkohol,  $C_{18}H_{24}O$  (s. nebenst. Formel), hat den  $Kp_{14}$ .  $196-198^\circ$ ;  $D_0$ . 1,0045;  $D_{20}^{20}$ . 0,9906. Er ist eine dichte, gelbliche Fl. von bitterem Geschmack und einem an Menthon erinnernden Geruch. Die Ausbeute beträgt 59% der Theorie. Wasserabspaltung gelingt weder durch Einw. von 5%iger Schwefelsäure auf den A., noch durch Erhitzen desselben



mit Oxalsäure oder  $KHSO_4$ . Ebenso wenig erhält man den Essigester. Die Konstitution des A. ist durch die Rk., welche zu seiner Darst. führt, bedingt u. geht auch daraus hervor, daß er beim Kochen mit 10%igem, wss. KOH in Menthon u. Phenylacetylen, die Ausgangsmaterialien, zerfällt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 657–59. 8/9. St. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.

**J. Kotkowski**, *Über die Einwirkung von Kaliumhydrat auf ein Gemisch von Phenylacetylen und Kampfer*. (Vgl. FAWORSKI, S. 1018.) Zu molekularen Mengen von Phenylacetylen und Kampfer fügt man unter sorgfältiger Kühlung und stetem Rühren 1 Mol. gepulvertes KOH. Man läßt hierauf 3 Tage unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen. Zum Reaktionsprod. gießt man trocknen Ä. u. entfernt durch trockene Kohlensäure das KOH als  $K_2CO_3$ . Noch besser ist das Alkali zu entfernen, wenn man das durch Ä. verd. Reaktionsprod. mit schwacher  $H_2SO_4$  behandelt. Nach dem Verdampfen des Ä. entfernt man den Teil des Kampfers und Phenylacetylen, welcher nicht in Rk. getreten ist, mit Wasserdampf und destilliert den Rückstand im Vakuum. Der resultierende, tertiäre Alkohol,  $C_{18}H_{22}O$  (I.), vom F.  $33-34^\circ$ ,  $Kp_{14}$ .  $205^\circ$ , ist ein Borneol, in welchem das Wasserstoffatom



bei der OH-Gruppe durch den Phenylacetylenrest ersetzt ist. Ausbeute 17% der Theorie. Eine Wasserabspaltung durch Erhitzen des A. mit Oxalsäure im Einschmelzrohr auf  $130^\circ$  gelingt nicht. Bei der Einw. von Acetylchlorid erhält man nicht den entsprechenden Essigester, sondern das Chlorid  $C_{18}H_{21}Cl$  (II.); F.  $71-72^\circ$ ;  $Kp_9$ .  $180-185^\circ$ ; II. in Ä. und Lg., wl. in A. (Journ. russ. phys.-chem. 37. 659–61. 8/9. St. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.

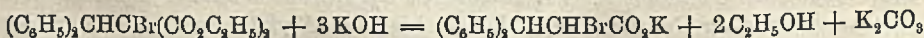
**E. P. Kohler**, *Die Reaktion zwischen ungesättigten Verbindungen und organischen Magnesiumverbindungen. VI. Reaktionen mit Benzal-malonsäureäthylester*. Wie eine Anzahl neuerer Unterss. gezeigt haben, besitzen Alkylidenmalonsäureester eine

aufsergewöhnliche Fähigkeit, sich mit verschiedenartigen Atomen oder Gruppen zu vereinigen. Es war daher zu erwarten, daß die erste Rk. zwischen Benzal-malonsäureester u. GRIGNARDS Reagens in direkter Addition bestehen würde. Vf. fand, daß dies tatsächlich der Fall ist. Die entstehende Verb. entspricht der Formel  $C_6H_5CH(R)C(CO_2C_2H_5)C(OMgBr)OC_2H_5$ . Diese Formel ist hauptsächlich darauf gegründet, daß bei Einw. von Diphenylbrommethan auf die Mg-Derivate O-Alkylderivate substituierter Malonsäureester entstehen. Das mit Phenylmagnesiumbromid erhaltene Mg-Derivat gibt z. B. die Verb.  $(C_6H_5)_2CHC(CO_2C_2H_5)C[OCH(C_6H_5)_2]OC_2H_5$ . Dieses O-Alkylderivat ist, wie das entsprechende Nitril (vgl. KOHLER und REIMER, Amer. Chem. J. 33. 333; C. 1905. I. 1389), eine äußerst inaktive Substanz. Sie reagiert nicht mit GRIGNARDS Reagens und läßt sich nach den gebräuchlichen Methoden nicht verseifen. Diese Inaktivität scheint mit der eigenartigen Struktur zusammenzuhängen, da alle ähnlich konstituierten Verbb., die Vf. erhalten hat, sich ebenso verhalten. Die Mg-Verb. ist gleichfalls wenig reaktionsfähig. Ihre Carboxäthylgruppe wird durch organ. Mg-Verbb. nicht angegriffen, obgleich dieses Reagens beide Gruppen des Malonsäureesters (vgl. VALEUR, C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 833) ersetzt.

Die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Rkk. können für die Darst. sonst schwer zugänglicher substituierter Malonsäuren verwertet werden. Die durch Zers. der Mg-Verbb. erhaltenen Ester sind unzers. destillierbar und können leicht zu den entsprechenden SS. verseift werden. Auch  $\alpha,\beta$ -ungesättigte SS. können mit Hilfe dieser Rkk. dargestellt werden, doch werden in diesem Falle die Ausbeuten durch die Unbeständigkeit einiger der Zwischenprodd. beeinflusst.

Experimentelles. Die Rk. zwischen Benzal-malonsäureäthylester und organ. Mg-Verbb. wird durch die relativen Mengenverhältnisse der Agenzien und die Versuchsbedingungen nicht beeinflusst. In allen Fällen ist das Prod. der Rk. dasselbe.

— *Diphenylmethylmalonsäureäthylester*,  $(C_6H_5)_2CHCH(CO_2C_2H_5)_2$ . B. durch Zers. einer äth. Lsg. der Mg-Verb. aus Benzal-malonsäureester und  $C_6H_5MgBr$  mit Eiswasser. Feine Nadeln (aus Lg.), F. 63°,  $K_{p_{12}}$ . 235—250°, ll. in A., Ä.,  $CS_2$ , l. in Lg. Ist unl. in Alkalien und wird in äth. Lsg. durch  $FeCl_3$  nicht gefärbt. Gibt mit Na in äth. Lsg. das Na-Derivat  $C_{20}H_{21}O_4Na$ , kleine, weiße Nadeln, l. in Ä. Der Diphenylmethylmalonsäureester kann leicht stufenweise verseift werden. — *Diphenylmethylmalonsäuremonoäthylester*,  $(C_6H_5)_2CHCH(CO_2C_2H_5)CO_2H$ , wird erhalten, wenn äquimolekulare Mengen des neutralen Esters u. KOH in alkoh. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen werden, bis die Rk. gegen Lakmus neutral geworden ist. Dicke Nadeln (aus A.), F. 165—166°, gibt oberhalb 220°  $CO_2$  ab. Ll. in Ä., Aceton, l. in A., wl. in Lg. und sd. W. Wird eine alkoh. Lsg. des Esters mit überschüssiger konz. KOH versetzt, so scheidet sich in langen, farblosen Nadeln das K-Salz der *Diphenylmethylmalonsäure* aus, aus dessen wss. Lsg. die freie Säure,  $(C_6H_5)_2CHCH(CO_2H)_2$ , durch HCl gefällt wird. Dünne Platten (aus W.), Nadeln (aus A.), F. 190—192° unter Zers. Gibt in sd. W. langsam  $CO_2$  ab und geht in  $\beta,\beta$ -Diphenylpropionsäure über. — Wird in eine äth., in einer Kältemischung gekühlten Lsg. des aus Benzal-malonsäureester u. Phenylmagnesiumbromid erhaltenen Mg-Derivates durch Dest. über  $P_2O_5$  gut getrocknetes Brom tropfen gelassen und das Gemisch, sobald die Färbung des  $Br_2$  nicht mehr verschwindet, in Eiswasser gegossen, so wird *Bromdiphenylmethylmalonsäureäthylester*,  $(C_6H_5)_2CHCBr(CO_2C_2H_5)_2$ , erhalten. Lange, rautenförmige Platten (aus A.), F. 79—80°, ll. in Aceton, Ä., l. in A., wl. in Lg. Die entsprechende Brommalonsäure konnte durch Verseifung des Esters nicht erhalten werden. Wird eine alkoh. Lsg. des Esters mit KOH in der Kälte stehen gelassen, so entsteht entsprechend der Gleichung:





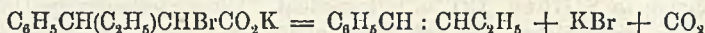
neben Kaliumcarbonat das *K-Salz der  $\alpha$ -Brom- $\beta,\beta$ -diphenylpropionsäure*,  $C_{15}H_{19}O_2BrK \cdot 2H_2O$ . Dieses Salz ist sehr unbeständig. Beim Eindampfen seiner wss. Lsg. wird es vollkommen in Stilben,  $CO_2$  u. KBr zerlegt. Diese merkwürdige Umwandlung entspricht im wesentlichen der von ELBS u. FÖRSTER (J. f. pr. Chem. [2] 39. 45) beschriebenen Beobachtung, daß Polyhalogenderivate unsymmetrischer Diaryläthane bei der Reduktion regelmässig Stilbene geben. Beim K-Salz der Diphenylbrompropionsäure wird das Resultat augenscheinlich durch eine Ionenrk. veranlaßt, die den Gegenstand weiterer Unterss. des Vfs. bildet. — Wird diphenylbrompropionsaures K in kleinen Mengen einer Lsg. von überschüssigem KOH in sd. absol. A. zugesetzt, so wird in ziemlich guter Ausbeute  $\beta$ -Phenylzimsäure erhalten. Beim Ansäuern einer Lsg. des reinen K-Salzes entsteht  *$\alpha$ -Brom- $\beta,\beta$ -diphenylpropionsäure*,  $(C_6H_5)_2CHCHBrCO_2H$ . Die S. ist in W. wl., ihre wss. Lsg. wird langsamer als die der Salze, aber schliesslich vollkommen in  $CO_2$ , HBr und Stilben zers.

Gegen Acetylchlorid verhalten sich die Mg-Derivate aus Benzalmalonsäureester in normaler Weise. Wird eine äth. Lsg. des Mg-Derivates aus Benzalmalonsäureester und Phenylmagnesiumbromid mit wenig überschüssigem Acetylchlorid versetzt, so wird *O-Acetyldiphenylmethylmalonsäureäthylester*,  $(C_6H_5)_2CHC(CO_2C_2H_5)=C(OCOCH_3)OC_2H_5$ , gebildet. (Vgl. dagegen das Verhalten der Mg-Derivate des  $\alpha$ -Cyanzimsäureesters, KOHLER u. REIMER, l. c.). Grofse, glänzende Platten (aus A.), F. 92°. Wirkt  $C_6H_5MgBr$  auf eine äth. Lsg. des Acetylderivates ein, so können in der üblichen Weise als Prodd. der Rk. Diphenylmethylmalonsäureäthylester und Diphenylmethylcarbinol isoliert werden. Bei Einw. der genau äquivalenten Menge  $NaOC_2H_5$  wird dasselbe Na-Derivat erhalten, das bei direkter Einw. von Na auf Diphenylmethylmalonsäureester entsteht. Neben dem festen Acetylderivat entsteht bei der Einw. von Acetylchlorid auf das Mg-Derivat aus Benzalmalonsäureester u.  $C_6H_5MgBr$  noch ein zweites Acetylderivat, das nur als Öl u. nicht in vollkommen reinem Zustande isoliert werden konnte. Es hat dieselbe Zus. wie das feste Acetylderivat und gibt mit  $C_6H_5MgBr$  dieselben Prodd. Wahrscheinlich stellt es ein geometrisches Isomeres des festen Acetylderivates dar. Eine gegenseitige Umwandlung der beiden Substanzen ineinander gelang nicht.

Mit einfachen Alkylhaloiden reagieren die Mg-Derivate des Benzalmalonsäureesters nicht. Dagegen wirkt Diphenylbrommethan schon bei gewöhnlicher Temperatur unter B. von O-Alkylderivaten ein. — *O-Diphenylmethyl-diphenylmethylmalonsäureäthylester*,  $(C_6H_5)_2CHC(CO_2C_2H_5)=C[OCH(C_6H_5)_2]OC_2H_5$ , Platten (aus absol. A.), F. 132°, ll. in Chlf., Aceton, l. in A., Ä. Wird durch sd. alkoh. KOH, sowie durch sd. verd.  $H_2SO_4$  nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit alkoh. KOH auf 150–160° wird eine Diphenylmethylgruppe abgespalten. Beim Erhitzen mit konz. HCl im Rohr wird die Verb. an der Stelle der doppelten Bindung gespalten, u. es werden  $\beta,\beta$ -Diphenylpropionsäure und Diphenylmethyläthyläther gebildet.

*$\beta$ -Phenyläthylmalonsäureäthylester*,  $CH_2CH(C_6H_5)CH(CO_2C_2H_5)_2$ . B. aus Benzalmalonsäureester und  $CH_3MgJ$ . Farblose Fl.,  $Kp_{15}$ . 230–235°. Durch Verseifung des Esters mit konz. KOH wird  *$\beta$ -Phenyläthylmalonsäure*,  $CH_2CH(C_6H_5)CH(CO_2H)_2$ , erhalten. Grofse Platten (aus W.), F. 144°, ll. in A., Ä., l. in sd. W. Oberhalb 170° wird  $CO_2$  abgespalten, und es entsteht  *$\beta$ -Phenylbuttersäure*,  $C_{10}H_{12}O_2$ . Grofse, glänzende Prismen (aus Lg.), F. 47° (wurde von KOHLER u. REIMER, l. c., nur als Öl erhalten. —  *$\alpha$ -Brom- $\beta,\beta$ -methylphenylbuttersäure*,  $C_6H_5CH(C_2H_5)CHBrCO_2H$  (soll wohl  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenylvaleriansäure heißen? Der Ref.), wurde analog wie  $\alpha$ -Brom- $\beta,\beta$ -diphenylpropionsäure durch Verseifen des aus Benzalmalonsäureester,  $C_2H_5MgBr$  und Brom erhaltenen Esters dargestellt. F. 176°, zers. sich bei ca. 190°. Eine klare wss. Lsg. des K-Salzes wird bald milchig. Die wss. Lsg. der S. ist beständig, wird aber auch beim Stehen trübe. Aus dem durch Behandlung einer wss.

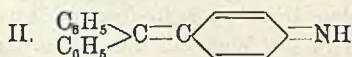
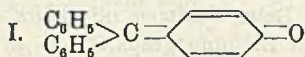
Lsg. des K-Salzes mit Wasserdampf erhaltenen Destillate konnte Phenylbutylen isoliert werden. Daraus geht hervor, dafs die Zers. nach der Gleichung:



verläuft. Substanzen vom Typus der Bromdiphenylpropionsäure werden demnach auch dann zu Äthylenderivaten umgelagert, wenn einer der KW-stoffreste ein aliphatischer ist. (Amer. Chem. J. 34. 132—47. August. [März.] BRYN MAWR College, Chem. Lab.) ALEXANDER.

**Hans v. Liebig, Über die Vereinigung von Benzil mit Resorcin.** Resorcin ist nicht unl. in Chlf. und CS<sub>2</sub>; aus Lg. z. B. erhält man es in Nadeln, die in Chlf. und CS<sub>2</sub> in beträchtlicher Menge l. sind. Die Rk. mit *Phenylhydrazin* (BAEYER, KOCHENDÖRFER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 2194) läfst sich zur Unterscheidung von Resorcin, Brenzkatechin und Hydrochinon benutzen. Resorcin, mit Bzl. übergossen und mit Phenylhydrazin versetzt, erfüllt sofort die Fl. mit einem dicken Brei der *Phenylhydrazinverb.*; weisse Nadeln, l. in Chlf., sehr zersetzlich (BAEYER), aber rein in offenen Gefäfsen lange haltbar. Daneben entsteht in geringer Menge ein beständiger Körper mit den Eigenschaften eines *Hydrazons*, kurze, weisse Nadeln, F. 97°; unl. in W., wl. in Chlf. Hydrochinon gibt, in Bzl. gel., mit Phenylhydrazin viel langsamer als Resorcin eine sich in Nadeln zu Boden setzende Verb.; Brenzkatechin liefert in nicht zu konz. Lsgg. keinen Nd. Weiter unterscheiden sich Resorcin, Brenzkatechin und Hydrochinon durch ihr Verhalten gegen festes *Chinon*. Festes Resorcin färbt sich in Berührung mit Chinon erst ziegelrot, dann allmählich braun. Überschichtet man im Reagensglas Chinon mit Resorcin, so färbt sich letzteres von unten nach oben fortschreitend blutrot. Brenzkatechin wird, auf Chinon gebracht, violettstichig hellbraun, Hydrochinon lilablau. Die Rk. beruht wahrscheinlich auf B. von Chinhydrone.

Beim Verschmelzen von *Benzil* und *Resorcin* mit wasserfreiem *Natriumsulfat* entstehen im wesentlichen der Triphenylmethanreihe angehörige Verbb., in denen nur eine Phenylgruppe Substituenten trägt. Vf. diskutiert Konstitution u. Eigenschaften des als Hauptprod. gebildeten 3,5-Dioxytriphenylmethancarbonsäurelaktons und des 3,5-Dioxytriphenylmethancarbonsäurelaktoneäthers und schlägt für das Triphenylmethan die Abkürzung „*Tritan*“ vor. Carboxylgruppen enthaltende Tritanverbb. sind als „*Tritansäuren*“, das Triphenylcarbinol als „*Tritanol*“ zu bezeichnen. Die chinoide Gruppe I. ist „*Tritanon*“ zu nennen, da eine Ketonbildung beim Tritan nicht möglich ist, der Körper II. „*Tritanimin*“. Von den bekannten sub-



stituierten Phenylessigsäuren und ihren Laktone wird in einer Tabelle der F., Verhalten gegen NaOH, KOH und NH<sub>3</sub>, Soda, Verhalten beim Erhitzen und (bei den Laktone) Verhalten der zugehörigen Säure angegeben.

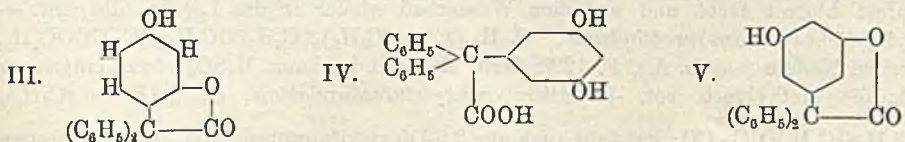
3,5-Dioxytritanensäure gibt im Gegensatz zu Benzilsäure mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> keine Rotfärbung; diese Rk. tritt aber ein in den Di- und Trimethylderivaten dieser S., bei denen Laktonebildung nicht möglich ist, u. hängt also nicht mit der Hydroxylgruppe, sondern mit der Carboxylgruppe der Benzilsäure zusammen. Während nach BISTRZYCKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3074. 3078; C. 1901. II. 1066; Ber. Dtsch. chem. Ges. 36. 3558; C. 1903. II. 1375; Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 656; C. 1904. I. 951; Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 662; C. 1904. I. 952; Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 839; C. 1905. I. 874) Tritansäure, die p-Oxytritanensäuren u. andere Substitutionsprodd. der Tritansäure, ferner eine Reihe anderer tertiärer SS. beim Lösen in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> quantitativ CO abspalten, geht 3,5-Dioxytritanensäurelaktone



durch 8-stünd. Einw. von konz.  $H_2SO_4$  auf dem sd. Wasserbad in eine Monosulfosäure über. Diese Sulfosäure ist das einzige Derivat der 3,5-Dioxytritansäure, bezw. des Laktons, in dem die Farbenreaktion des Resorcins mit Eisenchlorid wiederkehrt. Auch 2,6-Dioxytritansäurelaktoneäther liefert mit konz.  $H_2SO_4$  eine Sulfosäure, deren Lsg. sich mit  $Fe_2Cl_6$  dunkelrot färbt. — Die Differenzen zwischen den FF. der Mono-, Di- und Triphenylessigsäuren stehen im Verhältnis 2 : 3 (F. 76°, 148°, 256°; Differenz 72 und 108 =  $2 \times 36 : 3 \times 36$ ); dasselbe Verhältnis besteht bei den p-Oxymono-, Di- und Triphenylessigsäuren (F. 148°, 174° (173°), 213° (212°); Differenz 26 und 39). Bei Ersatz von Methyl durch Hydroxyl in den Phenylessigsäuren schmelzen die hydroxylierten Verb. bedeutend höher, als die methylierten. — Verss., aus dem 3,5-Dioxytritansäurelaktone durch Wasserentziehung oder Oxydation fluoreszierende Körper darzustellen, blieben erfolglos; dagegen entstehen derartige Verb. durch Spaltung des Laktons mit Kali und Erhitzen des neutralen Kaliumsalzes der 3,5-Dioxytritansäure.

Experimenteller Teil. Benzil-Resorcin-Natriumsulfatschmelze: Man erhitzt eine Mischung von 50 g Benzil, 30 g Resorcin und 50 g trockenem  $Na_2SO_4$  7—8 Stdn. auf 180—220° und kocht nach dem Erkalten mehrmals mit W. aus, wobei  $Na_2SO_4$ , Resorcin u. etwas Benzoesäure in Lsg. gehen. Aus dem Rückstand erhält man nach einer komplizierten Trennungsmethode (vgl. Original) außer 3,5-Dioxytritansäurelaktone eine Verb.  $C_{40}H_{28}O_6$  (sandiges, rotes Pulver, l. in A., Ä. und Bzl.), ihr Anhydrid,  $C_{40}H_{26}O_4$  (gelbbraunes oder rötliches Pulver, l. in Ä.), 2,4-Dioxytritansäureanhydrid-2-äther, 2,4-Dioxytritansäurelaktone, Resorcinbenzoin, 3,5-Dioxytritansäure, Benzoesäure, ein in Alkalien mit bräunlicher Farbe u. moosgrüner Fluoreszenz l., braunes Pulver (wahrscheinlich der Resorcinäther  $C_{12}H_{10}O_8$  von BARTH und WEIDEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 10. 1464), ein blau fluoreszierendes Prod. (wahrscheinlich der Resorcinäther  $C_{24}H_{18}O_8$  von BARTH und WEIDEL) u. das Luftoxydationsprod. des 3,5-Dioxytritansäurelaktons,  $C_{40}H_{32}O_7$ .

2,4-Dioxytritansäurelaktone,  $C_{20}H_{14}O_5$  = III. Schwach rhombische Blättchen (aus h. Bzl.), enthalten Kristallbzl., das bei etwas höherer Temperatur entweicht; F. 264°; gleicht in seinen Lösungsverhältnissen dem 3,5-Dioxytritansäurelaktone, ist aber in den Lösungsmitteln, worin sich 3,5-Laktone löst, etwas schwerer l.; wl. in k., l. in h. KOH. Die aus der Lsg. des 2,4-Laktone in KOH ausgefällte 2,4-Dioxytritansäure ist unl. in k., l. in h.  $NH_3$  und Soda; die alkoh. (alkal.?) Lsg. wird an der Luft rasch deutlich grün, später misfarbig braun. — 3,5-Dioxytritansäure,  $C_{20}H_{16}O_4$  = IV., entsteht rein aus dem Trikaliumsalz und verd. Essigsäure in Nadeln mit 1 Mol.  $H_2O$ ; etwas l. in h. W., unl. in Bzl., sl. in  $NH_3$ , Soda und KOH; die alkal. Lsg. färbt sich an der Luft bräunlich. Die S. geht an der Luft langsam, auf dem Wasserbad ziemlich rasch, bei 120—130° unter Aufschäumen sofort in das Laktone über. Durch Ausäthern einer angesäuerten Lsg. des 3,5-Dioxytritansäurelaktone in KOH erhält man Ätherkristalle der S., Rhomboeder oder mit Pyramiden gekörnte Prismen, wahrscheinlich mit 1 Mol. Ä.; sie verlieren diesen an der Luft und werden porzellanartig weiß. Beim Erwärmen der Ätherkristalle mit A. oder Lösen der S. in A. entstehen Rhomboeder,  $C_{20}H_{16}O_4 + C_2H_2OH$ . — 3,5-Dioxytritansäurelaktone,  $C_{20}H_{14}O_5$  = V., entsteht rein durch Trocknen der Alkohol-



kristalle der S. auf dem Wasserbad. Farblose, rhombische Blättchen (aus sd. Bzl.) oder monokline Rhomboeder (aus sehr konz. Lsg. in A.); F. 168°; ll. in h., wl. in

k. Bzl. oder Toluol; swl. in k., etwas l. in h. Petrolkohlenwasserstoffen; in den übrigen Lösungsmitteln k. ll.; in k. und h.  $\text{NH}_3$  und Soda swl., in k.  $\text{NaOH}$  und  $\text{KOH}$  ll. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck oder Destillation mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , Natronkalk oder Zinkstaub spaltet es *Diphenylmethan* ab; im Vakuum destilliert es zum Teil unzers. Hydroxylamin und Phenylhydrazin wirken nicht ein,  $\text{NH}_3$  auch in konz. Lsg. nicht. Mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HCl}$  und A. entsteht kein Ester; gasförmige  $\text{HCl}$  fällt aus der sd. Lsg. in A. das Laktone aus. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  färbt es gelb, nach längerem Stehen und beim Erhitzen rot. Alkal. Lsgg. werden an der Luft braun. Mit Chromsäure entsteht *Benzophenon* und etwas Benzoesäure; alkal. Permanganatlsg. gibt über verschiedene Zwischenprodd. unter vollständiger Verbrennung des Resorcinkerns *Benzophenon*.

Aus 3,5-Dioxytritan säurelaktone oder 3,5-Dioxytritan säure, ihren A.- u. Ä.-Kristallen und ihren basischen und neutralen Salzen entsteht mit Acetylchlorid, sowie gewöhnlich auch mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat oder konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  *Acet-*

*oxy-m-oxytritan säurelaktone*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OOC}\cdot\text{CH}_3)\text{O}]\text{C}\cdot\text{CO}$ ; derbe, spiefsige Nadeln (aus A.); F.  $161^\circ$ ; zwl. in k., ll. in h. A.; wl. in k., ll. in h. Amylalkohol; unl. in k., l. in h. Lg.; wird durch wss. Alkalien auch beim Kochen nicht angegriffen, durch Eindampfen mit alkoh.  $\text{KOH}$  allmählich verseift. Bildet anscheinend mit 3,5-Dioxytritan säurelaktone Mischkristalle,  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4 + \text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (?), F.  $120^\circ$ , rhombische, zu treppenförmigen Pyramiden aufgebaute Blättchen. — *Ben-*

*zoxyoxy-m-oxytritan säurelaktone*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_4 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}]\text{C}\cdot\text{CO}$ , entsteht aus 3,5-Dioxytritan säurelaktone, der Säure und ihren Salzen mit Benzoylchlorid; Nadeln (aus Lg.) oder glänzende Oktaeder mit abgeschnittenen Spitzen (aus Bzl.); F.  $208^\circ$ ; unl. in k., ll. in h. A.; wl. in k., l. in h. Lg.; ll. in k. Bzl.; verändert sich beim Kochen mit W., Alkalien oder Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat nicht.

*3,5-Dimethoxytritan säuremethylester*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_4 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2]\text{C}\cdot\text{COOCH}_3$ , entsteht aus 5 g Dioxytritan säurelaktone, 10 g Dimethylsulfat u. 20 g 33%ig.  $\text{NaOH}$  auf dem Wasserbad; rhombische oder spiefsige, gestreifte, silberglänzende Blättchen (aus h. A.); F.  $168^\circ$ ; unl. in h. W. und sd.  $\text{KOH}$ ; färbt sich mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blutrot. Beim Kochen mit alkoh. Kali oder Eintragen in bei  $150^\circ$  geschm.  $\text{KOH}$  entsteht 3,5-Dimethoxytritan säure. — *3,5-Dimethoxytritan säure*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2]\text{C}\cdot\text{COOH}$ , entsteht aus 10 g 3,5-Dioxytritan säurelaktone, 30 g Dimethylsulfat u. 110 g 33%ig.  $\text{KOH}$ . Vierseitige Prismen (aus A.), F.  $246^\circ$ ; färbt sich mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blutrot. Lösl. in h. Soda oder  $\text{NH}_3$ ; beim Erkalten scheiden sich die Salze aus. Bei  $300^\circ$  erfolgt Gasentw. Mit Dimethylsulfat bildet sich 3,5-Dimethoxytritan säuremethylester, beim Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid Methoxytritan säurelaktone und eine in A. leichter l. Substanz (wahrscheinlich ein Acetylderivat). — Bei der Herst. der 3,5-Dimethoxytritan säure (s. o.) entsteht nebenbei

*Methoxy-m-oxytritan säurelaktone*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{O}]\text{C}\cdot\text{CO}$ ; schwach rhomboedrische Kristalle (aus A.), F.  $180-181^\circ$ ; unl. in Soda, fast unl. in  $\text{KOH}$  bei Wasserbadtemperatur, langsam l. in sd.  $\text{KOH}$ ; gibt mit Schwefelsäure keine Färbung. Aus der alkal. Lsg. fallen SS. die freie S., die sich mit Schwefelsäure sofort blutrot färbt und auf dem Wasserbad wieder in das Laktone übergeht. —

*3,5-Diäthoxytritan säureäthylester*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_4 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]\text{C}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ , weisse Nadeln (aus h. A.), F.  $122^\circ$ ; färbt sich mit k., konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  etwas langsamer als die Methylverb. rot. — *Äthoxy-m-oxytritan säurelaktone*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_3 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2$

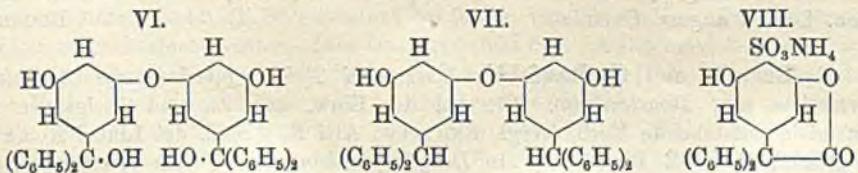
$[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{O}]\text{C}\cdot\text{CO}$ ; entsteht auch aus 3,5-Dioxytritan säurelaktone, Jodäthyl, festem  $\text{KOH}$  und absol. A. im Einschlussrohr im Wasserbad. Schwach rhombische Blättchen, F.  $151-152^\circ$ ; färbt sich mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht. — *Diäthoxytritan säure*,



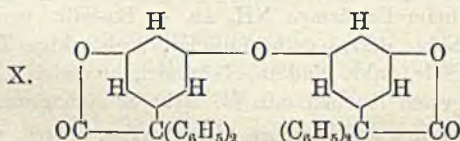
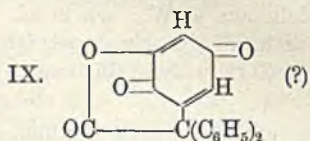
$C_{24}H_{24}O_4 = (C_6H_5)_2[C_6H_3 \cdot (OC_2H_5)_2]C \cdot COOH$ , schmale, rechteckige Blättchen (aus A.), wahrscheinlich mit 1 Mol.  $H_2O$ ; F. 181—182°; l. in Eg.

Salze. Mononatriumsalz der 3,5-Dioxytritanensäure,  $C_{20}H_{18}O_4Na = (C_6H_5)_2[C_6H_3(OH)_2]C \cdot COONa$ , aus 3,5-Dioxytritanensäure in Ä. und wss. NaOH; aus W. Nadeln oder sechsseitige Prismen mit  $2H_2O$ , l. in A. Beim Gießen einer alkoh. Lsg. in Ä. entsteht ein alkoholfreies, sandiges Pulver. — Monokaliumsalz,  $C_{20}H_{15}O_4K$ , aus W. feine Nadelchen mit  $2H_2O$ , in W. etwas schwerer l., als das Na-Salz. l. in k. A.; aus der Lsg. fallen Kristalle mit  $1C_2H_5OH$ . —  $NH_4$ -Salz,  $C_{20}H_{16}O_4NH_3 + H_2O$ ; aus A. prismatische Kristalle mit  $1C_2H_5OH$ ; swl. in absol. A., aber aus kochendem Spirit unter teilweiser Zersetzung umkristallisierbar. — Trinatriumsalz,  $C_{20}H_{13}O_4Na_3 = (C_6H_5)_2[C_6H_3(ONa)_2]C \cdot COONa$ ; durch kurzes Kochen einer Lsg. von 10 g Lakton in 75 ccm 25%ig. NaOH und 50 ccm A. entstehen Nadeln von der Zus.  $C_{20}H_{13}O_4Na_3 + C_2H_5OH + 4H_2O$ ; über  $H_2SO_4$ , Natronkalk und Kali getrocknet sehr leichtes, weißes, stäubendes Pulver, oft etwas rosa gefärbt. Löst man bei der Darstellung die 50 ccm A. weg, so entstehen Nadeln von der Zus.  $C_{20}H_{13}O_4Na_3 + 4\frac{1}{2}H_2O$ , sehr hygroskopisch. — Trikaliumsalz,  $C_{20}H_{13}O_4K_3$ , aus A. mit  $1C_2H_5OH$  und  $4H_2O$ . — Das Ag-Salz färbt sich beim Erwärmen in wss. Lsg. unter Zers. tiefbraun. — Natriumsalz der 3,5-Dimethoxytritanensäure,  $C_{22}H_{10}O_4Na + 2H_2O$ , aus Dimethoxytritanensäure und Sodalg.; Nadeln. — K-Salz,  $C_{22}H_{10}O_4K + 2H_2O$ , spiefsige Nadeln. —  $NH_4$ -Salz,  $C_{22}H_{10}O_4NH_4 + 2H_2O$ , kurze Nadeln; spaltet beim Erwärmen  $NH_3$  ab. — Ba-Salz, weiße Nadeln aus h. W., wl. in sd. W. Cu-Salz. mkr., gelbgrünliche, rechteckige Tafeln aus h. W., worin es wl. ist. — Ag-Salz, mkr. Nadeln, löst sich aus viel h. W. ohne Zers. umkristallisieren. Bei längerem Kochen mit W. färbt es sich grau.

Umwandlungen der Salze. *Verb.*  $C_{40}H_{30}O_7$  entsteht durch 8-stünd. Erwärmen des basischen K-Salzes der 3,5-Dioxytritanensäure in offener Schale auf dem Wasserbad, ferner aus einer alkal. Lsg. der S. beim Durchleiten von Luft oder Stehen an der Luft und Füllen mit HCl. Gelbbraunes Pulver, schm. bei Wasserbadtemperatur, l. in k. Bzl. und Ä. — *Verb.*  $C_{33}H_{30}O_4$  entsteht durch Zers. des durch längeres Erhitzen des basischen K-Salzes der 3,5-Dioxytritanensäure oder aus dem Lakton mit schm. Kali erhaltenen Prod. mit HCl; ferner neben einem in KOH mit schwach grüner Fluoreszenz l. Körper aus dem Lakton u. konz. HCl bei 250° im Einschlussrohr. Glänzender, brauner Überzug (aus Bzl.), zers. sich nach vorherigem Sintern gegen 160°; ll. in den meisten Lösungsmitteln außer Bzl. Durch Lösen in A. und Ausfällen mit KOH entsteht das K-Salz; etwas l. in reinem W., fast unl. in stärkerer KOH. Die braunrote, alkoh.-alkal. Lsg. fluoresziert intensiv grün. — *Phenoläther des 3,5-Dioxytritanols*,  $C_{33}H_{30}O_5 = VI$  entsteht durch allmähliches Erhitzen des neutralen K-Salzes der 3,5-Dioxytritanensäure auf 300° u. Zers. des in W. l. Prod. mit S. L. in  $NH_3$ ,  $Na_2CO_3$ , NaOH und KOH mit braunroter Farbe und schwach blauer Fluoreszenz, die auf Zusatz von A. in Grün umschlägt. — Löst man den bei der Darst. des Phenoläthers des 3,5-Dioxytritanols erhaltenen, in W. nicht gelösten Rückstand in A. und versetzt mit W. und S., so erhält man *3,5-Dioxytritanäther*,  $C_{33}H_{30}O_3 = VII$ . Der Körper l. sich in Alkalien mit braunroter Farbe und schwach grüner Fluoreszenz, die mit Alkalien lebhaft und leuchtend, mit W. blau wird.



Verschiedene Derivate und Spaltungsprodd. des 3,5-Dioxytritan-säurelaktons. Durch 7-stündiges Erwärmen von 3,5-Dioxytritan-säurelakton mit konz.  $H_2SO_4$ , Verd. mit W. und Eingießen in k. gesättigte Ammoniumsulfatlsg. erhält man 3,5-dioxytritan-säurelaktonsulfosaures Ammonium,  $C_{20}H_{13}O_3SO_3NH_4 = VIII$ . Spiefsige Nadeln (aus h. W.) mit  $1\frac{1}{2}H_2O$ , aus A. Nadeln mit Kristallalkohol, der gegen  $100^\circ$  unter Schäumen, im Exsikkator allmählich entweicht. Das wasserfreie Salz schm. bei  $224-225^\circ$ . Die wss. Lsg. wird mit Eisenchlorid tief rotviolett. — Aus 3,5-Dioxytritan-säurelaktone in Eg. und  $PbO_2$  entsteht beim Kochen die Verb.  $C_{30}H_{12}O_4 = IX$ . Roter, sandiger Nd., F. über  $290^\circ$ ; fluoresziert nicht u. sublimiert nicht; wl. in Alkali, A. u. Methylalkohol; sl. in k. Bzl., Aceton, Chlf., Essigäther. — Durch Eintragen von bei  $240^\circ$  geschm. KOH in auf  $270^\circ$  erhitztes Laktone entstehen unter Entw. von Diphenylmethandämpfen das K-Salz der Verb.  $C_{39}H_{30}O_4$ , eine in ammoniakal. Lsg. blau fluoreszierende Substanz (vielleicht der Phenoläther des 3,5-Dioxytritan-carbinols), eine in Ä. ll. braune Substanz (aus PAe. weiße, an der Luft gelb werdende Kristalle oder Öl, in KOH bei längerem Erhitzen mit brauner Farbe ohne Fluoreszenz l.; gibt mit Benzoylchlorid eine Benzoylverb., kristallinisch weiße M. aus A. oder Ä.), Resorcin, Resorcyssäure, Benzoesäure und eine in Bzl. und A. l., in  $NH_3$  u. KOH unl. Verb., deren alkoh., in durchfallendem Licht rötlichviolette Lsg. im auffallenden Licht rot fluoresziert. — 3,5-Dioxytritan-säurelaktoneäther,  $C_{40}H_{26}O_5 = X$ , rhombische oder hexagonale Blättchen (aus A.),



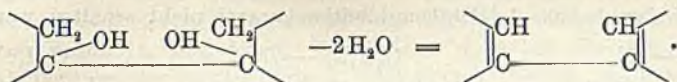
F.  $224^\circ$ ; swl. in A., ll. in Ä., sl. in Bzl., unl. in k. und h. wss. Alkalien, l. in sd. alkoh. Kali. Die frisch gefällte S. ist l. in sd. Sodalsg. Beim Erwärmen mit konz.  $H_2SO_4$  färbt sich der Äther blutrot; durch Natriumacetat und Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid wird er nicht angegriffen. Beim Erhitzen destilliert ein kleiner Teil unzers.; die Hauptmenge zers. sich unter B. von Diphenylmethan. Der Rückstand ist Kohle und ein brauner, in A., Ä. und Alkalien unl. Körper, dessen rotbraune Lsg. in Bzl. grün fluoresziert. Mit alkoh. NaOH liefert der Äther das Dinatriumsalz,  $Na_4(C_{20}H_{13}O_3)_2O$ , glänzende Nadelchen. Dikaliumsalz,  $K_4(C_{20}H_{13}O_3)_2O$ . — 3,5-Dimethoxytritan-säureätherdimethylester,  $C_{44}H_{30}O_7 = [(C_6H_5)_2(C_6H_3OCH_3)_2 \cdot C \cdot COOCH_3]_2O$ , entsteht aus 2 g des 3,5-Dioxytritan-säureätherdikaliumsalzes, etwas W., 15 g 33%iger KOH und 10 g Dimethylsulfat; spiefsige Nadeln (aus h. A.), F.  $176^\circ$ ; färbt sich mit konz.  $H_2SO_4$  sofort blutrot. Nebenbei bildet sich eine vielleicht aus der asymmetrischen Dimethylverb. des 3,5-Dioxytritan-säureäthers,  $C_{42}H_{32}O_6$ , bestehende, manchmal etwas gelbe, körnig kristallinische M., F.  $91^\circ$ ; bei höherem Erhitzen erfolgt Gasentw., die gegen  $150^\circ$  aufhört. Die Verb. färbt sich mit starker  $H_2SO_4$  langsam rot, das Zersetzungsprod. gelb. — Aus 2 g des 3,5-Dioxytritan-säureätherdikaliumsalzes, 10 ccm W., 40 g 33%iger KOH u. 10 g Dimethylsulfat entsteht 3,5-Dimethoxytritan-säureäther,  $C_{42}H_{34}O_7 = [(C_6H_5)_2(C_6H_3OCH_3)_2 \cdot C \cdot COOH]_2O$ , spiefsige Nadelchen (aus A.), schm. bei  $274^\circ$  unter Zers., manchmal erst gegen  $304^\circ$ ; färbt sich mit konz.  $H_2SO_4$  langsam rot. (J. f. pr. Chem. [N. F.] 72, 105—72. 3/8. München. Lab. f. angew. Chemie.)

BLOCH.

P. Bertolo und G. Ranfaldi, Über zwei Dehydropinakone des Artemisins (Artemisin und Isoartemisin). Die bei der Einw. von Zn und Essigsäure auf Artemisin entstehende Verb. (vergl. BERTOLO, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 11. I. 491; C. 1902. II. 369) ist ein Dehydropinakone, analog dem von GRASSI aus



Santonin erhaltenen Santonon, und erscheint als ein *Bishypoartemisin* (*Artemison*), gebildet nach dem Schema:

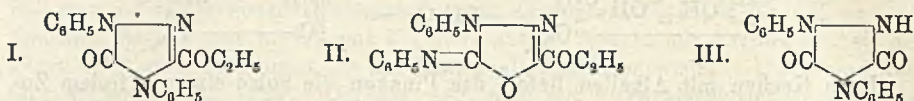


Beim Kochen mit Alkalien liefert das Pinakon die Salze einer in freiem Zustande höchst unbeständigen S., die leicht 2 Mol. H<sub>2</sub>O verliert unter B. eines isomeren Laktons, des *Isoartemisons*, das das gleiche, aber entgegengesetzte Drehungsvermögen wie das Artemison zeigt.

Experimenteller Teil. *Artemison*, C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>. B. bei etwa 6-stgd. Erhitzen von 10 g Artemisin in 300 ccm 50%ig. Essigsäure unter allmählichem Zusatz von Zinkpulver auf dem Wasserbade. Aus sd. A. weisse Kristalle, F. 273—274°, unl. in W., wl. in Ä., PAe. und Chlf., l. in A. und sd. Essigsäure.  $[\alpha]_D^{18.5} = +159^\circ$  in Eg. im 22 cm-Rohr. — Salze der Artemisonsäure: Na-Salz. B. bei etwa 2-stgd. Erhitzen von Artemison und NaOH in alkoh. Lsg., Einleiten von CO<sub>2</sub> und Fällen des Filtrats mit Ä. Kleine, harte, nadelförmige, zerfließliche Kristalle, l. in A., wl. in Ä. und PAe. Die wss. Lsg. des Na-Salzes gibt mit FeCl<sub>3</sub> einen gelatinösen, weissen, mit AgNO<sub>3</sub> einen weissen, flockigen, in der Wärme l., mit Bleiacetat einen voluminösen weissen, mit HgCl<sub>2</sub> einen in der Wärme sich bildenden Nd. CuSO<sub>4</sub> fällt bläulich; die mit Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und NiCl<sub>2</sub> entstehenden Ndd. lösen sich in der Wärme auf, bezw. zers. sich. Ba-Salz, C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>Ba. B. bei mehrstgd. Kochen von 3 g Artemison mit der Lsg. der doppelten Menge Baryt als berechnet. Weisses Kristallpulver (aus A.), l. in W., swl. in A. und Ä.; die wss. Lsg. erleidet beim Eindampfen auf dem Wasserbade Zers. Ag-Salz, C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>Ag<sub>2</sub>. B. aus der alkoh. Lsg. des Ba-Salzes durch eine konz., wss. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. Ziemlich lichtbeständiger Nd., l. in sd. W. unter teilweiser Zers.; swl. in A. Bei Verss., die entsprechenden Ester aus dem Ag-Salz zu gewinnen, entstand immer das *Isoartemison*, das sich auch in den Mutterlaugen des Artemisons findet. In größeren Mengen wird es erhalten, wenn man statt 50%ig. 75—80%ig. Essigsäure anwendet, am reinsten aber durch Kochen von Artemison mit Ba(OH)<sub>2</sub> und Zers. des Ba-Salzes mit HCl. Aus Ä. durch PAe. weisse, feine Kristalle C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>, F. 182—183°, swl. in W., sl. in A. und Essigsäure, wl. in Ä., Bzl., PAe.  $[\alpha]_D^{19.5} = -157^\circ$  in absol. A.,  $[\alpha]_D^{19} = -153^\circ$  in Eg. im 22 cm-Rohr. Mol.-Gew. gef. kryoskopisch in Essigsäure 457,8, bezw. 468,7, ber. 490. Verss. eine racemische Verb. aus den beiden, in ihrem chemischen Verhalten einander völlig entsprechenden Isomeren, zu gewinnen, verliefen ergebnislos. (Gaz. chim. ital. 35. II. 235—44. 2/9. [17/2.] Catania. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

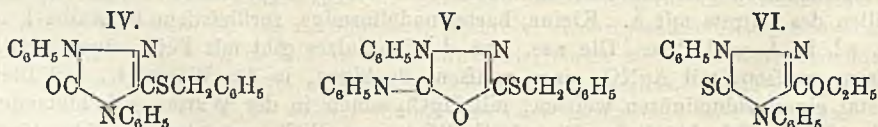
Henry L. Wheeler und Joannes G. Statiropoulos, *Über einige Urazole und Iminothiazolinderivate*. In einer Abhandlung über Phenylthiosemicarbazinsäureester haben WHEELER und DUSTIN (Amer. Chem. J. 24. 430; C. 1900. II. 1264) drei Verb. unbekannter Konstitution beschrieben, von denen zwei als Iminothiazoline, die dritte als ein Urazolderivat angesehen wurde. Weitere Unterss. haben ergeben, dass die vermeintlichen Biazolinderivate in Wirklichkeit Urazole sind, während die als Urazol beschriebene Verb. wahrscheinlich ein Iminothiazolin ist. Die erste dieser Verb. (F. 86°) entsteht bei Einw. von NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> auf c,b-Diphenyl- $\alpha$ -thiosemicarbazinsäureester. Ihre Zus. entspricht dem 1,4-Diphenyl-3-äthoxyurazol (I.), sowie dem  $\alpha$ -Äthoxy- $\alpha'$ -phenylimino- $\beta'$ -phenyloxybiazolin (II.). Vf. fanden, dass diese Verb. beim Kochen mit HBr 1,4-Diphenylurazol (III.) gibt, das zuerst von BUSCH und HOLZMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 341; C. 1901. I. 618) auf anderem Wege erhalten worden ist. Wirkt C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br auf das Ag-Salz des 1,4-Diphe-

nylurazols ein, so entsteht die Verb. F. 86°. Daraus geht hervor, daß *1,4-Diphenyl-3-äthoxyurazol* und kein Biazolinderivat vorliegt. Aus dem Na-Salz des Urazols und  $C_6H_5Br$  konnte das *1,4-Diphenyl-3-äthoxyurazol* nicht erhalten werden. Da-



gegen entsteht ein isomeres, am N alkyliertes Derivat. Vff. nehmen deshalb an, daß das unter ähnlichen Bedingungen von BUSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2337; C. 1901. II. 533) dargestellte Methylderivat gleichfalls am N u. nicht, wie BUSCH annimmt, am O alkylirt ist.

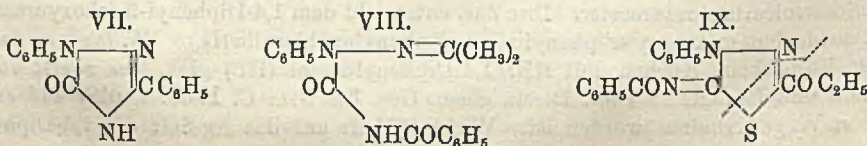
Die zweite der von WHEELER und DUSTIN dargestellten Verb. (F. 110—112°) entsteht durch Einw. von wss. Alkali und Benzylchlorid auf den Diphenylthionsemicarbazinsäureester. Dabei wird eine S-haltige Verb. gebildet, der die Formel IV. oder V. zukommt. Daß die Verb. *1,4-Diphenyl-3-benzylmerkaptourazol* (VI.) ist,



wurde durch die Synthese derselben nachgewiesen. Sie wurde dargestellt durch Einw. von Phosgen auf *Diphenylpseudobenzylthiosemicarbazidhydrochlorid*, das durch Kombination von Benzylchlorid mit Diphenylthiosemicarbazid erhalten wurde.

Wird Phenylthioncarbazinsäureäthylester,  $C_6H_5NH-NH-CS-OC_2H_5$  (WHEELER und BARNES, Amer. Chem. J. 24. 65; C. 1900. II. 583), mit Phenylsenföf behandelt, so entsteht unter Entw. von  $H_2S$  eine Verb. F. 83°, die entweder ein Thiourazol oder ein Iminothiobiazolin ist. Da die Verb. beim Kochen mit  $HBr$  *1,4-Diphenyl-5-thiourazol*, F. 216—221° (vergl. MARCKWALD, Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 3109; C. 92. II. 911), gibt, so ist sie *1,4-Diphenyl-3-äthoxy-5-thiourazol* (VI.). Bei der Einw. von Phenylisocyanchlorid,  $C_6H_5NCCl_2$ , auf Phenylthioncarbazinsäureäthylester entstehen *1,4-Diphenyl-3-äthoxy-5-thiourazol* und *1,4-Diphenyl-5-thiourazol* nebeneinander.

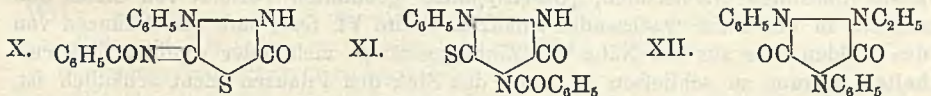
Die dritte der von WHEELER und DUSTIN beschriebenen Substanzen wurde durch Einw. von Benzoylisothiocyanat auf Thioncarbazinsäureäthylester erhalten. Dabei wird unter  $H_2S$ -Entw. eine Verb. F. 138° gebildet. Nach Analogie mit der durch Einw. von Phenylisothiocyanat auf Phenylthioncarbazinsäureester entstehenden Verb. müßte die Verb. F. 138° ein Urazol sein. Damit stimmt jedoch nicht überein, daß beim Kochen der Verb. mit  $HBr$  das noch unbekannte *1,3-Diphenyl-5-oxotriazol* (VII.) entsteht. Dieses Triazolderivat konnte auch durch Kombination von Benzoylisocyanat mit Acetonphenylhydrazon erhalten werden. Dabei entsteht zunächst das Benzoylphenylsemicarbazon VIII. Beim Erwärmen mit verd.  $HCl$  geht dieses unter Entw. von Aceton in das Triazolderivat über. Das auffallende Verhalten der Verb. F. 138° beim Kochen mit  $HBr$  setzt in jedem Falle eine Spaltung und erneute Ringschließung voraus und ist deshalb, da der Urazolring gegen  $SS.$  sehr beständig ist, am leichtesten durch die Annahme erklärlich, daß die Verb.  $\alpha$ -Äthoxy- $\alpha'$ -benzoylimino- $\beta'$ -phenylthiobiazolon (IX.) ist. (Die punktierte Linie zeigt





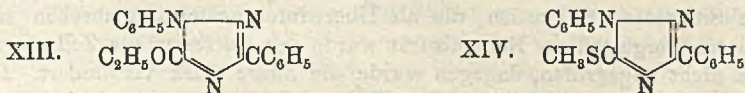
die Spaltungsstellen an.) Mit dieser Annahme steht auch das Verhalten im Einklang, das die Verb. F. 138° beim Schmelzen in einem Strome von trockenem HCl zeigt. Es entsteht dabei eine Verb. F. 206°, die ihrer Zus. nach das Iminobiazolon X. oder das Urazol XI. sein kann. Diese Verb. geht bei der Alkylierung mit  $C_2H_5J$  und Alkali wieder in die Verb. F. 138° über, während die B. eines Thioäthers zu erwarten wäre, wenn ein 1,4-disubstituiertes 5-Thiourazol (vergl. BUSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 975; C. 1902. I. 880) vorläge. Die Verb. F. 206° ist deshalb  $\alpha'$ -Benzoylimino- $\beta'$ -phenylthiobiazolon (X.).

Experimentelles. 1,4-Diphenyl-2-äthylurazol,  $C_{16}H_{15}O_2N_3$  (XII.). B. durch



Einw. von überschüssigem  $C_2H_5Br$  auf eine Lsg. von 1,4-Diphenylurazol in der äquimolekularen Menge alkoh. NaOH. Farblose, glänzende Prismen (aus A.), F. 125—126°, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in h. W. Wird durch sd. HBr nicht verändert. — *Additionsprod. von Benzylchlorid mit Diphenylthiosemicarbazid*,  $C_6H_5NH \cdot NH \cdot CCl(SCH_2C_6H_5)NHC_6H_5$ , entsteht, wenn fein gepulvertes Diphenylthiosemicarbazid mit trockenem Bzl. befeuchtet u. mit Benzylchlorid versetzt wird. Feines, weißes Pulver, F. 149—150°, ll. in A. Das freie Pseudobenzylthiosemicarbazid ist sehr unbeständig. Wird eine alkoh. Lsg. des Hydrochlorids in einer Kältemischung mit verd. NaOH neutralisiert, so wird zuerst eine weißfe Trübung, dann ein gelbes Öl erhalten, das bald hellrot wird und wahrscheinlich das *Azoderivat*,  $C_6H_5N=NC \cdot (SCH_2C_6H_5)=NC_6H_5$ , F. ca. 55°, darstellt. — 1,4-Diphenyl-3-äthoxy-5-thiourazol (VI.), orthorhombische Pyramiden (W. E. FORD, a : b : c = 0,9528 : 1,00 : 1,012), F. 83°, ll. in A., l. in Ä., unl. in W. — *Semicarbazon aus Acetonphenylhydrazon u. Benzoylisoocyanat*,  $C_{17}H_{17}O_2N_3$  (VIII.), entsteht, wenn die Komponenten in k. trockenem Bzl. gemischt und einige Minuten lang erwärmt werden. Farblose, mkr., scheinbar hexagonale Prismen (aus A.), F. 139—140°. — 1,3-Diphenyl-5-oxotriazol,  $C_{14}H_{11}ON_3$  (VII.), farblose Nadeln (aus A.), F. 229—230°, ll. in h. A., wl. in sd. W., l. in Ä., Bzl., Alkali. Wird das Triazol in alkoh. Lsg. mit KOH und  $C_2H_5Br$  behandelt, so wird 1,3-Diphenyl-5-äthoxytriazol,  $C_{16}H_{15}ON_3$  (XIII.), gebildet. Glänzende, rhombische Prismen (aus verd. A.), F. 85—86°, ll. in A., Bzl., Ä., wl. in sd. W. —  $\alpha'$ -Benzoylimino- $\beta'$ -phenylthiobiazolon,  $C_{15}H_{11}O_2N_3S$  (X.), farblose Nadeln (aus A.), F. 206—207°, ll. in sd. A., l. in Ä., Bzl., wl. in h. W. Beim Zusatz von  $NaOC_2H_5$  zur alkoh. Lsg. entsteht ein Na-Salz, gelbe Nadeln, die sich bei ca. 240° zersetzen. Durch Einw. der berechneten Menge  $AgNO_3$  auf eine alkoh. Lsg. des Na-Salzes kann als gelblichweißer Nd. das Ag-Salz,  $C_{15}H_{10}O_2N_3SAg$ , erhalten werden.

Zur weiteren Charakterisierung des zuerst von WHEELER u. BEARDSLEY dargestellten 1,3-Diphenyl-5-thiotriazols (vgl. JOHNSON u. MENGE, Amer. Chem. J. 32. 369; C. 1904. II. 1505) wurden noch einige Derivate desselben dargestellt. 1,3-Diphenyl-5-methylmerkaptotriazol,  $C_{16}H_{15}N_3S$  (XIV.), entsteht bei Einw. von überschüs-



sigen  $CH_3J$  auf die alkoh. Lsg. äquimolekularer Mengen Diphenylthiotriazol und  $NaOC_2H_5$ . Große, farblose Nadeln (aus A.), F. 56—57°, ll. in Ä., Bzl., h. A., wl. in sd. W. Analog wurde 1,3-Diphenyl-5-äthylmerkaptotriazol,  $C_{16}H_{15}N_3S$ , erhalten. Farblose, gedrängene Prismen (aus A.), F. 52—53°. Gibt beim Auflösen in HBr ein Hydrobromid, F. 152°, das beim Kochen in Diphenylthiotriazol zurückverwan-

delt wird. Wirkt wenig überschüssiges Jod auf eine Lsg. des Thiotriazols in der berechneten Menge NaOH ein, so wird *1,3-Diphenyltriazol-5-disulfid*, ( $C_{14}H_{10}N_3S_2$ ), gebildet. Feine, farblose Nadeln (aus Bzl.), F. 182—183°, wl. in Ä. und A., unl. in W. (Amer. Chem. J. 34. 117—32. Aug. [3/3.] New-Haven. Conn., Sheffield Lab. of Yale Univ.)

ALEXANDER.

### Physiologische Chemie.

U. Cappa, *Zinkgehalt von Pflanzenaschen*. Durch Analyse der Asche einer in Rosas (Sardinien) wachsenden, „*Galmeipflanze*“ genannten Varietät von Cistus und anderer in der Nähe wachsender Pflanzen stellte Vf. fest, daß alle Pflanzen von den Halden oder aus der Nähe von Zinklagerstätten mehr oder weniger Zink enthalten, woraus zu schliessen ist, daß das Zink den Pflanzen nicht schädlich ist, denn alle Aschen rührten von üppig gewachsenen Pflanzen her. Beim Waschen der Pflanzen mit warmem W. geht kein Zink in Lsg. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. 53. 479. 9/9.)

BLOCH.

C. O. Townsend u. E. C. Rittue, *Die Züchtung von einkeimigen Rübensamen*. Die Gewinnung von Rübensamen, die nur einen Keim hervorbringen, wäre erwünscht, da hierdurch die Anbaukosten reduziert würden, und weil auch einkeimige Saat schneller keimt und eine höhere prozentuelle Keimung aufweist als mehrkeimige. Vf. beschreiben die von ihnen zur Gewinnung eines derartigen Samens unternommenen Verss. Unter Verwendung von aus Handelssaat ausgelesenen einkeimigen Samen gelang es nach Überwindung einiger Schwierigkeiten Samenrüben zu erzielen, die zahlreiche einzeln stehende Blüten besaßen. Durch Ausbrechen der in Knäueln stehenden Blüten, sorgfältige Verhinderung der Fremdbestäubung, bezw. künstliche Bestäubung, haben Vf. eine größere Menge einkeimiger, reifer Samen gewonnen, mit denen Vf. hoffen, erfolgreich weiter arbeiten zu können. (Depart. of Agric. U. S., Bureau of Plant Industry in Washington, Bulletin Nr. 73; Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1905. 809—34. 1/9.)

MACH.

Ernst v. Oven, *Über eine Fusariumerkrankung der Tomaten*. Eine im Sommer 1904 in Dahlem beobachtete, verheerend wirkende Krankheit an reifen u. unreifen Tomatenfrüchten liefs sich auf die Einw. einer schon 1901 von APPEL beobachteten Fusariumart zurückführen, die mit den bisher beobachteten nicht zu identifizieren war, und die daher als *Fusarium erubescens* APPEL und v. OVEN n. sp. bezeichnet wurde. Die in den erkrankten Früchten außerdem vorhandenen Bakterien sind nicht die eigentliche Krankheitsursache. Aus Infektionsverss. ergab sich, daß ein Durchdringen der gesunden Fruchthaut unter n. Verhältnissen nicht stattfindet, daß Wunden als Eingangspforten dienen können, daß aber direkte Berührung der Frucht mit einer kräftigen Vegetation des Pilzes das Eindringen ermöglicht. Nach Züchtungsverss. auf verschiedenen Nährböden ist das *Fusarium* sehr variationsfähig, konnte nicht zur Entw. einer höheren Fruchtform gebracht werden und bildete auf manchen Substraten Sklerotien, die als Überwinterungsform anzusehen sind. In aus Tomaten hergestelltem Nährsubstrat wurde der *Zucker* u. die Zellsubstanz von dem Pilz nicht angegriffen, dagegen wurde die *Säure* stark vermindert. Der Pilz ist als ein echter und gefährlicher Parasit anzusehen, der imstande ist, durch ausgeschiedene enzymatische Gifte lebende Zellen zu töten. Obwohl das *Fusarium* auf Nährgelatine gegen geringe Cu-Mengen unempfindlich war, dürfte es sich empfehlen, gleich beim Auftreten der Krankheit Verss. mit Kupferkalkbrühe vorzunehmen. (Landw. Jahrb. 34. 489—520. 30/8. [Febr.] Berlin-Dahlem. Pflanzenphysiol. Abt. d. Gärtnerlehranst.)

MACH.



**E. Verschaffelt**, *Ein Maß für die Wirkung der Gifte auf die Pflanzen*. Vf. geht von der bekannten Tatsache aus, daß in einer toten Zelle keine Plasmolyse erfolgt, also keine Gewichtsvermehrung, sondern eher Gewichtsverminderung eintritt, wenn man die Zelle in W. bringt, und benutzt diese Erscheinung zur Best. der gerade zur Tötung der Zelle hinreichenden Stärke äußerer Einflüsse.

Die Grenze der Giftigkeit von  $\text{CuSO}_4$  nach 24-stdg. Einw. auf Kartoffelstärke von 3—5 g ist zwischen einer 0,03 und einer 0,05%igen Lsg. erreicht. An u. für sich ungiftige Stoffe wirken von einer bestimmten Konzentration an durch Plasmolyse giftig, so NaCl in 2,34%iger Lsg. auf Kartoffelstärke in 24 Stdn., während 1,75%ige Lsg. völlig wirkungslos ist. Auf Teile der Runkelrübe ist die tödliche Wrkg. erst bei 3—5 mal so starker Konzentration zu beobachten. Die Wrkg. von KBr und  $\text{KNO}_3$  ist fast dieselbe wie von NaCl. Glucose u. Saccharose wirken in nur wenig konzentrierterer Lsg. ebenso.

Die Konzentrationsgrenze für die Giftigkeit kann durch Zusatz anderer Salze verschoben werden: Chininchlorhydrat ist bei 24-stündiger Einw. in einer Lsg. von 0,001 Grammolekül per l für Kartoffel, wenn auch in nur geringem Grad, giftig. Bei Zusatz von 0,2 Grammolekül NaCl pro l wird es erst bei einer Konzentration von 0,005 Grammolekül pro l tödlich, während weiterer NaCl-Zusatz die tödliche Wrkg. des Chinins wieder vermehrt. Dieser Einfluß des NaCl auf die Wrkg. des Chininchlorhydrats wurde auch bei anderen Pflanzen festgestellt.

Vf. verzichtet auf eine Erklärung der mitgeteilten Tatsachen, glaubt aber, daß sie nicht im Gebiet der Physiologie, sondern in dem der reinen Chemie zu suchen ist, und teilt zum Schluß noch die Resultate einiger mit anderen Substanzen gemachter Verss. mit: Die Giftigkeit des Chininchlorhydrats für Kartoffel u. Runkelrübe wird auch durch KBr, LiBr und  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ganz ebenso wie durch NaCl verringert, während Glucose und Saccharose nicht den geringsten Einfluß haben. Die Wrkg. eines anderen organischen Giftes, der Oxalsäure, wird zum Teil neutralisiert durch die Ggw. von gelöstem NaCl, und in geringerem Maße durch Zusatz von Saccharose. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 10. 1—7. 15/7.) LEIMBACH.

**G. J. Stracke**, *Untersuchungen über die Unempfindlichkeit höherer Pflanzen gegen ihre eigenen Gifte*. Vf. will eine experimentelle Studie über die Unempfindlichkeit höherer Pflanzen gegen ihre eigenen Prodd. liefern, die zwar zurzeit angenommen wird, aber nicht sicher genug erwiesen ist. Zur Feststellung der Giftwrkkg. benutzt Vf.: 1. die *mikroskopische Methode*, die die Erscheinung der Plasmolyse als Kriterium für Leben oder Tod der Zelle ansieht; 2. die *Gewichtsmethode*, die ebenfalls auf die Plasmolyse gegründet ist und durch das Gewicht den Wasserverlust der untersuchten Substanzen feststellt; 3. die *Methode des Farbumschlags*, die auf der Eigenschaft besonders der SS. beruht, das Chlorophyll der grünen Pflanzen braun werden zu lassen; 4. die *Methode der Entfärbung*, die damit zusammenhängt, daß durch den Tod das Protoplasma für Körper, die in der Zellflüssigkeit gelöst sind, also auch für Farbstoffe, durchlässig wird.

Die Resultate der Unterss. lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Die roten Epidermisschuppen von Begonia und Rheum zeigen gegen Oxalsäure, einige andere SS. und gegen gewisse Alkaloide eine größere Widerstandskraft als irgend ein anderes Pflanzenorgan. Das Mark der Blattstiele der Spezies Begonia und Rheum wird an Widerstandskraft gegen Oxalsäure nur von der Wurzel der Cochlearia etwas übertroffen. Die Blattränder aller Pflanzen mit *Oxalsäure*, mit Ausnahme der Begonia manicata, besitzen eine größere Widerstandskraft gegen Oxalsäure als die aller anderen Pflanzen; in einem einzigen Fall war die Widerstandskraft von derselben Größe. Dagegen ist der grüne Bast der Pflanzenstiele, von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, bei den meisten Pflanzen gleich. Das



Blatt der *Begonia manicata* ist weniger widerstandsfähig als die Mehrzahl der anderen untersuchten Organe.

Die roten Epidermiszellen der Blätter von *Sempervivum tectorum* äußern gegen *Äpfelsäure* einen Widerstand, der schwächer wird, wenn die Konzentration wächst, dann mit ihr zunimmt, um schließlich von neuem abzunehmen. Von allen untersuchten SS. erwiesen sich HCl und Oxalsäure am giftigsten und beide in nahezu gleichem Maße. Die weniger giftigen Weinsteinsäure, Citronen-, Äpfel-, Milchsäure sind wieder untereinander von fast gleicher Kraft. Unter den *Alkaloiden*, die alle, besonders für höhere Pflanzen, wenig schädlich sind, ist das *Chininchlorhydrat* am giftigsten. Das Chlorhydrat des Strychnins ist giftiger als das Nitrat. Die Widerstandskraft alkaloidhaltiger Pflanzen gegen ihre eigenen Alkaloide wurde nicht untersucht, dagegen zeigten sie sich gegen fremde Alkaloide ebenso widerstandsfähig wie andere Pflanzen, aber viel weniger als die roten Schuppen von *Begonia manicata* und die rote Epidermis der Blätter von *Tradescantia discolor*.

Die Wurzel von *Cochlearia* setzt dem *Senföl* einen starken Widerstand entgegen, aber die Kohlrübe und der Meerrettich sind gegen dieses Öl beinahe ebenso widerstandsfähig wie die anderen untersuchten Pflanzenorgane. Gegenüber *Rhodankalium* sind die Zwiebel und Kartoffel am stärksten, während die Wurzel von *Cochlearia* und die Kohlrübe der Wurzel von *Crambe maritima* gleich stehen. Für Kochsalz zeigt die Wurzel von *Crambe maritima* die größte Unempfindlichkeit.

Blatteile von *Begonia manicata* sterben in dem aus ihren Blatträndern und Blattstielen ausgepressten Saft, ebenso das Mark von *Rheum officinale* im Zellsaft desselben Organs und Blattepidermis von *Tradescantia discolor* in dem Saft des Blattes selbst. In diesen Fl. blieben einige weiterhin untersuchte Objekte am Leben, andere starben ab. Die roten Epidermiszellen der Blätter von *Sempervivum tectorum* blieben im Zellsaft dieser Blätter völlig am Leben.

Aus diesen Verss. läßt sich schließen, daß die Gewebezellen der höheren Pflanzen Unempfindlichkeit gegen ihre eigenen Gifte haben können, daß dies aber durchaus nicht allgemein gültige Regel ist. Im übrigen können diese Zellen Unempfindlichkeit gegen andere schädliche Substanzen zeigen, gleichgültig ob diese zu dem in den Zellen selbst enthaltenen Gift in irgend welchem chemischen Zusammenhang stehen oder nicht.

Die Möglichkeit, daß die Zellflüssigkeiten Substanzen enthalten, die viel schädlicher für die Zellen sind, aus denen sie stammen, als für andere, bleibt offen. Vielleicht ist es auch nicht gleichgültig für das Leben der Protoplasten, ob die Giftwrkg. von der Vakuole gegen ihre Wand gerichtet ist, oder von der Mitte aus ringsum gegen die äußere Decke des Protoplasmas. Endlich ist es sehr wahrscheinlich, daß in sehr vielen Fällen eine ursprünglich wirkungslose Zellflüssigkeit nach ihrer Isolierung infolge Zers. unter dem Einfluß von Enzymen giftig wird.

Die zahlenmäßigen Resultate sind vom Vf. in einer Reihe von Tabellen zusammengestellt. Bezüglich aller dieser Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 10. 8—61. 15/7.) LEIMBACH.

E. Pantanelli, *Über Absorptionstätigkeit der Wurzeln im Lichte u. im Dunkeln*. Um zu entscheiden, ob die Transpiration den Hauptfaktor bei der Mineralstoffaufnahme darstellt u. ob das Licht, daß nach KNY das Wachstum der Bodenwurzeln beträchtlich hemmt, auch deren Absorptionstätigkeit beeinflusst, wurden Keimpflänzchen von *Helianthus annuus*, *Cucurbita Pepo*, *Lupinus albus*, bezw. *Phaseolus multiflorus* in verd. Nährlsgg., die KCl, bezw.  $K_2SO_4$  oder auch beide Salze in verschiedenen starken Dosen enthielten, gezogen und die in den Pflänzchen, bezw. der Nährl. vorgegangenen Veränderungen analytisch verfolgt. Die Verss. haben folgendes ergeben: Im Dunkeln werden absolut weniger, aber relativ mehr Salze als W.



durch die Wurzeln aufgenommen, das Gegenteil geschieht im Lichte. Setzt man die beblätterten Stengel allein dem Lichte aus, so ist die Aufnahme an W. der im Dunkeln arbeitenden Wurzeln befördert, die an Salz relativ verringert. Stehen umgekehrt die Wurzeln allein im Lichte, so nehmen sie relativ mehr Salz als W. auf. Total beleuchtete Pflanzen absorbieren relativ mehr W., total verdunkelte relativ mehr Salz. Die Aufnahme der Mineralbestandteile wird nicht durch die Saugkraft der Transpiration reguliert. Die Wurzeln vermögen das Verhältnis der Salzaufnahme zur Wasseraufnahme je nach Bedarf zu ändern. Der Nachschub von W. und der von Salzen sind zwei Vorgänge, die bis zu einem gewissen Grade unabhängig voneinander verlaufen. Im Dunkeln sinkt das Trockengewicht regelmäßig nicht oder nicht so tief, wie man es aus dem Atmungs- und Wachstumsverbrauch erwarten könnte. Da dies nur auf der starken Aufnahme von Aschebestandteilen beruht, so entsteht die Frage, ob dadurch vielleicht ein höherer osmotischer Druck zustande kommt. In dieser Richtung wären Verss. erwünscht. (Landw. Jahrb. 34. 665—83. 30/8. Berlin. Bot. Inst. d. Landw. Hochschule.) MACH.

A. J. J. Vandeveld, *Zur Bestimmung der Widerstandsfähigkeit der Blutkörperchen von Fötalblut*. Nach HAMBURGER ist Fötalblut widerstandsfähiger gegen die Aufsg. durch schwache Salzlsgg., als das Blut der Mutter. Bei Benutzung der vom Vf. S. 173 gegebenen Methode bestätigte sich diese Widerstandsfähigkeit auch gegenüber A. Während beim Mutterblut die Hämolyse durch 20%igen A. bewirkt wurde, trat sie bei Fötalblut erst bei 21% A. ein. Bei Zugabe von 1 g Absinth auf 1 l abs. A. war die kritische Lsg. für Mutterblut 15,5%, für Fötalblut aber 16,5% A., bei Zugabe von Amylalkohol in gleichem Verhältnis 18,5 u. 19,5%. Die Widerstandsfähigkeit des Fötalblutes ist demnach um etwa 5% erhöht. (Annales de la Soc. de Medicine de Gand 85. 152. Gent. Sep. v. Vf.) WOY.

A. J. J. Vandeveld, *Über den Einfluss der Konzentration der Blutkörperchen und der Form der Reagensgefäße auf die Hämolyse durch chemische Reagenzien*. Zwischen MIONI und HENRI hat sich im Biol. Central-Bl. 58 eine Diskussion darüber entsponnen, ob die Menge der Blutkörperchen von Einfluss auf den Gang der Hämolyse sei. Angesichts dessen weist Vf. auf eine Bemerkung von HAMBURGER hin (Osmotischer Druck u. Ionenlehre, Band I. 381. 1285 [1902]), dass auch die Form der angewendeten Reagensgefäße von Bedeutung sei und nur bei Wahl stets gleicher Röhren vergleichbare Ergebnisse erhalten würden. Vf. hat bei Verwendung seiner Methode S. 173 bestätigt gefunden, dass der Durchmesser der Reagensgläser für den Gang der Hämolyse durch Chemikalien von sehr erheblichem Einfluss ist. Die Schnelligkeit der Hämolyse wächst mit dem Durchmesser des gebrauchten Reagensrohres. Die Menge der Blutkörperchen zeigt nur bei Wahl enger Röhren und im Anfange der Rk. einen geringen Einfluss. (Annales de la Soc. de Medicine de Gand 1905. [Mai.] Gent.) WOY.

M. C. Dekhuyzen, *Über den osmotischen Druck in dem Blut und dem Urin der Fische*. Vf. sucht der Lösung der Frage näher zu kommen, warum die Wanderfische, wie Aal, Lachs und Maifisch, in ziemlich kurzer Zeit ohne Schwierigkeiten aus dem Meer, wo ein osmotischer Druck von 24 Atmosphären herrscht, in Süßwasser aufsteigen können, das nur  $\frac{1}{4}$  Atmosphären u. weniger osmotischen Druck hat. Nach einer großen Anzahl von Bestst. des Gefrierpunkts von Blut und Urin von Süß- und Salzwasserfischen und nach Angaben in der Literatur schließt Vf., dass, Dank den Nieren als Regulierapparaten, auch die Fische, wie man es für Vögel und Säugetiere schon gefunden hat, die Fähigkeit haben, den osmotischen Druck ihres Blutes konstant zu halten, dass sie also „Ideotomie“ besitzen. Tiere



mit warmem Blut scheinen ein Bestreben zu haben, den osmotischen Druck in einer Höhe von  $6\frac{3}{4}$ — $7\frac{1}{4}$  Atmosphären zu halten, während für die verschiedenen Süßwasserwirbeltiere mit kaltem Blut, Cyklostomen, Téléostier, Amphibien und Reptilien, das Optimum des osmotischen Druckes bei 6 Atmosphären zu liegen scheint. Für Seefische von *Gadus morrhua* L., *Molva* vulg. und byrkelange, *Pleuronectes platessa* u. *mikrocephalus*, *Labrus bergylta* Ascan. und andere wurde als Mittel aus 38 Bestat. des Gefrierpunkts der osmotische Druck = 8,7 Atmosphären berechnet. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 10. 121—36. 15/7. [25/1.] Utrecht.) LEIMBACH.

**E. Gumpert**, *Beitrag zur Kenntnis des Stickstoff-, Phosphor-, Kalk- und Magnesiumumsatzes beim Menschen*. Vf. legte sich die Frage vor, wie sich in Stoffwechselferss. am Menschen die Bilanzen N,  $P_2O_5$ , CaO und MgO stellen, wenn der größte Teil des Nahrungseiweißes durch ein anderes, an organ. P sehr reiches Eiweißpräparat ersetzt wird. Zum Vergleich mit anderen Nahrungsmitteln wurde als geeignetes Präparat das *Sanatogen* gewählt, bei dessen Herst. die Glycerinphosphorsäure dem Nichteiweiß so angegliedert sein soll, daß das Präparat die Vorzüge der Glycerinphosphorsäure mit denen des Kaseins verbindet. Es wurde festgestellt, daß bei fast gleicher P-Aufnahme die negative Bilanz, die Vf. in der ersten Fleischversuchsperiode beobachtete, verschwand, wenn der %-Anteil des organ. P ein höherer wurde. Die Resorption und Verwertung des Kasein-N gegenüber dem Fleisch-N war eine bessere, die Kotmenge in der Kaseinperiode eine kleinere. Ebenso war die Resorption von CaO und Mg in der Kaseinperiode eine bessere, als in der Fleischperiode.

Das *Sanatogen* geht nicht nur völlig ohne Rest in den Organismus über, um teils im Stoffwechsel verbrannt zu werden, resp. als Ersatzmaterial für abgebaute Zellteile einzutreten, teils zur Gewebsneubildung verwendet zu werden, es bewirkt auch, daß die Ausnutzung der außerdem gereichten Nahrungsmittel eine bessere und intensivere wird, damit sie mehr dem Zwecke entsprechen, zu dem sie genommen werden: „seine indirekte Wrkg. ist die eines Verdauungspulvers“. Die Ausnutzung des P bei Überernährung mit *Sanatogen* betrug 80%, der gesamte im *Sanatogen* gereichte P war resorbiert, 27,5% des mehrgereichten waren im Körper zurückbehalten worden. — Die Zufuhr von *Sanatogen* hatte schon beim Organismus, dessen Zellen weder P-, noch Eiweißhunger hatten, zur Zellmast geführt. Um so intensiver wird die letztere, wo aus irgend welchen Gründen das Zellmaterial des Körpers inhaltärmer geworden ist. Die Erfolge in der Praxis mit *Sanatogen* finden ihre Begründung in den Resultaten der Stoffwechselferss.

Der CaO- u. MgO-Stoffwechsel ist ein geringer, u. das Bedürfnis des Organismus an diesen Erdalkalien läßt sich mit kleinen Mengen decken. Die Forderung einer gleichzeitigen CaO- und MgO-Bilanz bei Stoffwechselferss. ist nach Vf. doch nicht unbedingt nötig. (Med. Klinik I. 1037—41. 17/9. Berlin.) PROSKAUER.

**Domenico Ganassini**, *Noch einmal über den toxikologischen Nachweis der Blausäure*. Die Mitteilungen von DE DOMINICIS (S. 265) veranlassen Vf., noch einmal das Wort zu ergreifen. Auf Grund erneuter Verss. (vergl. Vf., Boll. Chim. Farm. 43. 715; C. 1904. II. 718. 1663) folgert Vf.: I. Wenn HCN durch die Schleimhäute dem Organismus zugeführt wird, ohne daß das Tier die Dämpfe davon einatmen kann, und ohne daß die Schleimhäute angegriffen werden, findet sich Blausäure, wie schon früher behauptet, weder im Blut, noch in irgend einem Organ. II. Bei Vergiftung durch Inhalation findet sich die Blausäure gewöhnlich in Spuren im Blut, selten in den Organen, in denen sie wohl sogleich Umsetzungen erfährt; keineswegs findet sie sich im Gehirn. III. Bei Vergiftung auf subkutanem u. gastrischem



Wege findet sich die Blausäure weder im Blut, noch in den verschiedenen Organen, wenn sie gerade in den Mengen eingeführt ist, die hinreichen, den Tod herbeizuführen. In stärkeren Mengen findet sie sich in gewissen Fällen auch im Blut und in den Organen, aber keineswegs im Gehirn. IV. Im Gehirn ist, entgegen DE DOMINICIS, die Blausäure niemals nachzuweisen, außer bei direkter Verunreinigung der Gehirnmasse durch HCN oder aber in einem für die Praxis kaum in Betracht zu ziehenden Fall, wenn nämlich die HCN in wss. Lsg. in direkter Berührung mit den Lungen ist, d. h. z. B. wenn kurz vor dem eintretenden Tode ein Teil der Brechfl. in die Luftröhre u. in die Lungen gelangen kann, aus denen sie dann durch das Blut, ohne erst eine Umwandlung zu erfahren, rasch dem Gehirn zugeführt wird. V. Die Blausäure erleidet im Organismus eine vollständige Umwandlung, während sie ihre toxischen Eigenschaften äussert. So zeigt Vf. durch Tierverss., dass in der aus den Lungen ausgeatmeten Luft sich keine Spur von HCN findet, wenn dieses Gift durch den Magen gegeben wird. — Bezüglich des Nachweises der HCN durch Überführung in Berlinerblau gibt Vf. noch einige nähere Angaben; die feingeschnittenen Eingeweide verd. man mit viel W., nimmt, ohne zu filtrieren, mehrmals mit W. auf, säuert den sehr flüssigen Brei mit Weinsäure an und verwendet 40 ccm des Destillats, die man zu etwa 1 cg FeSO<sub>4</sub>-Lsg. gibt, zur Trockne verdampft, mit einigen Tropfen konz. HCl aufnimmt und mit 15—20 ccm W. verd. Bei Ggw. minimaler Mengen HCN prüft man u. Mk. (Boll. Chim. Farm. 44. 519—25. und 558—64. August. [16/7.] Pavia. Chem. pharmaceut. toxikolog. Univ.-Inst.)

ROTH-Breslau.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

E. Mettler, *Experimentelles über die bakterizide Wirkung des Lichtes auf mit Eosin, Erythrosin und Fluorescein gefärbte Nährböden*. Die entwicklungshemmende Wrkg. des Lichtes auf Agar- u. Gelatineplatten, die mit Choleravibrionen, Staphylococcus pyrog. aur., Bakt. typhi, coli com. infiziert worden sind, wird bedeutend erhöht, wenn man dem Nährboden geringe Mengen sog. sensibilisierender Farbstoffe (Eosin und Erythrosin) zusetzt. Ein Zusatz von 1‰ Eosin oder Erythrosin, ja sogar 1 : 5000 u. 1 : 10 000 Eosin zum Nährboden genügt für die erwähnte Wrkg. Das Fluorescein hat sich als weniger wirksam erwiesen. Die bakterientötende Wrkg. des Lichtes auf Kulturen wird unter denselben Bedingungen erhöht, so dass die Mikroben auf mit Eosin u. mit Erythrosin gefärbten Nährböden rascher abgetötet werden, als auf ungefärbten. Neben dem Sonnenlicht und dem diffusiven Tageslicht konnte auch mit elektrischem Bogenlicht die entwicklungshemmende Wrkg., wenn auch in geringerem Grade, nachgewiesen werden, währenddem das Gasglühlicht (Auerbrenner) auch nach mehreren Tagen Exposition eine deutliche Wrkg. nicht ausübte. Der schädigende Einfluss des Tageslichts wurde nicht erhöht, wenn die Nährböden, statt mit sensibilisierenden, mit anderen roten Farbstoffen (wie Neutralrot, Karmin und Blutfarbstoff) gefärbt worden waren.

Das rote Licht, wenn es durch ein Rublinglas erhalten wird, zeigte keine schädigende Einw. auf Bakterien; auch die mit sensibilisierten Nährböden exponierten Bakterien unterschieden sich hierin nicht von den ungefärbten. Die benutzten Farbstoffe scheinen somit für rotes Licht keine Sensibilisierung hervorzurufen. Wurde das Tageslicht durch eine verd. Lsg. eines sensibilisierenden Farbstoffs filtriert, so konnte eine Erhöhung des schädigenden Einflusses nicht beobachtet werden; in jedem Falle war das unveränderte Tageslicht wirksamer, sowohl gegenüber gefärbten als ungefärbten Nährböden. Ein Unterschied zwischen direkten u. durch Alaunlg. filtriertem Licht konnte nicht beobachtet werden, so dass man der

Wärme eine Hauptrolle bei diesen bakteriziden Eigenschaften wohl nicht zuschreiben kann. Das reflektierte, rote Licht eines Rubinglases oder einer mit Eosin gefärbten Unterlage hatte keinen deutlichen Einfluss auf die Lichtwrkg. — Wurden die Nährböden vor der Infektion dem Tageslichte exponiert, so war eine Verschlechterung der Entw. sowohl auf ungefärbten, als auf gefärbten Nährböden zu beobachten. Ein deutlicher Unterschied zwischen Eosin-, Erythrosin- u. ungefärbten Nährböden trat nicht auf, wenn die Infektion nach der Belichtung erfolgte.

Die Sensibilisierung hat nach diesen Resultaten eine Steigerung der Lichtwrkg. zur Folge, so dass für gewöhnlich unwirksame Strahlen wirksamer werden, bezw. dass die Gesamtwrkg. des weissen Lichtes erhöht wird. Es ist möglich, dass die durch Lichteinwrkg. auftretende B. von  $H_2O_2$  und Abspaltung bakterizid wirkender Stoffe auch eine Rolle spielt. Der Unterschied zwischen dem Einfluss des Tageslichtes auf die sensibilisierten und auf andere Nährböden war nur ein quantitativer (Arch. f. Hyg. 53. 79—127. Bakt. Abtlg. Hyg. Inst. Univ. Zürich.) PROSKAUER.

Erich Hofstädter, *Über das Eindringen von Bakterien in feinste Kapillaren.* Die Ansichten über das *Hindurchtreten von Bakterien durch Filter* legten Vf. die Frage nahe, wie eng die Kapillaren sein müssen, damit Bakterien durch sie nicht mehr hindurch zu gehen vermögen. Es wurden Ton- u. Kieselgurfilter untersucht und Verss. mit Kapillarröhrchen aus Borosilikatglas angestellt. Die Zeit, in der ein Filter von einer bestimmten Bakterienart durchdrungen wird, ist in hohem Mafse abhängig von der Bewegungsfähigkeit u. Gröfse der betreffenden Bakterienart. Ausser den grossen Poren besitzen die Kleinfilter auch solche von grosser Feinheit, deren Vorhandensein durch die Anordnung der Bakterien in gefärbten Präparaten von Zellschliffen bewiesen wird. Für das Eindringen von Bakterien in feinste mit Nährlg. gefüllte Kapillaren bestehen bestimmte Grenzen; der Unterschied derselben war im Vergleich zur Verschiedenheit der Gröfse der angewandten Bakterienarten nur sehr gering. Ein Hineindrängen der Bakterien in mit Nährlg. gefüllte Kapillaren, deren Durchmesser unterhalb der bestimmten Grenzen von 1,6 bis 1,9  $\mu$  liegen, fand nicht statt. Ebenso bestehen für das Einsaugen von Bakterien in leere Kapillaren gleichfalls bestimmte Grenzen von 1,6—2,3  $\mu$ , unterhalb derer ein Eindringen der Bakterien nicht mehr stattfindet. Die Zeiten, in denen mit Nährlg. gefüllte Kapillaren von Bakterien durchdrungen werden, sind in hohem Mafse abhängig von den Durchmessern der Kapillaren. Sie werden ferner wesentlich bestimmt durch die Gröfse und Bewegungsfähigkeit der betreffenden Bakterienarten.

Unter Einw. eines Druckes von 3 Atm. gelang es nicht, Bakterien durch Kapillaren hindurchzupressen, durch die sie freiwillig nicht hindurchgegangen sind; durch Anwendung von 50—100 Atm. wurden sie durch noch engere Kapillaren hindurchgepresst, als durch Wasserleitungsdruck. Auch hier bestehen für die verschiedenen Arten bestimmte Grenzen von 0,6—2,1  $\mu$ , unterhalb derer ein Hindurchgehen der Bakterien auf keinen Fall stattfindet. Diese Grenzen werden in der Hauptsache bedingt durch die Gröfse der betreffenden Bakterienarten; durch Kapillaren unter 0,4  $\mu$  Durchmesser waren Bakterien unter keinen Umständen hindurchzutreiben. Absolut dichte, künstliche (Ferrocyankupfer-)Membranen gestatten den Bakterien auf keinen Fall den Durchtritt. Das physikalische Verhalten derartiger absoluter keimdichter Membranen schliesst ihre praktische Verwertbarkeit für die Filtration aus, wie überhaupt Filter, deren Poren kleiner sind als die kleinsten Keime, zur Filtration nicht verwendet werden können, da durch sie W. nur unter Anwendung sehr hoher Drucke hindurchgeht. (Arch. f. Hyg. 53. 205—63. Hyg. Inst. Techn. Hochschule. Dresden.) PROSKAUER.



H. Conradi u. O. Kurpjuweit, *Über spontane Wachstumshemmung der Bakterien infolge Selbstvergiftung*. Eine frisch geimpfte Bouillon von Kolibazillen wächst unter den günstigsten Temperatur- u. Ernährungsbedingungen einige Stunden lang. Die Trübung der Bouillon erweist ihr üppiges Wachstum. Geringe Mengen dieser jungen Kultur in frischen Nähragar eingetragen und damit eine Agarplatte bereitet, geben keine Kolonien; die auf der Oberfläche ausgebreiteten Bakterien sind in ihrer Entw. gehemmt. Es wird also nicht nur die eigene Generationsfolge unterbrochen, sondern auch die Entw. verwandter und fremder Bakterien still gelegt. Die B. von antiseptischen Stoffwechselprodd. stellt bei den Bakterien eine allgemeine Erscheinung dar. Die von den Bakterien gebildeten Antiseptika weisen eine für jede Spezies verschiedene Wirkungsgröße auf; es macht sich aber auch in ihrem Verhalten gegenüber der eigenen, wie einer fremden Bakterienart eine elektive Wrkg. geltend. So z. B. wurde durch die Bakterienprodd. eines bestimmten Kolistammes eben dieser am stärksten in seiner Entw. gehemmt, eine Erscheinung, die sich auch bei den die Autolyse der Organzellen bewirkenden Enzymen wieder findet (vgl. SALKOWSKI, D. Klinik II. 147). Die von den Bakterien spontan gebildeten Antiseptika übertreffen an Wirksamkeit selbst die Carbonsäure; keimtötende Wirkung kommt den Prodd. nicht zu. Die wirksame antiseptische Substanz wird durch Siedetemperatur zerstört. A. scheint diese labilen Stoffe zu zers.; das Filtrat der Bouillonkulturen durch BERKEFELDSche Filter ist unwirksam. Dagegen ermöglichte die Dialyse durch Schilfmembranen eine Trennung der bakteriellen Antiseptika von den Bakterien. Zusatz von Dextrin macht die Hemmungstoffe unwirksam, indifferent aber verhielt sich der Zusatz von Kolloidkörpern (Pflanzenschleimen); wahrscheinlich werden letztere vergoren, in l. Verbb. übergeführt und ihrer kolloiden Eigenschaften somit beraubt.

Die Hemmungstoffe dürfen mit den bakteriziden Stoffen, die durch Autolyse der Organzellen entstehen, nicht identifiziert werden. Sie sind wahrscheinlich enzymartige Körper, sind mit denjenigen intrazellulärer Fermente in nahe Beziehung zu bringen, welche die Selbstzersetzung der Bakterien bedingen, und durch autolytische Vorgänge entstanden. Vf. nennen die hier beschriebenen Hemmungstoffe „Autotoxine“. (Münch. med. Wchschr. 52. 1761—64. 12/9. Bakt. Unters.-Anst. Neunkirchen.)

PROSKAUER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Goldberg, *Chemie des Wassers, sowie der natürlichen und künstlichen Mineralwässer*. Bericht über Fortschritte des Jahres 1904. (Chem.-Ztg. 29. 915—21. 2/9.)

WOY.

C. Van Eijk, *Industrielle Vergiftungen*. Vf. bespricht besonders die durch Phosphor und Blei in der Industrie häufig erzeugten Vergiftungen und die Mittel zu ihrer Verhinderung und wünscht, daß sich in Zukunft die Aufmerksamkeit des Chemikers diesem wichtigen volkswirtschaftlichen Gebiet mehr als jetzt zuwende. (Chemisch Weekblad 2. 541—52. 26/8. [Juli.] Breda.)

LEIMBACH.

Mstislaw Lukin, *Experimentelle Untersuchungen über Sterilisierung der Milch mit Wasserstoffsperoxyd, unter spezieller Berücksichtigung des von Budde angegebenen Verfahrens* (Milch-Ztg. 1904. 359; BAUMANN S. 158). Milch kann durch Zusatz von  $H_2O_2$  sterilisiert werden; die Wirksamkeit von  $H_2O_2$  ist abhängig von der Rk.; in neutraler oder in schwach alkal. Lsg. wirkt  $H_2O_2$  viel stärker, in saurer Lsg. dagegen schwächer bakterizid. Das käufliche, sogen. „technische“  $H_2O_2$  enthält stets, allerdings in verschiedener Menge, HCl; es ist daher erforderlich, das Prä-

parat zu neutralisieren, und zwar erst unmittelbar vor dessen Anwendung. Die Temperatur übt einen großen Einfluss auf die bakterielle Wrkg. des  $H_2O_2$  aus; je niedriger die Temperatur, um so geringer die Wrkg. Quantitative Unterss. haben ergeben, dass zur Sterilisierung der Milch bei Zimmertemperatur eine größere Menge  $H_2O_2$  erforderlich ist, als bei Bruttemperatur. Bei den Verss. des Vf. hat sich die Temperatur von  $52^\circ C.$ , welche von BUDE empfohlen wurde, als noch günstiger erwiesen, indem die zur Sterilisierung der Milch erforderliche Menge  $H_2O_2$  hierbei auf ein Minimum reduziert wird. Die Menge der Bakterien in der Milch ist bei der Sterilisierung mit  $H_2O_2$  allein ebenfalls von Bedeutung; die zur Sterilisierung erforderliche Menge  $H_2O_2$  steigt mit der Bakterienzahl, namentlich bei Zimmer- oder bei Bruttemperatur. Der Einfluss der Keimzahl ist bei Anwendung des BUDESchen Verf. ( $52^\circ$ ) jedoch nicht mehr so deutlich. Zur Sterilisierung der Milch bei gewöhnlicher oder bei Bruttemperatur ist eine verhältnismäßig große Menge  $H_2O_2$  erforderlich (0,07—1,5%, gleich 24,5—600 ccm des 3%igen Präparates pro l Milch). Die so behandelte Milch wird daher zu stark verd. und ist wegen des unangenehmen Geschmacks nicht genießbar. Die Resultate stimmen mit den von CHICK erhaltenen überein (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. II. 7. 705; C. 1901. II. 942).

Die von BUDE angegebene Methode der Milchsterilisierung (Verwendung von  $H_2O_2$  bei  $52^\circ C.$ ) ist sowohl für die Marktmilch, als für die frisch gemolkene anwendbar. In Übereinstimmung mit den Angaben BUDES fand auch Vf. einen Zusatz von 0,036% oder ca. 12 ccm 3%ig.  $H_2O_2$  pro l für ausreichend. Nur bei sehr keimreicher Milch war ein höherer Zusatz (0,05%) erforderlich. Dieselbe Menge  $H_2O_2$  (0,036%) war nötig zur Abtötung von Heubacillen, Bakt. coli comm. und Streptokokken, die der Milch beigemischt waren. Die nach BUDES Verf. behandelte Milch enthält zwar sehr geringe Mengen von  $H_2O_2$ , die aber trotzdem noch am Beigeschmack erkenntlich sind. Vf. fordert eine völlige Entfernung des  $H_2O_2$  aus der Milch vom hygienischen und praktischen Standpunkte aus. Katalytisch wirkende Substanzen, wie Blutserum, Fibrin, sind hierfür nicht anwendbar.

Vf. bespricht die Vorteile u. Nachteile des BUDESchen Verf. Zu den ersteren rechnet Vf. u. a. die geringe Menge des anzuwendenden u. die Zers. des größten Teils des zugesetzten  $H_2O_2$ , das Intaktbleiben der Milchenzyme und der physikal. Eigenschaften der Milch, die Zers. der giftigen Stoffe (Antitoxine bleiben unverändert), die Ungiftigkeit der geringen  $H_2O_2$ -Mengen und die Erhaltung des Geschmacks der rohen Milch. — Als Hauptnachteil wird der Umstand angesehen, dass in der buddisierten Milch noch sehr geringe Mengen von  $H_2O_2$  verbleiben, der von manchen Konsumenten noch wahrgenommen werden könnte. Das reine Perhydrol MERCK ist für die praktische Anwendung noch zu teuer, das käufliche Präparat enthält jedoch schädliche Stoffe, z. B.  $BaCl_2$ , nach BARTHEL auch  $As_2O_5$ . Um ein Aufrahmen der  $H_2O_2$ -Milch zu vermeiden, soll man homogenisierte Milch verwenden. Vf. hält es schliesslich noch für erforderlich, die Einw. des  $H_2O_2$  auf die Eiweißkörper zu untersuchen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. II. 15. 20—32. 165 bis 174. 2/8. u. 9/9. Moskau. Bakt. Abtlg. Hyg. Inst. Univ. Zürich.) PROSKAUER.

**Max Winkel, Über die Zersetzung der Fette und die Ursache des Ranzigwerdens derselben.** Vf. hat (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 9. 90; C. 1905. I. 696) darauf hingewiesen, dass der O der Luft in erster Linie an dem Eintritt des Zersetzungsprozesses in den Fetten u. in der reinen Ölsäure Anteil nimmt. Bakterienwirkung oder Fermentwirkung, Feuchtigkeitsgehalt, Licht u. Wärme sind zu diesen Oxydationsvorgängen nicht notwendig, sie unterstützen dieselben jedoch in mehr oder weniger hohem Mafse. Bei chemisch reiner Ölsäure traten schon nach 2 Tagen die von KREIS und SCHMID angegebenen Rkk. auf ranzige Fette ein. Die Jodzahl



fiel in 2 Wochen von 90,1 auf 84,2, nach 3 Wochen auf 71,3, die Säurezahl ebenso von 33,7 auf 32,9 u. 31,6. Die Gewichtszunahme betrug nach 1 Tag 0,233%, nach 5 Tagen 1,225%, nach 7 Tagen 1,503%. Es sind aus der Ölsäure und nicht aus dem Glycerin hervorgegangene Aldehyde, welche die Verdorbenheitsrk. hervorrufen. Im Leinöl ist es die Leinölsäure, im Ricinus die Ricinusölsäure, im Senföl die Erucaensäure, welche vor der Belichtung keine Rkk. mit Phloroglucin-Salzsäure zeigen, jedoch schon nach kürzerer oder längerer Belichtungsdauer tritt die Rk. deutlich ein. Auch die Jodzahl, Säurezahl, F. etc. verändern sich in dem Sinne, wie bei der Ölsäure angegeben. (Apoth.-Ztg. 20. 690—91. 30/8. Zürich. Pharm. Instit. des Eidgen. Polytechn.) Woy.

Giovanni Sani, *Über das Ampelosterin und seine Derivate.* (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 472—76. — C. 1905. I. 386.) ROTH-Breslau.

A. Funaro u. I. Barboni, *Über das Lecithin des Weins.* In Ergänzung ihrer Mitteilung (Staz. sperim. agrar. ital. 37. 881; C. 1905. I. 552) verweisen Vff. auf eine gleichzeitig mit ihrer erschienenen Arbeit von MAURO über quantitative Best. von Lecithin in Weinbeerkernchen und im Wein (Rivista di Chimica e Farmacia 15/11. 1904), die ebenfalls durch die Unterss. von WEIRICH und ORTLIEB (Chem.-Ztg. 28. 153; C. 1904. I. 840) veranlaßt worden. MAURO ist unabhängig von den Vffn. zu ähnlichen Ergebnissen, wie diese, gelangt, wenn er sich auch hauptsächlich auf die Best. des Lecithins beschränkt hat, und hat dabei ebenfalls auf die Unzuverlässigkeit der Lecithinbestimmungsmethoden hingewiesen. (Staz. sperim. agrar. ital. 38. 470—71. [Januar.] Livorno.) ROTH-Breslau.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Künstliches Altern von Wein und Spirituosen.* Das natürliche Altern alkoh. Getränke ist in der Hauptsache auf 3 Ursachen zurückzuführen a) Oxydation des A. unter B. von Aldehyden u. SS. b) Esterifizierung der Alkohole unter dem Einfluß der vorhandenen, bezw. entstandenen SS. und c) B. von Acetalen aus den Aldehyden und Alkoholen. Vf. bespricht die verschiedenen Verff. zum künstlichen Altern von Weinen, Spirituosen etc., insbesondere das in der Praxis eingeführte Verf. von MALVEZIN (Franz. Pat. 225 100, 226 233 u. 235 167), und empfiehlt auf Grund eigener Verss. die Anwendung sogen. katalytischer Substanzen zur Oxydation von alkoh. Fl., die dann sofort in einem besonderen App. meist unter Druck bei einer bestimmten Temperatur erhitzt werden, um hier die Phasen der Esterifizierung und Acetalbildung durchzumachen. Als katalytische Substanz können die sonst üblichen Katalysatoren, insbesondere platinierter Asbest dienen. Vf. hat mit seinem App., bezüglich dessen näherer Einrichtung auf das Original verwiesen sei, im Laboratorium gute Resultate erzielt und hofft, demnächst über Verss. aus der Praxis berichten zu können. (Bull. de l'Assoc. des Chem. de Sucr. et Dist. 23. 114—30. Juli—August; Vortrag auf dem Kongress zu Lüttich.) ROTH-Breslau.

Philippe Malvezin, *Studium über das Altern der Weine.* Wie schon PASTEUR gezeigt, besteht der Bodensatz von Wein aus a) Kristallen von Kaliumbitartrat, neutralem Kalktartrat, bezw. einem Gemisch dieser beiden oder noch anderer Mineralsalze, b) aus koaguliertem Farbstoff, aus Gerbstoffen und Fettsubstanzen, sowie c) aus durch Mikroben oder pathogene Keime bedingten Ndd. Um einen dem natürlichen Altern entsprechenden Vorgang herbeizurufen, muß man ebenfalls künstlich derartige Ndd. erzeugen, was nur durch aufeinanderfolgende oder gleichzeitige Einw. von Wärme, Oxydation und Kälte geschehen kann. Diese Oxydation kann nach den bisherigen praktischen Erfahrungen nur mit dem Sauerstoff der Luft gemacht werden, da andere Oxydationsmittel wie Ozon, reiner O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> etc. bereits

die organoleptischen Eigenschaften des Weines beeinflussen. Bei einem rationellen Altern von Wein hat man ferner noch zu achten auf das Bouquet (Aldehyde, Ester und Acetale), auf genügendes „Entgrünen“ (déverdissement), d. h. Verschwinden eines Teiles der ursprünglichen Säure während der Esterifizierung und infolge der Fällung eines Teiles der Gerbstoffe. Zugleich finden auch noch chemische Umsetzungen, Umwandlungen der Bitartrate in neutrale Salze statt. Es handelt sich also beim Altern des Weines um komplizierte Vorgänge, die sich wohl nur in einer Reihe von schnell ausführbaren Prozessen nachbilden lassen. Jede Einführung von Fremdstoffen in den Wein ist zu vermeiden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 23. 130—33. Juli—August.)

ROTH-Breslau.

Franz Adam, *Beitrag zur Kenntnis der Tamarinden und der Tamarindenweine*. Eine vom Vf. untersuchte Tamarindenprobe hatte in 10%iger wss. Lsg., 6,25 Extrakt, 2,50% Invertzucker, 3,85% zuckerfreies Extrakt, 1,45% Gesamt-S. als Weinsäure berechnet, 0,35% Asche, 0,029%  $P_2O_5$ . Die S. der Tamarinden besteht etwa zu neun Zehnteln aus Weinsäure, welche teilweise als saures Kaliumsalz gebunden ist, außer dieser sind noch Apfelsäure, etwas Milchsäure u. Spuren von flüchtigen SS. vorhanden. Zitronensäure konnte mit den üblichen Methoden nicht nachgewiesen werden, jedenfalls kann dieselbe nicht als Mittel zur Erkennung der Tamarinden im Wein herangezogen werden. Ein selbst unter Zuckerezusatz hergestellter reiner Tamarindenwein war dunkelgelb, stark sauer, ohne besonderes Aroma, Geruch und Geschmack, etwa die eines sauren Apfelweines. Er hatte D. 0,9996, Polarisation im 200 mm-Rohre  $+ 0,6^\circ$  u. enthielt in 100 ccm: 6,73 g A., 2,723 g Extrakt, 2,463 g zuckerfreies Extrakt, 0,162 g Asche, 0,622 g Glycerin, 0,044 g flüchtige S. als Essigsäure, 0,922 g gesamte freie S. als Weinsäure berechnet, 0,681 g Weinsäure, davon frei 0,408 g, 0,34 g Weinstein, 0,0128 g  $P_2O_5$ . Zitronensäure war nach DENIGÈS nicht nachweisbar. Bei der Neutralisierung mit Lauge erfolgte kein Farbenumschlag. Reine Tamarindenweine wird man mit ziemlicher Sicherheit als solche erkennen, bei Verschnitten mit Traubenwein wird dies vielfach nur schwer möglich sein, doch werden die Farbe, das Vorkommen größerer Mengen freier Weinsäure sowie einer Rechtsdrehung immerhin als Verdachtsmomente zu betrachten sein. (Z. Österr. Apoth.-V. 43. 797—800. 19/8. u. 821—25. 26/8. Wien. k. k. allgem. Untersuchungsanstalt für Lebensmittel.)

WOY.

J. J. Hofman, *Honigessig*. Ein im Haag fabrikmäßig hergestelltes Muster Honigessig hatte orange-goldgelbe Farbe und angenehmen, milden Geruch und Geschmack: D. 1,015, Säuregehalt, als Essigsäure berechnet, 4,83%, Extrakt (Trockenrest bei 100°) 2,41%, mineralische Bestandteile 0,042%,  $\alpha_D$  im 200 mm-Rohr =  $-1^\circ 21'$ . Die Lsg. des Trockenrestes reduzierte sowohl FEHLINGsche als NIELANDERS Lsg. Durch Dest. des zuvor neutralisierten Honigs wurde ein farbloses, alkoholfreies, nach Honig riechendes Destillat erhalten. Mineralsäuren u. Metallverb. konnten nicht nachgewiesen werden. (Pharmaceutisch Weekblad 42. 704—5. 2/9. [Juli.] den Haag.)

LEINBACH.

### Agrikulturchemie.

B. Tacke, *Die Chemie im Dienste der Moorkultur und Moorkolonisation*. Vf. führt aus, welchen bedeutenden Einfluss die chemische *Bodenanalyse* auf die Entw. der Moorkulturen gehabt hat. Erst durch sie war es möglich, die Ursachen des Mislingens in den einzelnen Fällen zu ermitteln u. die Forderungen aufzustellen, die namentlich auch betreffs der Bodenbeschaffenheit unbedingt erfüllt sein müssen, wenn Aussicht auf Gelingen der Kultur vorhanden sein soll. Vf. bespricht ferner



die Rolle der Humussäuren im Moor Düngemitteln gegenüber u. schließt mit einem Hinweis auf die neueren Verss., Torf durch Überführung in Torfkohle unter Gewinnung des Destillats als Kraftquelle für große industrielle Anlagen nutzbar zu machen. (Z. f. angew. Ch. 18. 1201—9. 4/8. [16/6.\*] Bremen. Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker zu Bremen.) Woy.

Paul Speer, *Untersuchung der Vegetationsverhältnisse derjenigen Pflanzen, welche bei Wiesenkulturen durch Düngung oder Berieselung eine Rolle spielen.* Als Fortsetzung einer früheren Arbeit (Landw. Jahrb. 7. 836) hat Vf. in den Jahren 1879 bis 1890 kultivierte, nicht kultivierte und im Übergangsstadium befindliche Wiesen des Hochgebirges (Riesengebirge), des Vorgebirges u. der Ebene eingehend botanisch untersucht und die Dichtigkeit der Verbreitung und des V., sowie die Eignung für Futterzwecke der einzelnen Pflanzen ermittelt. Den Schluß der Arbeit bildet eine Zusammenstellung der als gute und mittlere Wiesenpflanzen zu bezeichnenden Gräser und Kräuter und ihrer Eignung für die Kultur. (Landw. Jahrb. 34. 521 bis 595. 30/8.) MACH.

E. Haselhoff, *Mitteilungen der landwirtschaftlichen Versuchsstation zu Marburg.*  
 1. Versuche über die Wirkung des Kalkstickstoffs. Die 1903 und 1904 angestellten Verss., die sich auf die Prüfung der Wrkg. auf die Keimung der Samen (Klee u. Senf), sowie der Düngewrkg. durch Gefäß- u. Feldverss. auf leichtem u. schwererem Lehmboden erstreckten, haben der Hauptsache nach folgendes ergeben: 1. Der Kalkstickstoff wirkt auf die Keimung der Samen nachteilig, doch kann die Schädigung vermindert oder aufgehoben werden, wenn der Dünger längere Zeit vorher in den Boden gebracht wird. Die Keimfähigkeit wird auf Sand stärker als auf Boden und die Keimkraft der Senfsamen mehr als die der Kleesamen beeinträchtigt. — 2. Sobald die pflanzenschädlichen Bestandteile des Kalkstickstoffs im Boden zersetzt sind, kann der in ihm enthaltene N der Pflanze zur Ernährung dienen u. steht dann in der Wrkg. dem Chilesalpeter-N nahe. — 3. Die Zeitdauer, nach der diese Zers. erfolgt, ist eine je nach der Bodenart entstehende. — 4. Für die Praxis ist gegenüber der Anwendung des Kalkstickstoffs vorläufig noch Zurückhaltung zu empfehlen.

2. Versuche mit Thomasammoniakphosphatkalk. Das nach einem W. O. LUTHER patentierten Verf. aus Thomasmehl, schwefelsaurem Ammonium und Preßschlamm hergestellte Düngemittel hat nach Vegetationsverss. als N- und  $P_2O_5$ -Dünger gegenüber den vergleichsweise gegebenen Düngemitteln: Thomasmehl und  $NH_3$ -Salz zum Teil wenig, zum Teil erheblich besser gewirkt, besonders auf den Körnerertrag. Obwohl danach die günstige Wrkg. des N und der  $P_2O_5$  dieses Düngers angenommen werden kann, so kann ihm in der Beschaffenheit, in der er hier zur Verwendung kam, eine praktische Bedeutung nicht beigemessen werden, da schon bei kurzem Aufbewahren in der in der Praxis üblichen Weise erhebliche N-Verluste eintreten können; der Dünger verlor, in einem Leinensäckchen aufbewahrt, in 4 Wochen 20,9% des ursprünglich vorhandenen N.

3. Versuche über die Düngewirkung von Gemischen von Thomasmehl, bezw. entleimtem Knochenmehl mit Kainit. Die vom Vf. früher gemachte Beobachtung (Landw. Zeit. f. Westf. u. Lippe 1900. 234), daß die Löslichkeit der Thomasmehl- $P_2O_5$  in 2%ig. Citronensäure durch Vermischen mit Kainit und Karnallit erhöht wurde, und daß diese Wrkg. von den Salzen KCl, NaCl,  $MgCl_2$ ,  $K_2SO_4$ ,  $MgSO_4$  in ziemlich gleicher Weise ausgeübt wurde, veranlaßte eine Reihe von Vegetationsverss., aus denen sich deutlich ergab, daß durch das vorherige Mischen des Thomasmehls, bezw. Knochenmehls mit Kainit eine bessere Wrkg. erzielt wurde, als wenn die Düngemittel getrennt gegeben wurden. Es war hierbei

ohne Einfluss, ob die Düngemittel im Herbst oder im Frühjahr angewendet wurden. Die im 2. Jahr beobachtete Nachwrkg. war naturgemäß bei den getrennt gegebenen Düngemitteln etwas günstiger, doch war auch in der Gesamtwrkg. beider Jahre die Wrkg. des Düngergemisches etwas überlegen. Die Thomasmehl- u. Knochenmehl- $P_2O_5$  wird daher durch das vorherige Mischen der Dünger mit Kainit leichter l. u. für die Pflanzen schneller aufnehmbar. Die Versuchsergebnisse bieten außerdem eine Bestätigung der von KELLNER und BÖTTCHER (Dtsch. landw. Presse 27. 665; C. 1901. I. 340) gemachten Beobachtung, dass gleichzeitige Anwendung von  $CaCO_3$ , die Wrkg. der Knochenmehl- $P_2O_5$  erheblich herabdrückt.

4. Versuche mit einem kieselsäurereichereren Thomasmehl. Um zu entscheiden, ob das jetzige  $SiO_2$ -reichere Thomasmehl denselben Düngewert besitzt wie das frühere,  $SiO_2$ -ärmere, wurden Vegetationsverss. auf einem schwach lehmigen Sandboden (Versuchspflanze Weizen, Nachfrucht Gras) ausgeführt. Hierbei zeigte sich eine etwas geringere Wrkg. des mit Sand aufgeschlossenen Thomasmehls, doch ist der Unterschied für die Praxis wenig bedeutungsvoll. Die Verss. werden fortgesetzt.

5. Versuche mit gedämpftem Thomasmehl. Das Zerkleinern der Thomaschlacke wird nach einem durch DRP. 137 345 geschützten Verf. durch Behandlung mit gespanntem Wasserdampf erreicht. Das Prod. läst sich ohne Verstauben auf den gewünschten Feinheitsgrad bringen u. soll billiger sein als das durch Mahlen zerkleinerte. Die vergleichsweise angestellten Gefäße- und Feldverss. haben noch nicht zu völlig abschließenden Ergebnissen geführt; sie geben aber noch keinen Anlass, die  $P_2O_5$  des gedämpften Thomasmehls höher einzuschätzen als die des gemahlenden, ebensowenig jedoch das umgekehrte, so dass die Wrkg. der  $P_2O_5$  in beiden Fabrikaten nach diesen Verss. als gleich anzusehen ist.

6. Versuch mit einem geringhaltigen Thomasmehl. Die  $P_2O_5$ -Wrkg. eines Thomasmehls mit 5,3% Gesamt- $P_2O_5$  war nach dem vorliegenden Vers. nicht wesentlich verschieden von der eines Mehls mit 16,8%  $P_2O_5$ , so dass die  $P_2O_5$  beider Thomasmehle als gleichwertig angesehen werden darf. Die Kosten für die gleiche  $P_2O_5$ -Düngung sind jedoch bei Anwendung niedrig prozentiger Mehle bedeutend höher.

7. Versuche mit Lützeler Fleischguano. Der aus entleimten und entfetteten Fleisch-, Haut- und Knochenabfällen durch Aufschließen mit  $H_2SO_4$  hergestellte Dünger enthält im Mittel 2—3% N und 1—2%  $P_2O_5$ . Die mit diesem Düngemittel angestellten vergleichenden Gefäße- u. Parzellenverss. haben zu folgendem Gesamtergebnis geführt: Die  $P_2O_5$  und der N des Lützeler Guano steht der Wrkg. der Thomasmehl- $P_2O_5$  und des Ammoniak-N nicht viel nach, doch muß der Dünger durch die vermehrten Transport- und Ausstreuungskosten so verteuert werden, dass er den Vergleich mit den hochprozentigen Düngemitteln für gewöhnlich nicht aushalten kann.

8. Versuche mit verschiedenen Kalidüngern. Die vorliegenden, von DIETRICH begonnenen und vom Vf. in abgeänderter und erweiterter Form fortgesetzten Verss., bei denen die Wrkg. verschiedener  $K_2O$ -Dünger, sowie die Wrkg. eines teilweisen Ersatzes des  $K_2O$  durch  $Na_2O$  auf die Menge und die Zus. der Ernte (im 1. Jahr Kartoffeln, im 2. Jahr Sommerweizen als Nachfrucht) studiert wurde, haben zu folgenden hauptsächlichsten Ergebnissen geführt: 1. Die angewandten Kalidünger haben den Knollenertrag erheblich gesteigert. Der zwischen den einzelnen  $K_2O$ -Düngern bestehende Unterschied in dieser Wrkg. ist in den beiden Versuchsreihen nicht immer gleichlautend. Vielleicht ist hierbei die Sorte von Einfluss gewesen. Der Ersatz von KCl durch NaCl hat zuerst eine geringere Steigerung des Ertrages, bei weiterer Vermehrung des NaCl ein Sinken des Knollenertrages bewirkt. — 2. Die  $K_2O$ -Düngung hat auf den Ertrag der Nachfrucht in



der 1. Versuchsreihe garnicht, in der 2. zwar wenig, aber doch deutlich gewirkt. Auch hier hat Ersatz des KCl durch NaCl zuerst den Ertrag etwas gesteigert, bei weiterer Steigerung des NaCl vermindert. — 3. Die  $K_2O$ -Aufnahme aus den einzelnen  $K_2O$ -Düngern war nicht gleich. Auffallend war die geringe  $K_2O$ -Aufnahme aus der Kainitdüngung durch die Kartoffel und die hiernach im folgenden Jahre eintretende stärkere  $K_2O$ -Ausnutzung durch den Weizen. — 4. Das in der Düngung (durch  $NaNO_3$  oder durch NaCl) gegebene Natron wird von der Kartoffel, wie vom Weizen aufgenommen und vermehrt sowohl den  $Na_2O$ -Gehalt des Krautes, bezw. Strohes, wie den der Knollen, bezw. Körner. Bleibt die in der Düngung neben  $Na_2O$  gegebene  $K_2O$ -Menge dieselbe (1. Versuchsreihe), so wird die  $K_2O$ -Aufnahme der Pflanzen dadurch wenig beeinträchtigt, nimmt aber das  $Na_2O$  in der Düngung zu und das  $K_2O$  ab, so sinkt auch die  $K_2O$ -Menge in den geernteten Pflanzen und es steigt gleichzeitig die  $Na_2O$ -Menge in der Ernte. Nimmt bei gleichbleibender  $K_2O$ -Menge in der Düngung das  $Na_2O$  zu oder ab, so ändert sich in derselben Weise auch die Menge des in der Ernte erhaltenen  $Na_2O$ . — 5. Es liegt die Vermutung nahe, daß durch die Beigabe von NaCl oder durch das NaCl gewisser  $K_2O$ -Salze das im Boden vorhandene  $K_2O$  l. u. für die Pflanzen aufnehmbar wird. (Landw. Jahrb. 34. 597—664. 30/8. Marburg. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

Willy Pfeiler, *Zur Kenntnis der Desinfektion infizierten Düngers durch Packung*. Durch Packung von Dünger gelang es unter bestimmten Voraussetzungen, die in letzterem etwa enthaltenen Erreger von Geflügeleholera, Rotlauf, Schweinepest, Schweineseuche und Tuberkulose lediglich durch Wärmewrkg. zu zerstören. Die Voraussetzungen sind: 1. Packung des Düngers in Haufen von etwa 1 cbm Inhalt, — 2. lockere Lagerung des in ihnen enthaltenen Düngers, — 3. ein Verhältnis von Kot zu Stroh wie etwa 2 : 3, — 4. innige Vermischung von Kot und Stroh, — 5. ein bestimmter Feuchtigkeitsgehalt des Düngers. — Diese Bedingungen lassen sich künstlich schaffen, wenn sie durch den zu desinfizierenden Dünger nicht an u. für sich schon erfüllt werden. — Die Abtötung der Erreger des Milzbrandes durch die Wärme gepackten Düngers allein gelingt meist der Regel nach nicht; jedoch liefern die vom Vf. unter Benutzung aller im Mist vorhandenen natürlichen desinfizierenden Kräfte angestellten Verss. über die Vernichtung von Milzbrandsporen, die, in „Misthaufen im Kleinen“ aufbewahrt, einer Temperatur von  $58^\circ$  ausgesetzt wurden, den Beweis, daß die Milzbranderreger im kompostierten Dünger zerstört werden.

Die Abtötung der genannten Keime ist mit Sicherheit in 14 Tagen erfolgt. — Eine gute Kontrolle für die zur Abtötung der Keime im Dünger erforderlichen Wärme besitzt man, neben der sicheren Feststellung durch Messung der Temperaturen mittels eingeführter Thermometer, an dem Grade der Verrottung des Mistes. Falls bei der ersten Packung eine hinreichende Erhitzung nicht eintrat, ist eine zweite Packung vorzunehmen. Durch das Verf. der Kompositierung wird der Dünger nicht wesentlich entwertet; denn die entstehenden Verluste, besonders an N, sind gering. Im Hinblick auf die Billigkeit und Einfachheit des Verf. und die Erhaltung des übrigen wertvollen Materials für die Landwirtschaft sind die Verluste nicht in Anschlag zu bringen. (Arbb. a. d. Hyg. Inst. Kgl. Tierärztl. Hochschule. Berlin. Nr. IV. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

## Mineralogische und geologische Chemie.

L. Mrazec, *Über ein Schwefelvorkommen bei Verbiläu und allgemeine Betrachtungen über die Genesis der Solfataren der subkarpathischen Hügelregion*. In der sub-

karpathischen Salzformation findet sich Schwefel als Imprägnation in harten Tertiärmergeln sehr verbreitet; sein V. ist immer an das von Gips und bituminösen Gesteinen gebunden. Die Annahme, daß er seine B. vulkanischer Tätigkeit verdankt, ist hinfällig, da sich am Außenrand des Karpathenbogens keine vulkanischen Erscheinungen während der Tertiärzeit nachweisen lassen. Wahrscheinlich ist der Schwefel durch Reduktion des Gipses bei Ggw. von Hydrocarbiden und W. entstanden. (Bull. Soc. des Sciences de Bucarest 14. 327—40. Mai-Aug.) BLOCH.

**P. Vageler**, *Die Entstehung und Vegetationsverhältnisse der Moore*. Moore sind nach WEBER in der Regel quartäre, meistens alluviale BB. der Erdoberfläche, die unter Mitwrkg. von Pflanzen entstanden sind, und die stets oben eine Massenanhäufung von C-reichen Zersetzungsprodd. der fast reinen Pflanzensubstanz (zumal der Zellulose) aufweisen. — Nährstoffreichtum des W., mag es stagnieren oder langsam fließen, spez. Reichtum an CaO-Salzen ist für die Entstehung des Niedermoores die Hauptbedingung. Vf. legt im einzelnen die Entw. der Moore dar und zählt die Vegetationen auf, die zur B. des Niedermoores und Hochmoores herangezogen werden. Das Sphagnum ist die Charakterpflanze des letzteren, der sich noch eine ganze Anzahl von Gewächsen anzupassen gewußt hat. Die B. des Hochmoores unterliegt zahllosen Variationen, je nachdem an den einzelnen Orten die Hauptbedingungen: reichliches, nährstoffarmes W., erfüllt ist. Vf. streift am Schluß die geographische Verteilung der Mooregebiete. (Pharm. Zeitung 50. 661 bis 663. 9/8. München.) PROSKAUER.

**W. Spring**, *Über den Ursprung der grünen Färbungen der natürlichen Wässer und über die Unverträglichkeit von Kalk-, Ferri- und Humusverbindungen darinnen*. Nach Freiherr v. AUFSSESS (Die Farbe der Seen. Inaug.-Diss. München 1903) hat die Brechung des Lichtes keinen Einfluß auf die Änderung der blauen Farbe des W., hauptsächlich auch deswegen, weil man grünes W. durch Auflösen von Kalkverbb., gelbes oder braunes W. durch Lösen von Humussubstanzen in reinem W. erzielen kann. Die dahingehenden Verss. des Vfs., die unten teilweise im einzelnen geschildert sind, führten jedoch zu folgenden Resultaten: die Kalkverbb. natürlichen W. haben keine Eigenfarbe und sind nicht Ursache der vielbeobachteten grünen Färbung in bei Durchsicht sogar klar erscheinenden Kalkwässern; Die grüne, nach Eliminierung der im W. enthaltenen Farbstoffe verbleibende Färbung ist die Folge der Brechung des Lichtes durch unsichtbare Partikelchen, die das W. noch einschließt, und deren Vorhandensein durch einen intensiven Lichtstrahl dargetan werden kann. — Die Kalkverbb. wirken stark färend auf die im W. enthaltenen Ferriverbb. und mit diesen auf die Humussubstanzen, welche letztere die natürliche Farbe des W. stark verändern. Kalksalze beschützen daher die blaue Farbe des W. Bei den nichtblauen, kalkhaltigen, natürlichen W. ergibt sich ein Gleichgewichtszustand zwischen der reinigenden Wirkung ihrer Kalkverbb. und dem beständigen Zuströmen der Humus- und Ferriverbb., welche für sich die blaue Farbe des W. unter ihrer braunen Färbung verschwinden lassen. Die blaue, mehr oder weniger grünliche Farbe der reinsten Wässer gibt Auskunft über den Punkt, wo das Gleichgewicht zwischen den Antagonisten festgelegt ist.

Rein blaues W. (6 m Schichtdicke) wird durch Auflösen von Kalk aus isländischem Doppelspat grün; beim Einleiten von  $\text{CO}_2$  bildet sich eine klare, etwas weniger grüne Lsg. von saurem Calciumcarbonat; auch Gips färbt solches W. grün. Beim Durchgang von Strahlen elektrischen Lichtes erscheinen diese Lsgg., besonders die  $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$ -haltige, optisch trübe, sie wurden vorsichtig zur Trockene eingedampft, der Rückstand enthielt zum Teil organische Substanz, zum Teil  $\text{SiO}_2$  oder Silikate (aus dem Glas des Gefäßes), welche daher im kolloidalen Zustand in



der Lsg. enthalten waren. Nach dem Filtrieren der anderen Ca-haltigen Lsgg. durch Tierkohle zeigten diese die gleiche blaue Farbe wie reines W.

Beim Betrachten durch ein Rohr von 6 m Länge erscheint reines Wasser mit  $\frac{1}{1\,000\,000}$  Teil *Ferrihydroxyd* braun, mit  $\frac{1}{2\,000\,000}$  grün, mit  $\frac{1}{5\,000\,000}$  unverändert blau. Bei Humussubstanzen wird die blaue Farbe schon durch mehr als  $\frac{1}{10\,000\,000}$  Teil verändert. Ferrisalze färben bräunlich; sie werden durch Humussubstanzen, besonders im Licht, manchmal zum Teil zu *Ferroverb.* reduziert, deren Farbe nicht in Betracht kommt, und welche mit den Humussubstanzen unl., ausfallende Verb. eingehen. — Wird zu einem Liter klarer Lsg. mit  $\frac{1}{3\,000\,000}$  Teil kolloidalem  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (Auflösen von  $\text{FeCl}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ) ein gleiches Volumen saure Calciumcarbonat- oder  $\text{CaSO}_4$ -Lsg. gefügt, so beginnt nach wenigen Augenblicken ein Ausflocken, tags darauf liegt am Gefäßboden ein brauner, ockerfarbiger Schmutz, das W. ist vollkommen klar, erscheint grün und hinterläßt einen Rückstand von  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{CaSO}_4$  ohne Spur Eisen; der Bodensatz enthält 85–90%  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{CaSO}_4$ . Auch mit unl.  $\text{CaCO}_3$  beginnt die Ausflockung der Ferriverbb. sofort; ähnlich wirken l. Salze; beim *Natriumchlorid* (Meerwasser) bleibt eine Spur Fe in Lsg. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 20. 101–10; Bull. de l'Acad. royale de Belg. 1905. 300 bis 310. 15/8. [20/6.] Lüttich. Inst. f. allgem. Chem.) BLOCH.

J. J. Van Laar, *Etwas über die Gefrierpunkterniedrigung des Seewassers in Verbindung mit dem Chlorgehalt*. Angeregt durch eine Mitteilung M. C. DEKHUYZENS (Nieuwe Rotterdamsche Courant vom 1. August), wonach der Gefrierpunkt des Zunderseewassers  $-0,592^\circ$  ist, wenn es 59,2 mg Chlor in 10 ccm enthält, hat Vf. nach der VAN'T HOFF'schen Formel  $\Delta t = 1,863 i c$  die Gefrierpunkterniedrigung für 1 mg  $\text{Cl}_2$  in 1 ccm Seewasser berechnet und unter der Annahme eines Dissoziationsgrades, entsprechend einer 0,1-n. Lsg.,  $\Delta t = 0,0099$ , entsprechend einer 0,3-n. Lsg.,  $\Delta t = 0,0097$  gefunden und festgestellt, daß Abweichungen von dieser Größe vornehmlich durch Veränderungen in der Menge der nichtchlorhaltigen Salze hervorgebracht werden. (Chemisch Weekblad 2. 533–38. 19/8. [1/8.]) LEIMBACH.

Eyvind Böttker, *Über salpetrige Säure im Meerwasser*. (Auf Veranlassung von Prof. TORUP.) Die Menge von  $\text{HNO}_2$  im Meerwasser ist so gering, daß sie erst nach dem Einengen mit Jodzinkstärke nachgewiesen werden kann. Zu ihrer Best. wurde das ursprüngliche Volumen des W. (aus 25 m Tiefe) auf  $\frac{1}{4}$  gebracht, 50 ccm davon mit 1 ccm Jodzinkstärkelsg. und mit 1,5 ccm verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt; in gleicher Weise wurden 50 ccm  $\text{NaCl}$ -haltiges W. behandelt und so lange eine Lsg. von  $\text{NaNO}_2$  (1 ccm = 0,01 mg  $\text{N}_2\text{O}_3$ ) zugetropft, bis die gleichen blauen Farbentöne erreicht waren. (Reines W. gibt eine andere Nuance als das  $\text{NaCl}$ -haltige Meerwasser.) Es wurden etwa ähnliche Mengen  $\text{N}_2\text{O}_3$  wie im Regenwasser (letzteres enthält 0,000066 g salpetrige S. im Liter) gefunden, jedenfalls nur so wenig, daß die  $\text{HNO}_2$  bei der *Stickstoffresorption der Meerpflanzen* kaum eine Rolle spielen kann. (Chem.-Ztg. 29. 956. 13/9. Dröbak. Biolog. Station.) BLOCH.

## Analytische Chemie.

Th. Immenkötter, *Über das Junkerssche Kalorimeter*. (Vgl. Dissertation des Vfs. „Über Heizwertbestimmungen mit besonderer Berücksichtigung gasförmiger und flüssiger Brennstoffe“, R. OLDENBOURG, München-Berlin). Vf. hat zunächst die Eigenschaften u. Fehlerquellen des von JUNKERS angegebenen Kalorimeters (J. f. Gasbel. 36. 81) geprüft auf: a) Vollkommene Verbrennung. b) Unterss. über die vollständige Aufnahme der entwickelten Wärme-

menge durch das Kalorimeterwasser. c) Messung der vom Kalorimeter aufgenommenen Wärmemenge. d) Messung der Brennstoffmenge und e) Störungen. Dabei ergaben sich nur ganz geringe prozentuale Fehler im App., die für gewerbliche Zwecke fast immer, bei technisch-wissenschaftlichen Unterss. in den meisten Fällen unberücksichtigt bleiben können. Da das JUNKERSsche Kalorimeter leicht zu handhaben ist, ein Vers. mit demselben, ohne die Zeit bis zur Erreichung des Beharrungszustandes, je nach der gewünschten Genauigkeit in 2—20 Minuten beendet ist, so empfiehlt Vf. dasselbe als den zweckmäßigsten der bisher vorhandenen App. zur technischen Heizwertbest. gasförmiger und flüssiger Brennstoffe. Aber auch für rein wissenschaftliche Verss. eignet sich das JUNKERSsche Kalorimeter. Denn bei Heizwertbestst. mit elektrolytisch hergestelltem H mit 99,00% H u. 1% O auf drei verschiedene Weise in je 2 Verss. unter Verbrennung des H a) mit Luft in einem ARGANDSchen Brenner (Abgase analysiert), b) mit O in einem Knallgasbrenner bei Verhinderung der Luftzufuhr und c) mit Luft in einem ARGANDSchen Brenner unter Absaugung und Messung der Abgase mittels eines Gasometers (Abgase analysiert), ergab sich als Mittel der 6 Verss. der Heizwert von 1 kg H von 0° zu 34241 Kal., spez. Wärme des W. = 1 bei 17,5°. Dieser Wert ist um nur 23,5 Kal., d. h. um 0,069% größer als der auf dieselben Grundlagen bezogene THOMSENSche Heizwert. Die in dem Kalorimeter begründeten Fehlerquellen kann man daher vernachlässigen; der größte Fehler betrug nur 0,45% und war durch die außerordentlich niedrige Luftfeuchtigkeit im Laboratorium verursacht; die gefundenen Werte schwankten zwischen 34067—34290. — Auch heizarme Gase bis zu 670 Kal. lassen sich im JUNKERSschen Kalorimeter durch Anwendung von reinem Sauerstoff mittels Knallgasbrenners bestimmen. Diese Grenze wird zurzeit hinreichend sein; denn die bis jetzt verwendeten schwächsten Gase, nämlich die *Gichtgase* der *Hochöfen*, haben einen durchschnittlichen Heizwert von 800—1100 Kal. pro cbm. — Schliesslich hat Vf. das Kalorimeter auch zur Anwendung für flüssige Brennstoffe, besonders schwerere Öle, geeignet gemacht. Bei der Verbrennung dieser Öle ist bekanntlich darauf zu achten, daß der Brenner zu jeder Zeit das gleiche Gewicht zur Flamme bringt, damit nicht etwa zuerst die flüchtigeren Teile u. dann die schwereren Rückstände verbrennen. Nach diesen Gesichtspunkten hat Vf. einen besonderen Brenner (mit Druckerzeugung durch Luftpumpe) konstruiert und für verschiedene Brennstoffe (*Gasolin*, *Benz.*, *Petroleum* etc.) den Düsenquerschnitt und die Druckhöhe bestimmt, die zur günstigsten Verbrennung erforderlich sind. Mit nur einer Düsengröße ließen sich fast alle Brennstoffe vom Kp. 30°, bezw. D. 0,66 bis zu Kp. 413°, bezw. D. 0,904 in dem Brenner verbrennen. Für *Spiritus*, einen Brennstoff mit geringerem Heizwert, ist ein Brenner mit größerem Düsenquerschnitt erforderlich. Mit Hilfe derartiger Verbrennungsvorrichtungen, bezüglich deren auf das Original verwiesen sei, ist die Heizwertbest. fast aller flüssigen Brennstoffe, selbst der schwersten, in dem JUNKERSschen Kalorimeter ermöglicht. (J. f. Gasbel. 48. 736—43. 19/8. 761—66. 26/8. u. 780—83. 2/9. Aachen.)

ROTH-Breslau.

R. Bianchini und E. Cler, *Vorschlag eines neuen Apparates zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Baumaterialien*. Die Kenntnis der D. von Baumaterialien ist nicht nur vom bautechnischen, sondern auch hygienischen Standpunkte aus wichtig. In einem besonders für diesen Zweck konstruierten Gefäße befindet sich eine bestimmte Menge Hg, das mit zwei mit dem Gefäße verbundenen Büretten kommuniziert. Das zu untersuchende Baumaterial wird in das Gefäße eingeführt u. mittels eines eigens dazu verfertigten Deckelchen unter Hg gehalten. Man läßt aus der einen Bürette so lange Hg ausfließen, bis ein Schwimmer den ursprünglichen Stand des Hg anzeigt. Aus dem Unterschied der Hg-Niveaus läßt sich das „schein-



bare“ Vol. des zu untersuchenden Stückes ersehen. Die mit dieser Methode erhaltenen Volumina wiesen eine relative Proportion zu dem absol. Gewicht der Versuchsstücke auf, und dieses Resultat wurde deutlicher als mit dem Pyknometer erreicht. War in der Zahl des absol. Gewichtes eine gewisse Grenze überschritten (ca. 4 g), so blieb mit dem darauffolgenden Anwachsen desselben das vom Hg gegebene scheinbare Vol. immer unter den vom Pyknometer gegebenen. Der Unterschied zwischen den mit dem Hg-Verf. erhaltenen DD. ist bei einer bestimmten Grenze des absol. Gewichtes beginnend (2 g) niemals höher als 0,02 cem gewesen, während unter den vom Pyknometer gelieferten Werten der Unterschied bis zu 0,1 cem anstieg; die Differenz wurde beim Pyknometer noch viel bedeutender, wenn die Stücke sehr klein waren. Der vorgeschlagene App. arbeitet bis auf 0,1 cem absolute Genauigkeit, bis auf 0,01 cem relativer Genauigkeit, wobei jedoch nie 0,02 cem übersteigende Fehler vorkommen; seine Handhabung ist einfach und zeiter sparend. Das Material läßt sich ohne Vorbehandlung messen. (Arch. f. Hyg. 53. 145—57. Hyg. Inst. d. Univ. Turin.)

PROSKAUER.

**J. Mc Farlane u. J. Mears, Bestimmung von Öl im Wasser von Kondensatormaschinen.** Man fügt zu 2 l (bei einem Gehalt bis 0,4 grain Öl pro Gallone) oder 1 l (bei über 0,4 grain Öl pro Gallone) 5 cem einer durch Lösen von 10 g Eisen in 200 cem HCl, Oxydieren mit HNO<sub>3</sub> und Auffüllen auf 1 l hergestellte Eisenlsg., erhitzt bis nahe zum Sieden, fügt überschüssiges NH<sub>3</sub> zu und kocht 2 Minuten. Den Nd., der sämtliches Öl enthält, filtriert man nach kurzem Stehen durch ein mit Ä. gewaschenes Filter ab, wäscht 3—4mal mit h. W., trocknet bei 100° und extrahiert im SOXHLETSchen App. (Chem. News 92. 108. 8/9.)

BLOCH.

**W. Pavlow, Krcosot als wasserentziehendes Mittel bei der Einbettung in Paraffin.** Die in irgend einer Fl. fixierten u., wenn nötig, mit W. gewaschenen Objekte werden, ohne vorhergehende Entwässerung, zunächst in Creosotum fagi auf 4—24 Stdn. (je nach der Größe des Objekts), ferner auf 2—3 Stdn. in reines Krcosot gebracht, dann auf Filterpapier zur Entfernung des überschüssigen Krcosots gelegt, auf eine Stunde in Xylol oder Toluol übertragen u. schliesslich wie gewöhnlich im Paraffin eingebettet. Man kann auch aus dem reinen Krcosot direkt ins Paraffin übertragen. Die auf solche Weise eingebetteten Objekte werden gut vom Mikrotom geschnitten, färben sich gut und stehen den mit vorangehender Entwässerung eingebetteten Objekten nicht nach. (Z. f. wiss. Mikrosk. 22. 186—87. 5/9. [4/6.] Charkow.)

ROTH-Breslau.

**Pietro Fiorentini und M. Signer, Über eine Methode zur dauernden Färbung und Konservierung von Harnsediment.** Von den vorgeschlagenen Methoden zur Färbung von Harnsedimenten ist am meisten das *Triacidgemisch* von EHRLICH zu empfehlen. Das Zellenprotoplasma und die roten Kügelchen nehmen damit eine orangerote Färbung an, während die weissen Kügelchen sich in ihrem Protoplasma rot, die Kerne grün und ebenso auch die Mikroorganismen färben. Die Spermatozoen nehmen am Kopfteil eine schöne Grünfärbung an. Weit wichtiger als die Färbung ist die Konservierung des Harnsediments, da dieses beim Trocknen an der Luft, beim gelinden Erwärmen, beim Behandeln mit A. etc. leicht Veränderungen erleidet. Man vermeidet dies durch Behandlung mit ganz schwach saurem Glycerin. Vff. färben zunächst das durch Centrifugieren oder Absetzenlassen gesammelte Harnsediment rasch mit dem Triacidgemisch, versetzen mit schwach saurem Glycerin und befestigen dann einen Tropfen des Sediments auf dem Objektträger, bedeckt mit Judenpech. Man erhält so monatelang haltbare, gut gefärbte, licht- und luftbeständige Präparate. (Z. f. wiss. Mikrosk. 22. 187—89. 5/9. [15/6.] Messina. Inst. mediz. Univ.-Klinik.)

ROTH-Breslau.



**G. Lunge**, *Über die Gehaltsbestimmung von konz. Salpetersäure durch das spezifische Gewicht*. Vf. wendet sich gegen die Annahme von WİNTELER S. 512, Vf. hätte bei seiner mit REY ausgearbeiteten Tabelle einen  $N_2O_5$ -Gehalt nicht genügend beachtet. Wie die s. Z. eingehend mitgeteilte Herstellungsweise der verwendeten S. beweist, ist gerade hierauf besonders geachtet worden. Die Tabelle von LUNGE u. REY stimmt mit derjenigen von VELEY u. MANLEY (J. Soc. Chem. Ind. 22. 1227; C. 1904. I. 145) u. der von FERGUSON ausgearbeiteten Tabelle recht gut überein, während die Tabelle von WİNTELER, ähnlich wie die alte Tabelle von KOLBE krasse Abweichungen zeigt. Leider hat WİNTELER keinerlei Angaben gemacht, wie er sein Ausgangsmaterial hergestellt, u. welche Methoden er zu dessen Untersuchung angewendet hat, ob seine bei  $15^\circ$  ausgeführten Bestat. sich auf W. von  $15^\circ$  oder  $4^\circ$  beziehen, ob er die Korrektur für Wägung im Vakuum vorgenommen hat usw. Es ist also gar nicht möglich, seine Zahlen direkt mit denen anderer Autoren zu vergleichen, oder seine Methoden zu kritisieren. (Chem.-Ztg. 29. 933—34, 6/9.) Wox.

**B. Bensemam**, *Beitrag zur Analyse des Salpeters*. Vf. hat den von ihm S. 272 gegebenen Gang der Salpeteranalyse an 5 selbst hergestellten Mischungen von  $NaCl$ ,  $KClO_3$ ,  $KClO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $KNO_3$  u.  $NaNO_3$  erprobt u. teilt seine analytischen Daten mit, die recht annehmbare Übereinstimmung zeigen. (Z. f. angew. Ch. 18. 1225. 4/8. [22/5.] Berlin.) Wox.

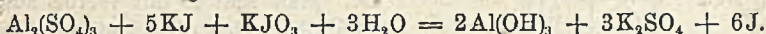
**X., Laboratoriumsmittellung**. Vf. hat in den Prodd. mehrerer Fabriken bis zu 120 mg Bor in Kochsalz per kg, als Borax berechnet, gefunden u. gibt nachstehend Methoden für qualitative und quantitative Unters. an: Qualitativ: 50 g Salz und 1 ccm HCl erwärmt man in einem 300 ccm-Erlenmeyerkolben auf dem Wasserbade, kühlt nach 10 Minuten ab, fügt 25 ccm Ä.-A. (2:1) zu und erwärmt mit Steigrohr im Wasserbade. Nach 5—10 Minuten kühlt man ab u. filtriert, mischt das Filtrat in einer Porzellanschale mit 100 mg Oxalsäure, 2 ccm W. u. 1 ccm Curcumatinktur und dampft ein. Die an den Wänden sich bildende kirschrote Farbe wird bei Ggw. von Bor mit  $NH_3$  blauschwarz. — Quantitativ: 30 g Salz werden mit 2 ccm HCl vermengt und erwärmt, 75 ccm W. zugefügt u. mit NaOH u. Phenolphthalein als Indikator neutralisiert. Nach Zusatz von 50 ccm Glycerin wird die freigemachte  $H_3BO_3$  mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH titriert, von der 1 ccm = 9,56 mg  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ . (Chemisch Weekblad 2. 567. 2/9.) LEIMBACH.

**Hans Rubricius**, *Siliciumbestimmung in diversen Stahlorten*. 5 g Stahlspäne werden in 40 ccm 50—60° w. verd.  $H_2SO_4$  (1:2) in einem Becherglas von 300 bis 400 ccm Inhalt gel.; nach Aufhören der stürmischsten Gasentw. und des Steigens der Fl. werden die Becherwände mit ganz wenig W. abgespült, mit dem Bunsenbrenner auf dem Drahtnetz erhitzt und etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde gekocht. Der gut abgekühlte  $H_2SO_4$ -haltige Salzlückstand wird mit etwa 100 ccm W. verd., mit einigen ccm HCl versetzt, behufs Lsg. etwa ungel. Stahlspäne kurz aufgekocht, auf etwa 200 ccm verd., darauf filtriert, die rückständige C-haltige  $SiO_2$  mit h. W., dann mit h. verd. HCl und zuletzt neuerdings mit h. W. gut und wiederholt gewaschen, dann das Filter mit dem Nd. im Pt-Tiegel in üblicher Weise eingäschert und die rückständige reine  $SiO_2$  gewogen. Diese Methode gibt sehr verlässliche Resultate. Bei Cr- und Ni-haltigen, sowie bei groben Stahlspänen behandelt man 5 g derselben mit 50 ccm h.  $H_2SO_4$  (1:2), spült nach beendeter heftigster Rk. die Wände des Becherglases mit wenig W. ab, kocht am freien Feuer, nimmt, wenn sich die Späne nicht mehr lösen, vom Feuer, verd. neuerdings mit W. so weit, daß der ausgeschiedene Salzbrei nicht ganz gel. ist, und kocht abermals ein. Auf diese Weise gelingt es, nach zwei- bis dreimaligem Verdünnen mit W. auf etwa 60 ccm Fl



und Einkochen selbst die dichtesten und gröbsten Stahlspäne in Lsg. zu bringen. Noch rascher gelingt die Lsg., wenn man die Stahlspäne nach dem Versetzen mit  $H_2SO_4$  und kurzem Kochen nach dem Abkühlen mit 5–6 ccm  $HNO_3$  behandelt und dann allmählich einkocht. Wenn noch keine vollständige Lsg. eingetreten ist, setzt man nach kurzem Einkochen und Abkühlenlassen wieder einige ccm  $HNO_3$  hinzu, bis alles gel. ist, und kocht bis zur Trockne am freien Feuer ein. Nach diesen verschiedenen Abänderungsverf. gelingt in einfacher, schneller Weise die Si-Best. (Stahl u. Eisen 25. 1012–13. 1/9. [29/6.] Resicza.) ROTH-Breslau.

S. E. Moody, *Jodometrische Bestimmung von Aluminium in Aluminiumchlorid und Aluminiumsulfat*. Nach STOCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 548; C. 1900. I. 690) läßt sich auf der Einw. von Kaliumjodidjodatgemisch auf Al-Salze eine gravimetrische Best. des Al gründen.



Die Al-Best. ergibt nach dem Glühen des Nd. wohl richtige Resultate, die Gleichung trifft jedoch nicht zu, nur  $\frac{2}{3}$  des auf Al berechneten J entstehen als solches.  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  in gleicher Weise behandelt, gibt nur etwa  $\frac{1}{3}$  der auf das angewandte  $AlCl_3$  berechneten Menge  $AgCl$ ; wahrscheinlich wird bei Zusatz von  $3KJ + KJO_3$  ein Oxychlorid gebildet. Wird mit  $Na_2S_2O_3$  das J in Lsg. gebracht und stehen gelassen, so tritt allmählich, unter Jodfärbung der Fl., Hydrolyse ein, die durch Erhitzen mit überschüssiger  $Na_2S_2O_3$  beschleunigt werden kann. Die Rk. erscheint aber vollständig, wenn man das Gemisch der Al-Verb. [ $AlCl_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ , Kalialaun] mit  $KJ$  u.  $KJO_3$  in einer VOITSCHEN Flasche erhitzt, Dampf oder besser  $H$  durchleitet und das übergegangene J mit  $Na_2S_2O_3$  titriert. Mit Ammoniumalaun wurden zu hohe Resultate erhalten, da Ammoniumsulfat im Verlauf von 3 Stdn. hydrolysiert wird, und die freie  $H_2SO_4$  J frei macht. Verss. in einer Druckflasche lieferten zu niedrige Resultate.

Eine gute, rasche und einfache Methode zur Best. von Al in  $AlCl_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$  und Alaun ist folgende: Man mißt 25 ccm einer etwa  $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. des zu analysierenden neutralen Al-Salzes in einer VOITSCHEN Flasche ab, fügt eine Mischung von 10 ccm einer Lsg. von neutralem  $KJO_3$  (30 g zu 1 l) und 1,0 g  $KJ$  zu, schickt einen  $H$ -Strom durch die Fl., erhitzt 15–25 Minuten, oder bis die Lsg. nahezu farblos ist, sammelt das befreite J in einer DRECHELSCHEN Flasche, die halbvoll  $W.$  ist, in welchem 3 g  $KJ$  gel. sind, titriert darin u. in der VOITSCHEN Flasche das J mit  $Na_2S_2O_3$  u. berechnet das  $Al_2O_3$ , 1 Mol. entsprechend 6 Atomen freigemachten Jods. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 20. 181–84; Z. f. anorg. Ch. 46. 423–27. Septbr. Yale Univ. Kent Chem. Lab.) BLOCH.

W. B. Giles, *Thorerde. Bestimmung und Trennung derselben von den Oxyden der Yttrium-Ceriumgruppe*. Fortsetzung von S. 515. Vf. beschreibt im einzelnen nun die Verss., die er unternahm, um ein Urteil über die Grenzen der Abscheidung des Th durch  $PbCO_3$  zu gewinnen. Er fand, daß man in einer Lsg., welche in 100 ccm von 0,3–0,47 Thoriumoxyd u. ca. 0,4–0,77 Ceriterden enthält, durch eine Behandlung mit  $PbCO_3$  eine sehr weitgehende Trennung erreichen kann. An dem geglühten Thoroxyd beobachtete Vf. verschiedene Färbungen, die nach dem Fällungsreagens wechselten. Nach Fällung mit  $NH_3$  war es weiß, mit grauem Schein, mit  $PbCO_3$  ganz weiß; waren gleichzeitig Cerite vorhanden, so erschien es ganz hellbraun. Wenn die Abscheidung mit  $NH_3$  und  $H_2C_2O_4$  geschah, dann war es immer heller als mit  $NH_3$  allein. Von Einfluß auf die Farbe ist die Art des Erhitzens. Es fiel jedesmal heller aus, wenn das Filter, auf dem der Nd. gesammelt wurde, für sich verbrannt wurde. Vf. hat seine Methode auf mehrere Mineralien angewandt, unter anderen auch auf Thorianit, und folgende Zus. gefunden: Glüh-



verlust 1,92%, SiO<sub>2</sub> 0,70%, PbO 3,21%, ThO<sub>2</sub> 73,94%, ZrO<sub>2</sub> 0,06%, Oxyde der Cergruppe 2,74%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,22%, TiO<sub>2</sub> Spuren, Ur<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14,18%. (Chem. News 92. 30—31. 21/7.)

MEUSSER.

**F. Barmwater**, *Physikalische Bestimmung von metallischem Eisen in Ferrum reductum*. Zur Best. der von Fe reductum bei Behandlung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entwickelten Wasserstoffmenge benutzt Vf. den App. Fig. 44. C ist ein Kolben von 400 cem Inhalt. Durch A wird Wasserstoff durch-

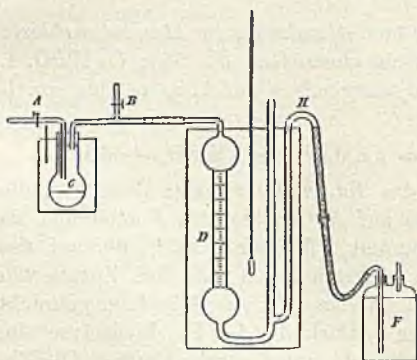


Fig. 44.

geleitet, der durch B entweichen kann. Das Messrohr D faßt etwa 500 cem. F ist eine Wasserflasche, die durch einen Schlauch mit dem Heberrohr H verbunden ist. Man füllt D mit W. bis zum Nullpunkt, der sich dicht über der oberen Erweiterung befindet. In C kommt 20%ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Man läßt 1 g Fe red., in einem schmalen, abgesprengten Probierglase gewogen, nachdem der Stöpsel ein wenig gehoben wurde, in den Kolben hineinfallen, schließt den Stöpsel u. die Hähne schnell, nimmt den Kolben aus dem Wasserbade und erwärmt ihn allmählich bis zum Kochen u. kühlt dann wieder ab. C wird

schließlich in ein Wasserbad gebracht, dessen Temperatur so lange reguliert wird, bis sie der anfänglichen gleich geworden ist. Man gleicht den Druck aus. Sei das Vol. *v*, die Temperatur *t*, der Barometerstand *B* und der Druck der gesättigten Wasserdämpfe *e*, dann ist das reduzierte Vol.:

$$R = \frac{v}{1 + 0,00367 t} \cdot \frac{B - e}{760}.$$

Setzt man das Vol. eines Grammmoleküls Wasserstoff — 22 388 cem — gleich *r*, und die abgewogene Substanz gleich *m* g, dann bekommt man als Resultat:

$$\frac{100 \cdot 56 \cdot \frac{R}{r}}{m} \% \text{ Fe.}$$

Der App. ist in gleicher Weise für Unterss. von Zinkstaub verwendbar. (Z. f. anal. Ch. 44. 541—43. Kopenhagen. Pharm. Hochschule.) Woy.

**Gregory Paul Baxter und Harry Louis Frevert**, *Die Titration von Ferroeisen mit Permanganat bei Gegenwart von Salzsäure*. Die Unterss. der Vff. führten zu folgenden Resultaten: Auch bei den höchsten Temperaturen kann Ferroeisen durch Titration mit KMnO<sub>4</sub> bei Ggw. von HCl nicht genau bestimmt werden, ohne das Manganosalze zugesetzt werden. — Die bei 80—90° erhaltenen Resultate sind um ca. 0,3% zu hoch, so das bei diesen Temperaturen ausgeführte Titrations ziemlich genau sind, wenn eine negative Korrektur von 0,3% angewendet wird, vorausgesetzt, das die Konzentration der HCl nicht zu hoch ist. — Ausgenommen bei Temperaturen in der Nähe von 95° genügen 0,5 g MnCl<sub>2</sub> nicht, um den Fehler vollkommen zu eliminieren, dagegen werden bei Anwendung von 1 g dieses Salzes bei allen Temperaturen genaue Resultate erhalten. Andererseits genügen 0,5 g MnSO<sub>4</sub>. — Die früher ausgesprochene Hypothese (vgl. BAXTER u. ZANETTI, Amer. Chem. J. 33. 500; C. 1905. I. 1741), das der Fehler bei der Titration von Oxal-



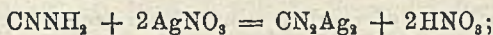
säure und Ferroeisen mit  $\text{KMnO}_4$  bei Ggw. von  $\text{HCl}$  durch B. und Verflüchtigung von  $\text{HClO}$  veranlaßt wird, findet in den vorliegenden Unterss. weitere Bestätigung. (Amer. Chem. J. 34. 109—17. Aug. [26/4.] Cambridge, Mass. Chem. Lab. of HARVARD College.)

ALEXANDER.

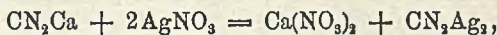
R. Duchemin und J. Dourlen, *Die Ermittlung der Ester in Alkoholen*. Die üblichen Methoden zur Best. der Ester in Alkoholen (LINDEY, BARBET u. JANDRIER, GIRARD u. CUNIASSE) bestehen sämtlich in einem kürzeren oder längeren Kochen des A. am Rückfluskkühler bei Ggw. eines Alkalis oder Erdalkalis, liefern aber oft wenig übereinstimmende Resultate. Der Grund hierfür liegt in der beim Kochen des A. eintretenden Oxydation zu Essigsäure (vgl. S. 113 u. 750). Bei diesbezüglichen Verss. stellten Vff. fest: a. Je länger man A. bei Ggw. von Alkali kochen läßt, um so mehr S. entsteht. b. Bei rascherem Kochen oxydiert sich der A. weniger als bei langsamem, offenbar weil dabei der Zutritt der Luft vermindert wird. c. Die Ggw. von Aldehyden in einem A. begünstigt die Säurebildung. d. Von Einfluß sind anscheinend auch die grössere oder geringere Rauigkeit der Gefäßoberfläche, die Formen und Dimensionen der Kühler. Jedenfalls sind alle diese Fehlerquellen auf die Einw. des Luftsauerstoffs auf den A. zurückzuführen. — Vff. empfehlen daher, die Verseifung der Ester im Vakuum vorzunehmen und folgendermaßen zu verfahren. Man neutralisiert die in 100 ccm A. vorhandene freie S. bei Ggw. von Phenolphthaleïn, fügt zum A. 80 ccm einer Lsg., enthaltend 1 g  $\text{NaOH}$  im l, evakuiert das Gefäß mit einer guten Hg-Pumpe, erhitzt 1 Stunde im sd. Wasserbade mit konstantem Niveau, so daß die Gefäße im sd. W. hängen und dieses in gleichem Niveau mit der alkoh. Fl. sich befindet, fügt 80 ccm einer  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. hinzu, die genau der  $\text{NaOH}$  entspricht, und setzt dann Alkalilsg. bis zur ursprünglichen Rotfärbung zu. Man berechnet die Ester als Äthylacetat. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Suer. et Dist. 23. 109—13. Juli-August; Vortrag auf dem Kongress von Lüttich.)

ROTH-Breslau.

R. Perotti, *Ermittlung des Cyanamids und Anwendungen der Methode*. (Vgl. Staz. sperim. agrar. ital. 37. 787; C. 1905. I. 117.) Cyanamid reagiert mit Silbernitrat bei Ggw. von  $\text{NH}_3$  nach dem Schema:



danach würde 1 ccm einer  $\frac{1}{100}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. = 0,00021 g Cyanamid entsprechen. Zur Best. selbst verfährt man wie bei der VOLHARDSchen Methode. Im ERLENMEYER läßt man zu einer bestimmten Zahl der sauren oder neutralen  $\text{AgNO}_3$ -Lsg., nachdem man mit  $\text{NH}_3$  deutlich, nicht zu stark, alkal. gemacht, die Cyanamidlsg. unter Schütteln und gelindem Erwärmen zutropfen, filtriert nach eingetretener Klärung, wäscht mit schwach ammoniakal. W. und titriert dann das mit 3 bis 4 Tropfen Eisenalaun und  $\text{HNO}_3$  versetzte Filtrat mit  $\frac{1}{100}$ -n. Rhodanammium. Die vom Vff. mitgeteilten Beleganalysen (10) weisen Differenzen von —0,47 bis +0,19 auf. Nach dieser Methode läßt sich auch in käuflichem *Kalkstickstoff* sein Gehalt an Calciumcyanamid bestimmen, entsprechend der Gleichung:



indem man ebenfalls die mit  $\text{NH}_3$  alkal. gemachte wss. Lsg. des Düngers, erhalten bei 12-stdg. Einw. in der Kälte, titriert. 1 ccm  $\frac{1}{100}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. = 0,0004 g Calciumcyanamid. (Gaz. chim. ital. 35. II. 228—32. 2/9. 1905. [11/12. 1904.] Rom.)

ROTH-Breslau.

J. Kortowski, *Die Methode der Bestimmung des spezifischen Gewichts der Raffinade*. Vff. verwendet ein cylindrisches Gefäß, das am Boden einen Ablaufhahn,

an der Seite ein eingedichtetes, knieförmig gebogenes Thermometer und oben eine trichterförmige Erweiterung trägt, die mittels eines gut dichtenden Stopfens verschließbar ist. Durch diesen Stopfen geht ein beiderseits offenes, kalibriertes Rohr, das in einer bestimmten Höhe zu einer Kugel von bekanntem Volumen aufgeblasen ist. Man bringt ein auf 0,01 g genau abgewogenes, von Zuckerstaub befreites Stück Raffinade in den Cylinder, setzt den Stopfen samt Rohr auf und füllt das Gefäß mit Hilfe eines langen, hart bis zum Boden reichenden Trichters mit Hg, wobei durch leichtes Stößen auf den Zucker die darin befindliche Luft möglichst verdrängt wird. Man füllt den App. bis zu einem über der Kugel liegenden Teilstrich, liest Hg- und Thermometerstand ab, öffnet, nimmt den Zucker ohne Hg-Verlust heraus, läßt so viel Hg ab, daß der App. wieder geschlossen werden kann, gießt hiernach das abgelassene Hg wieder ein und liest wiederum ab. Vf. zeigt, daß bei unveränderter Temperatur die Differenz der beiden Ablesungen dem Volumen der Raffinade entspricht. Das Thermometer zeigt im App. mit der Temperatur zugleich die Korrekturen. Für weitere Berechnungen hat Vf. Tabellen berechnet. Sollen die Werte bei 20° verglichen werden, so ist eine Korrektur für die kubische Ausdehnung der Raffinade (für 10°  $\pm$  0,0015) anzubringen. Nach Vf. ist der Einfluß der Kapillarität bei einer Höhe der Hg-Schicht von 15 cm belanglos. Der App. gestattet Volumengewichtsdifferenzen von 0,002 zu unterscheiden. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1905. 858—61. 1/9. Kiew. Lab. d. Altruss. Gesellsch. d. Zuckerfabrikanten; aus dem Russischen übersetzt von L. SOKÓLSKI) MACH.

A. Trillat u. Sauton, *Das Ammoniak in der Milch. Untersuchung und Erklärung seines Vorkommens.* (Ann. Inst. Pasteur 19. 494—502. 25/8. — C. 1905. II. 77. 358.) PROSKAUER.

C. Niegemann, *Zur Beurteilung von Leinöl für die Fabrikation von Lacken, Linoleum usw.* Als Charakteristikum für ein zur Lackfabrikation geeignetes Leinöl gilt allgemein, daß das Leinöl, im Reagensglase rasch zum Sieden erhitzt, keine Flocken abscheidet. Es werden nun von den verschiedensten Seiten Öle unter dem Namen „Lackleinöl“ in den Handel gebracht, die scheinbar die vorstehend angegebene Eigenschaft zeigen. Sie behalten beim Erhitzen ihre Gelbfärbung bei u. bleiben klar, erst nach ein- oder selbst mehrtägigem Stehen tritt das Ausscheiden der Flocken ein. Ein wirklich brauchbares, reines Leinöl muß bei gewöhnlicher Temperatur vollständig blank bleiben, auch bei jahrelangem Lagern keinen Bodensatz zeigen, beim Erhitzen eine hellgrünliche Färbung annehmen u. nach monatelangem Stehen im offenen Reagensglas nicht die geringste Trübung zeigen. Nur ein derartiges Leinöl ist für die Lack-Linoleumfabrikation wirklich zu empfehlen. (Chem.-Ztg. 29. 898—99. 30/8.) WOX.

Julius Tóth, *Zur Frage über die technische Asphaltanalyse.* Vf. gibt eine Zusammenstellung der zur Asphaltanalyse erschienenen Veröffentlichungen u. kommt zu dem Schluß, daß die Lösung der Frage, „ob ein Asphalt natürlich oder aus natürlichem Asphaltbitumen bereitet ist“, heute noch große Schwierigkeiten bietet. Werden die Rückstände nach Behandlung mit A., Bzn., CS<sub>2</sub> mit 200—300 ccm W. aufgeköcht u. dann der Ruhe überlassen, so geben die natürlichen Asphaltbitumina an W. nur sehr wenig ab und setzen an der Sandoberfläche nur wenig schwarze, schwimmende Anteile ab. Wenn ein Asphaltbitumen unbekannter Herkunft nach obigem Schema untersucht, viel Sediment absetzt, ist fast sicher anzunehmen, daß es nicht von natürlicher Herkunft ist. Umkehren läßt sich jedoch dieser Satz nicht. (Chem.-Ztg. 29. 899—900. 3/8. Budapest. Techn. Labor. der Chem. centr. Versuchstation.) WOX.



## Technische Chemie.

**E. Haack**, *Zur Theorie der Destillierapparate*. Von Destillierapp. wird neuerdings gefordert die Erzeugung eines Spiritus mit einem Gehalt von mindestens 90 Vol.-% A. im Mittel, aus Maischen von etwa 10 Vol.-% A., wie sie in der Brennerei bereitet werden, bei vollkommen alkoholfreier Schlempe. Der Dampfverbrauch soll für 100 kg Maische 25 kg, die Kühlwassermenge für dasselbe Maischegewicht 80 l nicht übersteigen. Verhältnismäßig einfach sind die Eigenschaften des App. bezüglich des Wasserverbrauchs, sowie der erzeugten Spiritusstärke und der Qualität der Schlempe zu kontrollieren. Wesentlich umständlicher gestaltet sich die Ermittlung des Dampfverbrauches. Vf. behandelt das Problem, den theoretischen Wärmeverbrauch eines Destillierapp. mit Dephlegmator für kontinuierlichen Betrieb zu erfahren. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie 28. 299—300. 3/8.) Woy.

**Oscar Guttman**, *Über Salpetersäureherstellung*. Zum Artikel von WINTERLER (S. 934) bemerkt Vf., daß in Europa die gleichen Ansprüche an die Mischsäure für die Nitroglycerinfabrikation bezüglich  $N_2O_5$  gestellt werden, wie in Amerika. Vf. hatte schon öfters erwähnt, daß über einen gewissen Prozentgehalt der  $HNO_3$  und  $SO_2$  hinaus ein Mehrgehalt weder die Qualität, noch die Ausbeute an Nitroglycerin wesentlich beeinflusst. Wie die Erfahrung lehrt, kann auch bei einem Gemisch von Abfallsäure u.  $H_2SO_4$  mit 9,7% W. doch ausschließlich  $HNO_3$  von 96,5% Monohydrat mit durchschnittlich 1%  $HNO_3$  gewonnen werden. Ein kleiner Überschuss von  $H_2SO_4$  bei der Salpetersäureerzeugung hat nicht die Nachteile, welche WINTERLER anführt. Bei gut konstruierten Retorten u. einigermaßen sorgfältiger Beaufsichtigung der Destillation kann das Aufschäumen des Disulfates in engen Grenzen gehalten werden. (Chem.-Ztg. 29. 934—35. 6/9. London.) Woy.

**R. Hoffmann**, *Metallhüttenwesen*. Bericht über das Jahr 1904. (Chem.-Ztg. 29. 935—41. 6/9.) Woy.

**Carl Otto**, *Direkte Eisen- und Stahlerzeugung*. Vf. behandelt in gleicher Weise wie Chem.-Ztg. 29. 129; C. 1905. I. 970 die Frage der direkten Eisen- u. Stahlerzeugung. Die Heranziehung mechanischer Energie stellt sich als das geeignete Mittel dar, die schwer wiegenden Mängel zu beseitigen, welche man heute der direkten Eisenerzeugung mit Recht zum Vorwurf macht. Bei Arbeit unter Druck werden Arbeitsdauer und Kohlenverbrauch auf das vom Hochofen vorgezeichnete normale Maß zurückgeführt. (Z. f. angew. Ch. 18. 1014—17. 30/6. [27/4.]) Woy.

**A. Messerschmitt**, *Über die Schwefelverteilung in Gufsstücken und deren Einfluss auf den Werkzeugmaschinenufs*. Frühere und erneute Verss. des Vfs. haben gezeigt, daß der S in einem Gufsstück beim Erstarren desselben steigt, d. h. der Wärme folgt. Es ist daher nicht gleichgültig, ob ein Gufsstück von oben oder von unten gegossen wird. Bis zu 30 mm Stoffstärke ist die ungleiche Verteilung des S in einem Gufsstück durch das Gießen von oben oder unten nicht von Belang, wohl aber schon bei 40 mm. Bei guter Roheisenwahl wird aber bei der Bereitung von Gufsstücken auch eine Schwefeldifferenz kaum von wesentlicher Bedeutung sein, doch bedürfen die Beziehungen zwischen S-, C-Gehalt etc. der Gufsstücke u. der Gießweise noch in vielen Punkten der Aufklärung. (Stahl u. Eisen 25. 895 bis 901. 1/8. Darmstadt.) ROTH-Breslau.

**A. Herzfeld**, *Diffusionsversuche des Instituts für Zuckerindustrie in der Kam-*

*pagne 1904/1905.* Um zu ermitteln, unter welchen Bedingungen der Diffusions- und Pressarbeit die trockensubstanzreichsten *Presslinge* erhalten werden, wurde eine Reihe von Diffusions- und Brühverss. mit Hilfe einer kleinen Batterie durchgeführt, deren Einzelheiten im kurzen Auszug nicht wiedergegeben werden können. Die Hauptergebnisse werden in folgender Weise zusammengefaßt: Will man dazu übergehen, sämtliche Schnitzelpresswässer in die Batterie zurückzugeben, so sind auf Grund der bisherigen Diffusionsverss. folgende Bedingungen zu beachten: 1. Herst. scharfer, bei der Pressung möglichst wenig feine Pülpe ergebender *Schnitzel*, welche gute, feste Beschaffenheit haben müssen und deshalb auf der Batterie nicht überhitzt werden dürfen. — 2. So schwache Auslaugung, wie sie unter den wirtschaftlichen Bedingungen zulässig ist, deren Grad also abhängig zu machen ist von der *Verwertung des Zuckers* der Fabrikprodd. im Vergleich zum Schnitzelfutter. — 3. So schwache Pressung, als ohne wesentliche Verteuerung des Trockenprozesses zulässig ersache, da, je stärker die Pressung ist, desto mehr von Pektin- und Eiweißsubstanzen, die nur zum Teil bei der Kalkscheidung fällbar sind, in das Presswasser gelangen. Beachtet man diese Bedingungen, so kann man auf der verkürzten Batterie auch *Zuckerschnitzel* von ebenso hohem Gehalt an Trockensubstanz, bei gleicher Zuckermenge im Saft, gewinnen, wie bei Benutzung eines besonderen Brühtroges.

Bei den Verss. wurde ferner beobachtet, daß bei Verwendung welcher Rüben die hieraus erhaltenen Schnitzel eine große Quellbarkeit besitzen, so daß sie nach der Diffusion ein erheblich höheres Gewicht besaßen als vorher. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1905. 835—58. 1/9.)

MACH.

H. Hanow, *Spiritus- und Presshefefabrikation.* Bericht über Fortschritte des Jahres 1904 nebst statistischen Angaben. (Chem.-Ztg. 29. 921—25. 2/9.) Woy.

René Duchemin, *Denaturierter Alkohol und seine Anwendung zur motorischen Krafterzeugung.* PÉRISSÉ (Bulletin de la Société des Ingénieurs civils, Febr. 1905) hat behauptet, daß der französische Motorenspritus dem anderer Länder nachsteht, und zwar wegen seines hohen Gehaltes an Methylalkohol und der Unreinheit des zu seiner Denaturierung in Frankreich benutzten *Bzn.* Dem gegenüber betont Vf., daß es unmöglich ist, Alkohole ohne nähere Kenntnis ihrer Zus. und ihrer Konstanten miteinander zu vergleichen, wie es PÉRISSÉ getan hat, und daß durch die Unterss. von PÉRISSÉ seine früheren Schlußfolgerungen (vgl. Vf., Revue générale de Chimie pure et appl. 7. 165; C. 1904. I. 1583) über die Zweckmäßigkeit von Methylalkohol als Denaturierungsmittel in nichts erschüttert werden. (Revue générale de Chimie pure et appl. 8. 237—39. 25/6. [Mai].) ROTH-Breslau.

G. v. Georgievics, *Teerfarbenfabrikation.* Bericht über Fortschritte des Jahres 1904. (Chem.-Ztg. 29. 902—5. 30/8.) Woy.

Klocke, *Explosionen beim Transport von Teerölen mittels Luftdrucks.* Im Referate der Jahresberichte der Kgl. preussischen Regierungs-Gewerberäte u. Bergbehörden für 1903 (Chem.-Ztg. 28. 863) ist als Ursache einer Explosion von  $\text{CS}_2$ -Dämpfen die B. elektrischer Funken angenommen worden. OEHLER (Chem.-Ztg. 28. 1133) hält diese Erklärung für wenig wahrscheinlich. ERNST (Chem.-Ztg. 28. 1201) weist darauf hin, daß in einem Falle sicher B. von Schwefeleisen, das sich durch Oxydation leicht bis zur Entzündungstemperatur des Teeröles erhitzte, Ursache der Explosion von schweren S-haltigen Teeröldestillaten war. PAPE beschrieb hingegen einen Fall, wo die Entzündung von  $\text{CS}_2$  sich sicher auf B. von Reibungselektrizität zurückführen liefs. ROESLER (Chem.-Ztg. 28. 1237) hat eine Explosion



eines Toluols erlebt, das mit geringen Mengen eines S-haltigen Teeröles verunreinigt war und zwecks weiterer Verarbeitung aus eisernen Fässern mittels Prefsluft in gußeisernen App. geleitet wurde. In diesem Falle dürfte B. von Schwefeleisen im Sinne von OEHLER als Grund der Explosion anzunehmen sein.

Unter Hinweis auf diese Mitteilungen erinnert Vf. an 4 ähnliche Explosionen, von denen 3 eingetreten waren beim Fortdrücken abgetriebener, noch h. Waschöle, welche zur Gewinnung von Bzl. aus Koksogefässen gedient hatten, u. die 4. beim Drücken von angewärmtem Leichtöl. In allen 4 Fällen war zum Fortbewegen der Öle ein Luftdruck von 2—4 Atm. verwendet worden. Vf. gibt einen Auszug gutachtlicher Äußerungen von BUNTE, EITNER, SCHLEYER, welche übereinstimmend B. von Schwefeleisen durch Einw. des in den Ölen enthaltenen  $H_2S$  auf Eisen und dessen weitere Oxydation als Ursache der Explosion ansehen. RASCH hat (Zeitschr. kompr. u. fl. Gase 1904. Nr. 10) festgestellt, daß ein aus Teerölkesseln gesammeltes Schwefeleisen im Luftstrom eine Entzündungstemperatur von 110—120° zeigte. Diese Feststellung genügt nach Vfs. Dafürhalten, um sämtliche vorbezeichneten Explosionen zu erklären. Viele Fabriken nehmen daher schon Abstand davon, zum Transport der Teeröle komprimierte Luft zu verwenden. Der Ersatz von reiner Prefsluft durch eine solche mit einem Mindestgehalte von 12—13%  $CO_2$  (Rauchgase) oder durch Dampf oder die Bewegung der Öle durch Plungerpumpen zu bewerkstelligen, muß daher angelegentlichst empfohlen werden. (Chem.-Ztg. 29. 725—26. 5/7.)

Wox.

## Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 6a. Nr. 163101 vom 23/11. 1902. [19/9. 1905].

Eudo Monti, Turin, *Verfahren zum Konzentration von Lösungen, insbesondere von Bier und Wein, durch Gefrierenlassen.* Das bekannte Ausfrierverfahren zur Konzentration von Wein, Bier, Pflanzensäften etc. wird nun in der Weise ausgeführt, daß der Teil der konz. Lsg., welcher an den Eiskristallen anhaftet und zwischen ihnen gelagert bleibt und daher mittels einfacher Schwerkirkung nicht zum Abfließen gebracht werden kann, aus den Kristallen dadurch verdrängt wird, daß man langsam mehr und mehr verd. Lsgg. (derselben Art wie die behandelten) durch die Eiskristallmasse filtrieren läßt, nachdem man diese Lsgg. auf eine möglichst dem F. der Eiskristalle nahe Temperatur abgekühlt hat. Die verdrängten, abfließenden Lsgg. werden fraktioniert gesammelt, um sie systematisch nach entsprechender Abkühlung zu den nachfolgenden Operationen wieder verwenden zu können. Bei Ausführung des Verf. läßt man die zu konzentrierende Lsg. unmittelbar in einer gegen Wärme isolierten Röhre gefrieren, welche genügend hoch ist, damit die mehr und mehr verd., langsam durch die Kristalle filtrierenden Lsgg. sich durch Diffusion der l., zwischen den Eiskristallen gelagerten Substanzen sättigen und mit dem Eis nach ihrem Niedersinken kälterzeugende Gemische von mehr u. mehr niedrigem F. bilden, so daß sie endlich bei einer Temperatur abfließen, welche dem F. der auf diese Weise gesättigten Lsg. annähernd gleich und ihrem Konzentrationsgrad entsprechend ist.

Kl. 8k. Nr. 163322 vom 15/2. 1902. [20/9. 1905].

Carl Eduard Carstanjen, Krefeld, *Verfahren zur Erhöhung der Zersetzlichkeit von Zinnchloridlösungen beim Beizen und Beschweren von Seide und anderen Textil-*

fasern. Das Beizen u. die Beschwerung von Seide u. anderen Textilfasern mittels *Zinnchlorid* geschieht in der Weise, daß die mit einer konz. Lsg. dieses Salzes oder des *Pinksalzes* getränkten Textilfasern mit einer großen Menge W. gewaschen werden, wobei infolge Zers. des Zinnsalzes sich *Zinnoxyd* auf der Faser niederschlägt. Diese Zers. des Zinnsalzes wird nun wesentlich beschleunigt und vervollständigt, wenn dem Zinnchloridbade schwefelsaure Salze der Alkalimetalle einschließlich des Ammoniums, der Metalle der alkal. Erden oder des Aluminiums, besonders aber *Natriumsulfat* zugesetzt werden.

Kl. 8m. Nr. 162625 vom 14/11. 1903. [19/9. 1905].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Erzeugung von blauen, violetten und schwarzen Farbstoffen durch Oxydation auf der Faser*. Die Erzeugung echter blauer, violetter und schwarzer Farbstoffe auf vegetabilischer oder animalischer Faser geschieht durch gemeinsame Oxydation von *p-Amino-* oder *p-Amino-oxy-* oder *p-Diaminoderivaten* der *Diphenylaminreihe*, wie *p-Aminodiphenylamin*, *p-Aminomethyldiphenylamin*, *p-Aminotolylphenylamin*, *p-Amino-oxydiphenylamin*, *Dianinodiphenylamin*, *Dimethyldiaminodiphenylamin* mit primären, sekundären oder tertiären *m-Aminophenolen*, *m-Diaminen*, *Phenolen* oder *Oxycarbonsäuren*, wie *m-Oxydiphenylamin*, *m-Oxyphenyl-o-toluidin*, *m-Oxydiäthylanilin*, *Dimethylamino-p-kresol*, *m-Amino-p-tolylphenylamin*, *Methyl-m-amino-p-toluidin*, *Diphenyl-m-phenylendiamin*, *m-Diaminocarbazol*, *Resorcin*,  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Naphtol*, *Dioxynaphtalin-2,7-R-Salz*, *Gallussäure*, *Gallussäuremethylester*, *Gallamidsäure*, mit oder ohne Zusatz von Tannin oder Metallbeizen. Zu dem Zweck bringt man die beiden Komponenten entweder nacheinander oder gleichzeitig im Färbe- oder Druckwege mit den nötigen Oxydationsmitteln auf die Faser, trocknet und entwickelt durch Hitze oder Dampf innerhalb der Faser u. fixiert. Als Oxydationsmittel haben sich Chlorate mit oder ohne Sauerstoffüberträgern als besonders geeignet erwiesen. Die Patentschrift gibt Beispiele für Druckfarben (Blauschwarz, Indigoblau, Chromblau, Grünlichblau, Violett) und von Färbungen (Blauschwarzklotzung auf Halbseide u. Blauklotzung).

Kl. 8m. Nr. 162626 vom 20/12. 1903. [19/9. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 162625 vom 14/11. 1903; vgl. vorstehend.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Erzeugung von violetten und blauen Farbstoffen durch Oxydation auf der Faser*. An Stelle der vorstehend genannten Verbb. lassen sich das *p-Aminodiphenylamin* und dessen Derivate nun auch mit *o-Aminophenoläthern*, wie *o-Anisidin*, *o-Phenetidin*, *Di-o-aminophenoläthyläther*, *o-Aminophenolbenzyläther*, *o-Aminophenol-(o- oder p-)chlorbenzyläther*, mit oder ohne Tanninzusatz auf der Faser im Färbe- oder Druckwege zu echten violetten und blauen Farbstoffen oxydieren.

Kl. 8m. Nr. 162627 vom 11/8. 1904. [20/9. 1905].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung eines echten ätzbaren bordeauxroten Azofarbstoffs auf der Faser*. Durch Kuppelung des *m-Aminobenzolazo-m-toluidins* mit  $\beta$ -*Naphtol* auf der Faser gelangt man zu einem wertvollen bordeauxroten unl. Azofarbstoff, welcher vor dem ihm in der Nuance nahekommenen  $\alpha$ -Naphthylaminbordeaux den Vorzug besitzt, daß er sich leicht, z. B. mit der Hydrosulfitaldehydverb., weiß ätzen läßt. Vor dem Verf. nach Pat. 155396 (vgl. C. 1904. II. 1524) besitzt das vorliegende den Vorteil, daß der hier verwendete neue Azokörper sehr leicht ohne Rückstand und ohne zu schäumen diazotierbar ist, während das dort verwendete *p-Nitrobenzolazo-o-toluidin* wl. ist und beim Diazotieren ziemlich viel Rückstand läßt.

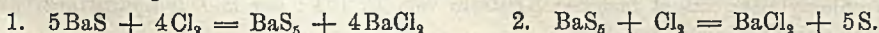


Kl. 12k. Nr. 163320 vom 1/11. 1901. [21/9. 1905].

Gesellschaft für Stickstoffdünger, G. m. b. H., Westeregeln, *Verfahren zur Herstellung von Stickstoffverbindungen aus den Carbiden der Erdalkalien*. Durch Glühen von Bariumcarbid in einer Stickstoffatmosphäre, hauptsächlich aber bei Ggw. von kleinen Mengen W. oder von Oxyden, bezw. Sulfaten oder Carbonaten der Erdalkalien, entstehen Stickstoffverb. in ziemlich großer Menge. Bei anderen Carbiden aber, wie z. B. bei dem Calciumcarbid, entstehen diese Verb. entweder gar nicht oder nur in äußerst geringen Mengen. Nach dem neuen Verf. lassen sich nun alle Carbide der Erdalkalien zur Darst. von Stickstoffverb. verwenden. Zu diesem Zweck wird ein Gemisch eines Erdalkalicarbonids mit irgend einem Chlorid, z. B. der *Erdalkalien*, *Alkalien* oder *anderer Metalle* bereitet und dann in einer Stickstoffatmosphäre geglüht, wodurch eine starke Absorption des genannten Gases eintritt und ein sehr stickstoffreiches Prod. erhalten wird, welches nach Bedarf weiterverarbeitet werden kann. Je nach der Zus. des Calciumcarbids und der Art des zur Verwendung gelangenden Chlorids erhält man in dem Glühprod. *Cyanamide* oder *Cyanide*. Letztere beispielsweise dann, wenn man eine Mischung von Calciumcarbid mit *Eisenchlorür* geglüht hat. Im Gegensatz hierzu kann man durch Glühen eines Gemisches von Calciumcarbid mit einem Carbonat, also ohne Anwendung eines Chlorids, keine merkliche Gewichtszunahme des Prod. erzielen, zum Beweise, daß unter diesen Bedingungen eine Absorption des Stickstoffs praktisch nicht eingetreten ist.

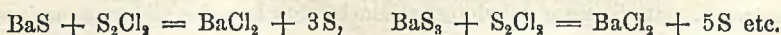
Kl. 12m. Nr. 162913 vom 23/2. 1904. [18/9. 1905].

Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Verarbeitung von Erdalkalimetallsulfiden auf Chloride und Schwefel, bezw. Chlorschwefel*. Die Sulfide der Schwermetalle gehen im Chlorstrom unter B. von Schwefel oder Chlorschwefel in Metallchloride über, u. zwar verläuft die Chlorierung der Sulfide der Erdalkalimetalle zunächst so, daß der aus den Sulfiden ausgetriebene Schwefel von dem noch unangegriffenen Sulfid unter B. von Polysulfiden gebunden wird. Bei weiterer Chlorierung gelingt es schließlich, den Schwefel vollständig durch Chlor zu verdrängen, wobei der erstere je nach den Versuchsbedingungen entweder als solcher oder als Chlorschwefel entweicht. Die Rk. verläuft also in zwei scharf getrennten Phasen, etwa im Sinne der folgenden Gleichungen:



Während nun die erste Phase der Rk. sehr stürmisch u. unter Erglühen verläuft, ist die weitere Einw. des Chlors auf die Polysulfide eine langsame. Dies beruht zum Teil darauf, daß die Polysulfide leicht schm. u. dann dem Chlor keine genügend große Oberfläche mehr darbieten. Der Schwefel wird daher sehr langsam in Freiheit gesetzt, und wenn man denselben als solchen und nicht in Form von Chlorschwefel erhalten will, so muß der Chlorstrom ungemein verlangsamt werden, was die Gefahr in sich schließt, daß die Ofentemperatur unter die zur Aufrechterhaltung der Rk. erforderliche sinkt. Aus diesem Grunde ist die direkte Gewinnung von Chlorbarium und Schwefel in einer Operation auf trockenem Wege mit Schwierigkeiten verbunden.

Die in der ersten Phase entstandenen Polysulfide kann man nun aber leicht und vollständig zu Chlorbarium und Schwefel umsetzen, wenn man die weitere Chlorierung nicht auf trockenem Wege, sondern in wss. Lsg. durch Chlorschwefel durchführt, da wss. Lsgg. von Einfach- oder Mehrfachschwefelbarium durch Chlorschwefel rasch u. vollst., etwa im Sinne der nachstehenden Gleichungen zersetzt werden:



Vorteilhaft wird die trockene Chlorierung so lange fortgesetzt, bis das im Destillat in Form von Chlorschwefel vorhandene Chlor zur nachträglichen, vollständigen Chlorierung des im Rückstand befindlichen Polysulfids ausreicht. Dies ist meist der Fall, wenn etwa  $\frac{1}{3}$ — $\frac{2}{5}$  des Gesamtschwefels in Form von  $S_2Cl_2$  übergegangen ist. Man unterbricht dann den Chlorstrom, laugt das erkaltete Reaktionsprod. mit W. aus und trägt in die erhaltene, dunkelbraune Polysulfidflsg. unter Kühlung u. Umrühren den oben erhaltenen Chlorschwefel ein. Der ausgeschiedene Schwefel wird durch Umschmelzen gereinigt, die klare, überstehende Lsg. durch Eindampfen auf *Chlorbarium* verarbeitet. Will man einen Teil des Schwefels als solchen u. einen Teil als *Chlorschwefel* gewinnen, so wird die trockene Chlorierung etwas länger fortgesetzt, bis der gewünschte Überschuss an Chlorschwefel erzielt ist.

Kl. 12o. Nr. 162630 vom 13/4. 1904. [13/9. 1905].

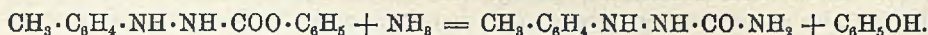
(Zus.-Pat. zu Nr. 157572 vom 9/12. 1903; früheres Zus.-Pat. 160471; vgl. C. 1905. I. 196 und 1575.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von m-Tolylsemicarbazid*. Das gemäß dem Hauptpatent darstellbare *m-Tolylsemicarbazid* der Formel  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  besitzt therapeutisch wichtige Eigenschaften. Es wurde nun gefunden, dafs man diesen Körper auch in der Weise erhalten kann, dafs man an Stelle der gemäß dem Hauptpatent verwendeten Urethane hier das *Harnstoffchlorid* ( $NH_2 \cdot CO \cdot Cl$ ) auf *m-Tolylhydrazin* einwirken läfst.

Kl. 12o. Nr. 162823 vom 13/4. 1904. [14/9. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 157572 vom 9/12. 1903; frühere Zusatzpatente 160471 und 162630; s. vorst.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von m-Tolylsemicarbazid*. Das *m-Tolylsemicarbazid* kann auch in der Weise gewonnen werden, dafs man die aus *m-Tolylhydrazin* erhältlichen *m-Tolylhydrazincarbon säureester* auf Ammoniak einwirken läfst. Beim Erwärmen von *m-Tolylhydrazincarbon säurephenylester* mit wss. Ammoniak vollzieht sich z. B. folgende Rk.:



*m-Tolylhydrazincarbon säurephenylester*, aus *m-Tolylhydrazin* und Chlorkohlensäurephenylester, bildet farblose Kristalle vom F.  $134^\circ$ ; der *m-Tolylhydrazincarbon säuremethylester* schm. bei  $119^\circ$ .

Kl. 12o. Nr. 162822 vom 30/10. 1903. [16/9. 1905].

Franz Fritzsche & Co., Hamburg, *Verfahren zur Darstellung von Protokatechualdehyd aus Heliotropin*. Es wurde gefunden, dafs verd. SS., die auch durch Lsgg. von sauren Salzen, wie Disulfate oder Chloride von Schwermetallen, ersetzt werden können, bei 12 Atmosphären, also bei etwa  $185$ — $190^\circ$  u. niedrigerem Druck, bezw. Temperaturen, die Zerlegung des *Heliotropins* in *Protokatechualdehyd* und *Formaldehyd*, bezw. Methylalkohol in glatter Weise ohne die bei höherer Temperatur beobachtete Abscheidung von Kohle bewirken, so dafs eine nahezu quantitative Ausbeute an Protokatechualdehyd erzielt wird. Der so gewonnene Protokatechualdehyd soll als billiges Ausgangsmaterial für Vanillin dienen.

Kl. 12o. Nr. 162863 vom 8/12. 1903. [16/9. 1905].

Josef Houben, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Estern aus Alkoholen und Phenolen*. Es wurde gefunden, dafs sich eine befriedigende Veresterung auch empfindlicher, sowie tertiärer Alkohole erreichen läfst, wenn man zunächst den betreffenden A. mittels eines Alkylmagnesiumchlorids in seine Chlormagnesiumverb.