

Apparate.

K. Buschmann, *Wäggläschen für Flüssigkeiten*. Das Gläschen (Fig. 69) gestattet, schnell hintereinander eine große Anzahl Proben derselben Fl. abzuwägen, indem man den Stopfen so dreht, daß die Bohrung *e* der Rinne *a* im Flaschenhals gegenübersteht, und durch einen Druck auf den Gummiball *g* die nötige Menge Fl., deren Gewicht sich aus der Gewichtsabnahme des Fläschchens ergibt, in das Untersuchungsgefäß preßt. Das Gläschen (Patentanmeldung B. 39987) ist von F. A. KÜHNLENZ in Frauenwalde i. Th. zu beziehen. (Chem.-Ztg. 30. 1060. 27/10.)

HAHN.



Fig. 69.

P. N. Raikow, *Gasolingebläse für chemische Laboratorien*. Vf. beschreibt eine Anordnung, welche das gewöhnliche Laboratoriumsgasgebläse ohne Einbüßung seiner Vorzüge unabhängig von jeder Leuchtgasanlage und von irgend welchem Leuchtgasapparat macht. — Die Vorrichtung enthält eine etwa 10 l fassende Flasche; das aus dieser führende Rohr gabelt sich, so daß ein Teil des Luftstromes durch eine gewöhnliche Gaswaschflasche, die Gasolin (oder einen anderen leichtflüchtigen KW-stoff) enthält, der andere direkt zur Gebläselampe (mit 2 Hähnen) geht. Durch die beiden Hähne können die Luftmengen reguliert und je nach der Tiefstellung des Zuführungsrohres in der Gasolinflasche eine mehr oder weniger leuchtende Flamme erzielt werden. Man kann das Niveau des Gasolins auch durch Eingießen von W. dem unteren Ende der Röhre beliebig nähern. — Bei Vers., statt des Gasolins andere Fl. zu vergasen, wie PAe., Lampenpetroleum, A., Methylalkohol, Bzl., Aceton und Ä., erwies sich PAe. dem Gasolin gleichwertig, die drei folgenden Fl. ergaben negative Resultate, Bzl. lieferte etwas bessere Resultate, Aceton erwies sich als ziemlich geeignet zur Ersetzung des Gasolins, Ä. ist der Gasolinflamme überlegen. — Vf. empfiehlt den App. in etwas modifizierter Form als Blasebalgölipile an Stelle der bekannten *Aolipilen* zum Löten von Metallgegenständen etc. (Chem.-Ztg. 30. 1022—23. 17/10. Sofia. Chem. Lab. der Univ.)

BLOCH.

William Gabb Smeaton, *Ein verbessertes Kolorimeter*. Vf. beschreibt ein Kolorimeter, das einen genauen Vergleich zweier zwischen parallelen Glasplatten eingeschlossenen Flüssigkeitssäulen gestattet. Näheres ist aus der Beschreibung u. der Abbildung im Original zu ersehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1433 bis 1435. Oktober. [18/6.] Ann Arbor.)

ALEXANDER.

A. Barbano, *Apparat zur Bereitung von Ferrocitraten und ihre Filtration ohne Zutritt von Luft*. Ferrocitrate werden jetzt vielfach therapeutisch verwandt, doch stellt man wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit nur Lsgg. der Citrate dar. Vf. beschreibt einen App. zur Darst. von Ferrocitraten, der jedoch, wie Vf. selbst

hervorhebt, noch verbesserungsbedürftig ist. — Bezugsquelle desselben: ZAMBELLI-Turin. Wegen der Einzelheiten des App. sei auf das Original verwiesen. (Boll. Chim. Farm. 45. 667—71. September.) ROTH-Cöthen.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Herz, *Physikalische Chemie*. Bericht über Fortschritte im 1. Halbjahr 1906. (Chem. Ztschr. 5. 436—38. 1/10. Breslau.) BLOCH.

R. Wegscheider, *Die Phasenlehre*. Besprechung der Phasenregel und ihrer Anwendbarkeit zur Lösung chemischer und geologischer Probleme. (Zeitschr. des österr. Ingen.- u. Archit.-Vereins 1905. 8 SS. [6/3.* 1905.] Sep. v. Vf.) BLOCH.

E. F. Burton, *Die Wirkung von Elektrolyten auf kolloidale Lösungen*. Unsere heutigen Anschauungen über das Wesen der Kolloide beruhen zum Teil auf den Verss. von HARDY (Proc. Royal Soc. London 66. 110; C. 1900. I. 899), daß das Ladungsvorzeichen des Eieralbumins sich umkehrt, wenn die Lsg. von der sauren Rk. zur alkal. umschlägt. Diese Erscheinung ist jedoch nach einer Bemerkung von NOYES (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 85; C. 1905. I. 982) möglicherweise durch die amphotere Natur des Eiweißes bedingt; es bleibt daher noch die wichtige Frage ungelöst, ob diese Ladungsänderung allen Kolloiden zukommt. Zu ihrer Entscheidung wurden die Geschwindigkeiten, mit denen sich kolloidale Gold- u. Silbertheilchen zu den Elektroden bewegen, in ihrer Abhängigkeit von elektrolytischen Zusätzen, und zwar von *Aluminiumsulfat*, bestimmt. Die kolloidalen Lsgg. wurden nach der BREDIG'schen Methode (Anorganische Fermente, Leipzig 1902) dargestellt. Es ergab sich, daß ein geringer Zusatz von Al-Sulfat die Geschwindigkeit der Teilchen zur Anode hin, die sie in rein wss. Lsgg. besitzen, verringert, ein größerer sie ihrer Richtung nach umkehrt. Bei Gold wie bei Silber liegt der isoelektrische Punkt bei ähnlichen Konzentrationen, nämlich zwischen 3,0 und $2,6 \cdot 10^{-5}$ g Aluminiumsulfat in 100 ccm. Nimmt man an, daß das gesamte Al-Salz dissociiert ist, und daß die Metallionen die Kolloidteilchen neutralisieren, so kann man nunmehr die Ladung jedes einzelnen Kolloidteilchens berechnen, falls deren Anzahl bekannt ist. Das Volumen eines Kolloidteilchens beträgt etwa $2 \cdot 10^{-14}$ ccm; in einer Lsg. von 100 ccm, die 6,5 mg Ag enthält, sind also $3 \cdot 10^{10}$ Teilchen. Demnach beträgt die Ladung jedes einzelnen $2,8 \cdot 10^{-2}$ elektrostatische Einheiten. Daraus folgt, daß ein Gramm Äquivalent von kolloidalem Ag 4% der Ladung einer entsprechenden Menge einwertiger Ag-Ionen besitzt. Vermehrter Zusatz von Al-Sulfat vergrößert die Geschwindigkeit des Kolloids zum positiven Pol hin. (Philos. Mag. [6] 12. 472—78. Nov. [Juni.] Cavendish Lab.) SACKUR.

Richard Lorenz und **Hans Hauser**, *Zur Oxydtheorie der Knallgaskette*. Eine entscheidende Antwort auf die Frage, weshalb Knallgasketten verschiedene elektromotorische Kräfte liefern, ist bisher noch nicht gegeben worden. Als Ursachen hierfür sind allerdings B. von H_2O_2 , O_3 , Überschwefelsäure nachgewiesen worden. Jedoch müssen noch andere Faktoren in Betracht kommen, nämlich, daß das O_2 Zeit braucht, um in die Elektrode einzudringen, u. daß O die Elektrode mit einer chemischen Verb. in Gestalt einer Oxydhaut überzieht. Die B. von Pt-O-Verb. haben schon andere Forscher angenommen. Die Vf. bezeichnen diese zu verallgemeinernde Anschauung als Oxydtheorie der Knallgaskette und berichten über Verss. zur Prüfung dieser Theorie. Es wurden dazu die Potentiale verschiedener Metalle u. Kohlenstoff verschiedener Form als Sauerstoffelektroden in saurer, alkal.

und neutraler Lsg. gegen H_2 -Elektroden in gleicher Lsg. gemessen, deren Konstanz durch Normalelektroden kontrolliert wurde. Die Zahlen sind in Tabellen des Originals zusammengestellt. Man ersieht daraus, daß die elektromotorische Kraft der H_2O -Bildung in den verschiedenen Ketten verschieden ist, und daß die meisten Ketten Veränderungen in der Zeit erleiden, aber einem konstanten Endwert zustreben. In zahlreichen Fällen, besonders in alkal. und neutralen Lsgg. liefs sich direkt eine Änderung der Sauerstoffelektroden (Pb, Ag, Cu, Cd, Fe) beobachten. Es ist daher höchst wahrscheinlich, daß die Ausbildung der EMK. an einer Sauerstoffelektrode durch B. eines Oxyds bedingt ist. Dafür spricht auch, daß die endgültige EMK. derjenigen gleich ist, die das Oxyd für sich allein besitzt, wie aus den Verss. hervorgeht.

Mit der Sauerstoff-Pt-Elektrode wurden zunächst die früher von LORENZ, CZEPINSKI, BOSE, WILSMORE beobachteten hohen Werte (1,17 Volt) nicht erreicht, trotzdem die Ketten lange Zeit gemessen wurden. Es ergab sich aber, daß diese Werte an frisch platinirten Sauerstoffelektroden auftraten. Die Oxydtheorie vermag zwar den Wert 1,08 beim Pt zu erklären, nicht aber darüber hinausgehende. (Z. f. anorg. Ch. 51. 81—87. 18/10.)
MEUSSER.

Joseph John Thomson, *Einige Anwendungen der Theorie der elektrischen Entladungen auf die Spektroskopie*. Die Lumineszenz, die beim Durchgang eines elektrischen Stromes durch ein Gas bei niedrigen Drucken erzeugt wird, variiert stark mit der Art der Entladung und vielen anderen Umständen. So kommt es, daß dasselbe Gas bei seiner spektroskopischen Unters. recht verschiedene Resultate erzielt, deren Abhängigkeit von den elektrischen Erscheinungen einen Rückschlufs auf die Genesis des Spektrums werfen kann. Zum Studium dieser Erscheinungen eignet sich die WEHNELTSche Versuchsanordnung. Als Kathode dient ein Platindraht, an dem ein Stück Calcium- oder Bariumoxyd befestigt ist. Wird dieses erhitzt, so sendet es Korpuskeln aus, und durch Variation der Temperatur kann man beliebige Stromstärken erzielen. Die Erwärmung der Kathode erfolgte elektrisch; ihre Temperatur wurde durch ein angeschmolzenes Platin-Platinrhodiumpyrometer gemessen. Trägt man für konstante Temperatur die Stromstärke als Ordinate, die Spannung als Abzisse auf, so erhält man Kurven, die bei einer bestimmten Spannung einen deutlichen Knickpunkt besitzen; je höher die Temperatur ist, bei um so niedrigeren Werten der Spannung tritt dieses starke Ansteigen ein. Dieser kritische Punkt läfst sich durch einen explosionsartigen Zerfall der Atome erklären, der naturgemäß bei höherer Temperatur leichter eintritt als bei niedrigerer. Der Einfluß eines Magnetfeldes, durch welches die Korpuskeln gezwungen werden, längs der Kraftlinie sich zu bewegen, vermindert den kritischen Wert der Spannung. Auch der Beginn des Glimmlichtes setzt plötzlich ein.

Es wird ferner mit Hilfe einiger Annahmen, die zum Teil mathematisch durchgeführt werden, gezeigt, daß man berechnen kann, welcher Teil des Spektrums zuerst erscheint, desgleichen welcher Stoff bei gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer Stoffe zuerst aufleuchtet. Auf diese Einzelheiten dieser Betrachtungen, die das Wesen des Spektrums aufzuklären im Stande sind, kann im Ref. nicht eingegangen werden. (Chem. News 94. 197—200. 209—12. 26/10. u. 2/11. [19/1.*] Vortrag vor der Royal Institution.)
SACKUR.

Rudolf Ladenburg, *Über die Temperatur der glühenden Kohlenstoffteilchen leuchtender Flammen*. Um mit Hilfe der Emissionskurve einer Flamme Temperaturmessungen der in ihr glühenden C-Teilchen vornehmen zu können, muß man die Abhängigkeit der Absorption der Teilchen von der Wellenlänge kennen. Vf. untersucht eine HEFNERsche Lampe und eine Acetylenflamme mit Specksteindoppel-

brenner. Die Einzelheiten der Messung haben nur physikalisches Interesse. Beide Flammen absorbieren stark selektiv. Die Temperatur der glühenden C-Teilchen ist in der Flamme der HEFNERschen Kerze 1405° , in der Acetylenflamme 1842° . Aus der Messung der Flammentemperatur mittels des optischen Pyrometers und mit Berücksichtigung der Absorption ergeben sich die Temperaturen 1421 , bzw. 1820° . Die Berücksichtigung der Reflexion erhöht die Temperaturen um $10-20^{\circ}$. Die Temperaturen stehen mit den auf anderen Wegen gefundenen Zahlen in guter Übereinstimmung. (Physikalische Ztschr. 7. 697—700. 15/10. [4/9.] Charlottenburg. Physik. Inst. d. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Seitz, *Über Sekundärstrahlen, die durch sehr weiche Röntgenstrahlen hervorgerufen werden.* (Cf. Physikalische Ztschr. 6. 756; C. 1906. I. 5.) Die weichen Röntgenstrahlen erzeugen wie die gewöhnlichen Sekundärstrahlen, die aber sehr schwach auf die Platte wirken und sehr stark absorbiert werden. Ihr Durchdringungsvermögen steht zwischen dem der auslösenden R-Strahlen und dem der Kathodenstrahlen, welche die R-Strahlen erzeugt haben. Aufladen des Reflektors schwächt die S-Strahlen nicht erheblich. Die Strahlen werden durch ein Magnetfeld nicht abgelenkt. Sie bestehen größtenteils aus außerordentlich weichen R-Strahlen, aber nicht ausschließlich, vielmehr enthalten sie auch fortgeschleuderte Elektronen. Vf. bestimmt das Verhältnis zwischen der Energie der Kathodenstrahlen (kalorimetrisch) und der Energie der S-Strahlen (elektrometrisch) und findet es, wie bei den R-Strahlen, der Spannung proportional ansteigend. (Physikalische Ztschr. 7. 689—92. 15/10. [Sept.] Würzburg. Physik. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

Georges Claude, *Über die Verflüssigung der Luft durch Ausdehnung unter Arbeitsleistung* (cf. C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 762; C. 1906. I. 174 u. S. 295). Der Vf. hatte seine Verss. darauf gerichtet, die Ausdehnung der Luft gegen einen äußeren Druck bei möglichst hoher Temperatur vor sich gehen zu lassen, und auch gute Resultate erzielt. Man kann diese noch verbessern, wenn man die Tatsache benutzt, daß Sauerstoff im Vergleich zu Stickstoff eine relativ hohe kritische Temperatur besitzt (-118° gegen -146°) und den Verflüssiger abwechselnd mit komprimierter Luft und komprimiertem Sauerstoff speist. Der Sauerstoff wird aus der schon verflüssigten Luft dargestellt; er kehrt stets wieder in den App. zurück, und seine Verwendung verursacht daher keine Mehrkosten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 583—85. [22/10.*.]) SACKUR.

Otto Brill, *Über die Dampfspannung von flüssigem Ammoniak.* Vf. mißt die Tension des festen NH_3 bei $-79,2^{\circ}$ dynamisch zu $36,6$ mm Hg. Elektrolytisch entwickelter Wasserstoff wird über das NH_3 geleitet und das mitgerissene NH_3 titrimetrisch bestimmt; die Temperatur wird thermoelektrisch gemessen. Bei höheren Temperaturen mißt Vf. nach der statischen Methode. Auf gute Reinigung des NH_3 wird Sorgfalt verwendet. Die Temperaturen zwischen $-77,5$ und -30° werden durch Zutropfen von fl. Luft zu A., das sich in einem DEWARschen Gefäß befindet, erhalten. Die Kathotometerablesungen ergeben bei $-79,0^{\circ}$ $38,0$ mm, bei $-70,4^{\circ}$ $74,9$ mm, bei $-60,8^{\circ}$ $212,2$ mm, bei $-50,7^{\circ}$ $309,3$ mm, bei $-39,8^{\circ}$ $568,2$ mm, bei $-33,0^{\circ}$ $761,0$ mm.

Den F. von gut gereinigtem NH_3 findet Vf. mit einem Thermolement zu $-77,7^{\circ}$, den Kp. zu $-33,1^{\circ}$.

Die Versuchsdaten des Vfs., kombiniert mit denen REGNAULTS, ergeben nach

der VAN DEE WAALSSchen Formel $\log \frac{\pi}{p} = a \left(\frac{r}{T} - 1 \right)$ gute Konstanz für $a(3,0)$. Die von NERNST abgeänderte, empirische Formel gilt für $a = 3,21$ angenähert, versagt aber bei niedrigen Drucken.

Setzt man die Verdampfungswärme des NH_3 beim absol. Nullpunkt = 6580, die Konstante $\varepsilon = 0,02785$, die chemische Konstante $C = 3,31$, so gibt die thermodynamische Formel NERNSTs die Abhängigkeit von p von T gut wieder. Die Verdampfungswärme beim Kp. ergibt sich dann zu 5450 kal. und die TROUTONSche Konstante zu 22,7. $8,5 \log T_0$, die nach NERNST berechnete TROUTONSche Konstante, ist 20,2. NH_3 verhält sich also wie eine schwach associierte Fl.

Zur Best. der chemischen Konstanten eignen sich besonders die niedrigen Dampfdrucke. Auch für das NH_3 ist $C = 1,1 a$. (Ann. der Physik [4] 21. 170—80. 25/10. [Juni.] Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Manchoth, *Über Autoxydation und Oxydation mit Stickoxyd*. Die B. von H_2O_2 , die MANCHOT u. HERZOG (LIEBIGS Ann. 316. 331; C. 1901. II. 343) bei der Autoxydation organischer Hydroverbb. von der Form RH_2 (Oxanthranol, Indigweiß etc.) entsprechend der Gleichung: $\text{RH}_2 + \text{O}_2 = \text{R} + \text{H}_2\text{O}_2$ beobachtet haben, setzt die Verkettung zweier Sauerstoffatome im Sauerstoffmolekül voraus. Diese Annahme kann durch Verwendung eines Oxydationsmittels geprüft werden, das keine Verkettung von O-Atomen enthält, des *Stickoxyds*. Die Oxydation des *Oxanthranols* und des *Indigweißs* verläuft mit Stickoxyd glatter als mit Luft, etwa ebenso schnell wie mit Sauerstoff. H_2O_2 wird hierbei nicht gebildet. Die Rk. erfolgt bei dem Oxanthranol u. dem Indigweiß unter B. von Stickoxydal quantitativ nach der Gleichung: $\text{RH}_2 + 2\text{NO} = \text{R} + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$.

Die Entstehung des H_2O_2 bei Autoxydationsvorgängen scheint demnach darauf zu beruhen, daß die im Sauerstoffmolekül vorhandene Kette von 2 Atomen O intakt bleibt und im H_2O_2 noch erhalten ist. Bei Oxydationsmitteln, die ähnliche Aktivierungserscheinungen wie der freie O zeigen, ist Verkettung der Sauerstoffatome zu berücksichtigen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3510—11. 20/10. [1/10.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

W. Manchoth u. B. Kraus, *Über Chromdioxyd und die Konstitution der Chromsäure*. Als Ausgangsmaterial für das *Chromdioxyd*, Cr_2O_3 , diente den Vf. das aus Chromalun oder Chromisulfatlg. durch Ammoniak gefällte u. bei 125° getrocknete Chromhydroxyd. Dieses färbt sich beim Erhitzen dunkler, erglüht dann plötzlich und hinterläßt beim Erkalten grünes Cr_2O_3 . Die Dunkelfärbung zeigt die Sauerstoffaufnahme an, die bei 240° beginnt u. sich auch durch Eintragen der Substanz in saure KJ-Stärkelsg. nachweisen läßt. — Zur Darst. des Dioxyds erhitzt man das Chromdioxyd im Sauerstoff- oder Luftstrom unter beständigem Schütteln auf 320 bis 345°. Das Dioxyd ist ein leichtes, hygroskopisches, schwarzes Pulver, gibt beim Erhitzen auf schwache Rotglut seinen Sauerstoff vollständig unter Erglimmen und B. von Cr_2O_3 ab, entwickelt mit HCl langsam Cl und wird durch HJ allmählich reduziert. In w. konz. HNO_3 löst es sich unter B. von Chromsäure. Beim Überleiten von SO_2 in der Wärme entsteht H_2SO_4 . Beim Erwärmen mit Alkalien bilden sich Chromate. — Das Chromdioxyd ist nicht identisch mit dem von MANCHOT u. GLASEB (Z. f. anorg. Ch. 27. 431; C. 1901. II. 331) beschriebenen *Chromperoxyd*. Letzterem kommt wahrscheinlich unter Annahme einer direkten Sauerstoffverkettung (vgl. vorstehendes Ref.) die Zus. $\text{O} : \text{Cr} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{Cr} : \text{O}$, ersterem die Formel $\text{O} : \text{Cr} : \text{O}$ zu. Für die Formel des Chromdioxyds spricht auch seine B. aus Chromoxyd durch Stickoxyd. — Die Existenz des Chromdioxyds als Verb. des vierwertigen Chroms stützt die von den Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1352; C. 1906. I. 1645) aufge-

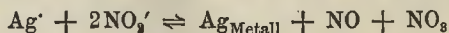
stellte Konstitutionsformel der *Chromsäure*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 3512—15. 20/10. [1/10.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

R. Abegg u. Hans Pick, Untersuchungen über die Elektroaffinität der Anionen.
II. Das Nitrition und sein Gleichgewicht mit Nitrat und NO (vergl. SCHÄFER und ABEGG, Z. f. anorg. Ch. **45**, 293; C. **1905**, II, 118). I. Die Löslichkeit u. das Löslichkeitsprod. des Silbernitrits. Im Gegensatz zu NIEMENTOWSKI und ROSZKOWSKI (Z. f. physik. Ch. **22**, 145; C. **1897**, I, 755) fanden die Vff., daß die Löslichkeit des Nitrits ganz normal sei. Allerdings ist sie beeinträchtigt durch die Rk. 1.: $2\text{AgNO}_2 = \text{Ag} + \text{NO} + \text{AgNO}_3$. Die Löslichkeit des AgNO_2 beträgt bei 25° und mit der Korrektur für die Ggw. von AgNO_3 , $c = 0,0260$ Mol/l, bei 0° 0,0113, 18° 0,0216, 33° 0,0370 (unsicher). Die Gleichgewichte stellen sich bei eintägigem Schütteln ein. Über die Dissociationsverhältnisse des AgNO_2 in wss. Lsg. vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2571; C. **1905**, II, 669. Nach der rein chemischen Unters. ergab sich das Löslichkeitsprod. $L_{25^\circ} = [\text{Ag}^+][\text{NO}_2^-] = 2,0(2,1) \cdot 10^{-4}$.

II. Gleichgewicht des AgNO_2 , NO, Ag. Um die Rk. 1. zu bestätigen, wurden zunächst qualitative Verss. unternommen. Dabei stellte sich heraus, daß im offenen Gefäß mehr als 50% des Ag in AgNO_3 verwandelt waren, zufolge des katalytischen Einflusses des abgeschiedenen, fein verteilten Ag. Andererseits wurde festgestellt, daß die obige Rk. zu einem meßbaren Gleichgewicht mit bestimmtem NO-Druck führt. Dieser ist, wie mathematisch gezeigt wird, nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Ag' - und NO_2' -Konzentration abhängig. Das Gleichgewicht ist reversibel. Als Wert für k in der Gleichung:

$$k = \frac{p_{\text{NO}}[\text{NO}_2'] \cdot [\text{Ag}']}{L^2} \quad (p_{\text{NO}} = \text{Druck des NO im Gleichgewicht})$$

wurde $1,9 \cdot 10^{-5}$ gefunden. (L_{55° wurde mit der VAN'T HOFFSchen Gleichung der Reaktionsisochore berechnet.) Die freie Energie A des Vorganges:



ist = 33 000 Kal. oder im elektr. Maß = ϵ , F. = 7900 Voltcoul., $\epsilon = 0,34$ Volt. Mit diesem Wert läßt sich ableiten, daß H_2 noch ein stärkeres Reduktionsmittel ist als Nitrit. Über die Stabilität der Nitrite ergibt sich, daß sie um so weniger bestehen können, je leichter das mit NO_2' kombinierte Kation reduzierbar ist.

III. Komplexbildung des AgNO_2 . Während die Löslichkeit des AgNO_2 durch Zusatz von Silberion erniedrigt wird, wird sie durch Nitrition vergrößert; dies läßt auf Komplexbildung schließen. Nach der BODLÄNDERSchen Methode entspricht der vorherrschende (vielleicht einzige) Komplex in der Lsg. dem Typus $\text{Ag}(\text{NO}_2)_2$. Der wahre Wert der Komplexzerfallskonstante k_1 ist $\geq 1,47 \cdot 10^{-3}$. Die Gleichgewichtskonstante k_2 des Silbernitritkomplexes mit seinem Neutralteil AgNO_2 u. NO_2' -Einzelion kann aus der Löslichkeitserhöhung bestimmt werden, die AgNO_2 in Nitritlsgg. gegenüber reinem W. erfährt. Unter gewissen Voraussetzungen berechnet sie sich zu 0,052. Wenn man L aus $k_1 k_2$ berechnet, erhält man $0,8 \cdot 10^{-4}$ (oben $2,0 \cdot 10^{-4}$). Berechnet man x die Konzentration der komplexen Ionen nach den Gleichungen:

$$b = a - x \quad \text{und} \quad \frac{a(a-x)^2}{x} = k_1 [\text{Ag}'(a); \text{Ag}(\text{NO}_2)_2'(x); \text{NO}_2'(b); \text{Ag}(\text{NO}_2)(y) \quad \text{und} \\ a + y + x = c; \quad b + y + 2x = c,$$

so erhält man mit den gefundenen Werten von a und k_1 $x = 0,0017$ Mol/l und hieraus $L = 1,6 \cdot 10^{-4}$.

IV. Quecksilbernitritkomplex. Aus Merkuronitratlg. fällt auf Zusatz von Nitrit sofort Hg aus. Dieser Vorgang verläuft nach der Gleichung: $\text{Hg}_2^{2+} = \text{Hg} + \text{Hg}^{0}$ und macht nach ABEL halt, wenn neben metallischem Hg das Verhältnis $[\text{Hg}_2^{2+}] = 120[\text{Hg}^{0}]$ geworden ist. Nach gewichtsanalytischer Unters. des Vorganges wird bei obiger Rk. genau die Hälfte des gel. Hg abgeschieden. Nach diesem Verlauf der Rk. lag die Annahme nahe, daß das entstandene Hg^{0} nicht als Ion, sondern als undissociiertes HgNO_2 oder als Bestandteil eines stabilen Komplexes vorliege. Der ersteren Annahme standen Leitfähigkeitsmessungen von LEY und KISSEL gegenüber, die letztere wurde durch Messungen von Konzentrations- elementen bestätigt. Danach ist ein Komplex $\text{Hg}(\text{NO}_2)_4^{2-}$ vorhanden, entsprechend dem festen Doppelsalz $2\text{KNO}_2 \cdot \text{Hg}(\text{NO}_2)_2$. Mit der Hg^{2+} -Ionen-Konzentration der Kalomel-Elektrode ($1,7 \cdot 10^{-19}$) liefs sich die Beständigkeitskonstante des Nitritkomplexes berechnen. Diese schließt sich folgendermaßen an die von SHERILL berechneten an: $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} = 4,5 \cdot 10^{41}$, $\text{HgJ}_4^{2-} = 3,4 \cdot 10^{30}$, $\text{HgBr}_4^{2-} = 7,7 \cdot 10^{21}$, $\text{HgCl}_4^{2-} = 1,6 \cdot 10^{18}$, $\text{Hg}(\text{NO}_2)_4^{2-} = 3,5 \cdot 10^{18}$.

Die Beständigkeitskonstante wurde noch auf einem zweiten Wege bestätigt. Bringt man Kalomel in eine Nitritlg., so schwärzt sich der Bodenkörper ähnlich wie, wenn Kalomel in Chloridlg. gebracht wird, indem Hg abgeschieden u. gleichzeitig Merkuri-Merkurogleichgewicht, andererseits das Löslichkeitsprod. des Kalomels erreicht wird. Die Konzentration der Cl^- -Ionen dürfte kaum den Wert 0,001 Mol/l übersteigen. Mit dieser begründeten Annahme wurde die zweite Berechnung auf Grund von Messungen der Merkurionen gegen die Normalelektrode, indem Nitritlgg. bekannter Konzentration angewandt wurden, in hier nicht wiederzugebender Weise mit dem angegebenen Resultat und nach der Gleichung:

$$k_{\text{NO}_2} = \frac{120\text{L}^{1/2}}{2[\text{Hg}_2^{2+}]^{3/2} \cdot [\text{NO}_2']^4} = \frac{7,9 \cdot 10^{-8}}{[\text{Hg}_2^{2+}]^{3/2} \cdot [\text{NO}_2']^4}$$

durchgeführt. Mit der als bekannt angenommenen Konstante k_{NO_2} hat man in der Potentialmessungen solcher Lsgg. ein Mittel zur Best. von NO_2' . Eine solche Elektrode wäre ähnlich der sog. Elektrode zweiter Art (NERNST) eine für ein Anion umkehrbare. Gegenüber der LUTHERschen dritter Art handelt es sich hier zwar auch um 2 gekoppelte Gleichgewichte, aber um ein Löslichkeits- und ein Komplexgleichgewicht. Nach den Beständigkeitskonstanten muß das NO_2' stärker als das Cl^- sein, es ist als mittelstarkes Ion zu betrachten, dessen Salze meist ll. sind. (Z. f. anorg. Ch. 51. 1—28. 18/10. [8/8.])

MEUSSER.

Clarence A. Skinner, *Vergleichende Beobachtungen über die Entwicklung von Gas an der Kathode in Helium und Argon* (cf. Physikalische Ztschr. 6. 610; C. 1905. II. 1215). Der Vf. hat früher gezeigt, daß kurz nach Stromschluß in einer Vakuumröhre aus der Kathode in einer Heliumatmosphäre Wasserstoff nach dem FARADAYschen Gesetze entweicht; dasselbe gilt für Stickstoff an Kohlekathoden. In einer H- oder N-Atmosphäre tritt dagegen nur eine geringfügige Druckzunahme ein, die sich manchmal sogar in eine Druckverminderung umwandelt. Es wird daher die Vermutung ausgesprochen, daß an der Anode eine Absorption von N u. H, nicht aber von He eintritt, daß dagegen die an der Kathode entwickelte Menge Gas nur von der Stromstärke abhängt. Zur experimentellen Prüfung wurden Verss. in Argon und Helium ausgeführt; zur Messung der entwickelten Gasmenge diente die an einer MCLEODSchen Pumpe abgelesene Druckzunahme, die Elektroden bestanden aus polierten Metallspiegeln, und zwar aus Aluminium u. Magnesium. Anfänglich wächst die Druckzunahme proportional mit der Dauer des Stromdurchganges; allmählich aber bleibt sie hinter dem aus dem FARADAYschen Gesetze be-

rechneten Werte zurück, und zwar um so mehr, je größer die Stromstärke ist. Argon u. Helium verhalten sich völlig gleichartig. Die Verss. stehen also mit der oben ausgesprochenen Hypothese von einer Absorption seitens der Anode und der Indifferenz des zur Füllung verwendeten Gases völlig im Einklang. (Philos. Mag. [6] 12. 481—88. Nov. The Brace Laboratory of Physics. Univ. of Nebraska.)

SACKUR.

N. Parravano u. C. Marini, *Über die Unterphosphorsäure.* (Cf. S. 1159.) In einer $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6$ -Lsg. ist WO_3 wl. Für eine Lsg. von $\frac{1}{4}(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{WO}_3)$ ist $A_{1026} - A_{112} = 37,4$. Ein Vergleich der Leitvermögen der gemischten Lösung und der einzelnen Legg. zeigt, dass sich in der Tat mit MoO_3 und mit WO_3 Komplexionen bilden. Weiterer Zusatz von MoO_3 erniedrigt das Leitvermögen, aber nicht jene charakteristische Differenz, so dass die Vff. auf die Existenz weiterer Komplexe schließen. Die Differenzen von ca. 40 zeigen, dass der S. die Formel $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ zukommt.

Die Vff. elektrolysieren eine Lsg. von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{MoO}_3$ u. bestimmen die Überführungszahl des P u. des MoO_3 . Sie finden für beide die gleiche Zahl (ca. 0,40), was ein weiterer Beweis für die Existenz eines komplexen Anions ist. — Aus dem Leitvermögen der Lsgg. der freien $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ folgt eine Spaltung in drei Ionen: H^+ , H^+ und $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{--}$. Beim Neutralisieren geht das Leitvermögen durch ein Minimum, wenn auf 1 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ 2 NaOH zugefügt werden, ein zweites Minimum entspricht der Zus. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6$. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 305 bis 311. 2/9.*)

W. A. ROTH-Greifswald.

G. Arth und Crétien, *Über die Auflösung von Calciumsulfat in salzhaltigem Wasser.* Vff. haben den bei der Fabrikation der Leuchtsalze eintretenden, besonderen Fall — Ggw. von gesättigter Kochsalzlg., festem NaCl und überschüssigem CaSO_4 — studiert, indem sie 200 ccm einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Kochsalzlg. mit 5 g NaCl u. 5 g $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 15 Stunden lang unter fortwährendem Rühren einer bestimmten Temperatur aussetzten. Die Resultate waren folgende:

Temperatur	CaO	SO_3	Cl	CaSO_4 aus CaO	CaSO_4 aus SO_3
0°	0,1838	0,2548	15,253	0,4464	0,4334
10°	0,1845	0,2602	15,920	0,4477	0,4426
25°	0,1899	0,2670	15,967	0,4609	0,4542
40°	0,2035	0,2781	16,123	0,4938	0,4730
50°	0,2100	0,2841	16,270	0,5093	0,4832
60°	0,2185	0,2968	16,324	0,5305	0,5047
62,5°	—	0,2993	16,361	—	0,5091
65°	0,2240	0,2204	16,459	0,5435	0,3749
71°	0,2299	0,2135	16,486	0,5578	0,3631
75°	0,2309	0,2109	16,524	0,5603	0,3587
85°	0,2225	0,2069	16,670	0,5399	0,3519
99°	0,2068	0,2007	17,128	0,5066	0,3414

Die Löslichkeit des Calciumsulfats in Kochsalzlg. entspricht also niemals der Wahrheit, wenn die Berechnung auf Grund der Best. von nur einem Bestandteil, d. i. CaO oder SO_3 , erfolgt. Der gel. Kalk ist bei keiner Temperatur vollständig an H_2SO_4 gebunden. — Bei Abwesenheit von festem NaCl sind die Erscheinungen ganz ähnliche. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 778—81. 5/10.) DÜSTERBEHN.

de Forcrand, *Untersuchungen über den Gips.* THOMSEN hat die Lösungswärme

des Gipses zu $-0,300$ Kal. und diejenige des wasserfreien, bei niedriger Temperatur gewonnenen Sulfats zu $+4,440$ Kal. angegeben. Vf. fand dagegen bei der Best. der Lösungswärme des Gipses fast stets eine größere Wärmeabsorption ($-0,3$ bis $-1,0$ Kal.) und berechnete weiterhin auf Grund theoretischer Erwägungen den Wert $-0,69$ Kal. bei 10° . Die Lösungswärme des durch 3—4-stünd. Erhitzen von gefälltem Gips im trockenen Luftstrom auf 110° erhaltenen Hemihydrats, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ermittelte Vf. zu $+3,56$ Kal., diejenige des durch 4-stünd. Erhitzen von Gips auf 155° erhaltenen wasserfreien Sulfats, CaSO_4 , zu $+5,655$ Kal., diejenige des durch 15 Minuten langes Erhitzen auf Rotglut gewonnenen, wasserfreien Sulfats zu $+2,92$ Kal. bei 10° . Die Ergebnisse einer sich anschließenden theoretischen Erörterung dieser experimentellen Daten sind folgende.

Ist die einfachste Formel des Hemihydrats, $(\text{CaSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, so dürften die beiden anderen Modifikationen etwa den Formeln $(\text{CaSO}_4)_m \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{CaSO}_4)_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entsprechen und dem Gips die Formel $(\text{CaSO}_4)_{2m}(\text{H}_2\text{O})_{4n}$ zukommen, wobei n größer als 3 wäre. Das nicht kondensierte wasserfreie Sulfat würde dann $(\text{CaSO}_4)_2$, das auf Rotglut erhitzte, dem natürlichen Anhydrit analoge Sulfat $(\text{CaSO}_4)_m$ sein, wobei m größer als n wäre. Alle diese Tatsachen ständen in Übereinstimmung mit den Theorien und den experimentellen Daten. Die Tatsache, daß das Hemihydrat weniger stark polymerisiert ist, als der Gips, erklärt seine größere Löslichkeit, eine Verschiedenheit, welche es ermöglicht, in die Erstarrungstheorie des Gipses von LE CHATELIER die Übersättigung einzufügen. Der Umstand, daß das dem natürlichen Anhydrit analoge wasserfreie Sulfat nicht erstarrt, erklärt sich dadurch, daß dieses Sulfat nicht von selbst in das Hemihydrat übergehen kann. Seine Umwandlung in Hemihydrat würde von einer Depolymerisierung begleitet sein. Andererseits erstarrt das nicht kondensierte wasserfreie Sulfat deshalb, weil es von selbst in Hemihydrat übergehen kann. Dieser Übergang findet stets unter Wärmeentw. und ohne Depolymerisierung statt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 781—90. 5/10. [Jan.] Montpellier. Chem. Inst. d. Fak. d. Wiss.)

DÜSTERBEHN.

J. H. Van't Hoff, *Untersuchungen über die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. II. Künstliche Darstellung von Colemanit.* Die besondere Fähigkeit des Boronatrocalcits zur B. natürlicher Calciumborate hat auch zur B. von Colemanit geführt. In Porzellangefäßen besser als in Glasgefäßen verwandelt sich Boronatrocalcit in Lsg. 1 : 40 bei 100° innerhalb 48 Stdn. quantitativ in *Pandermit*. Die Spaltung findet auch bei niedrigerer, sogar bei gewöhnlicher Temperatur statt, indessen tritt hier die B. solcher Borate in den Vordergrund, die reicher an Borsäure sind, besonders von Dicalciumphosphaten, zu denen ja auch der Colemanit gehört. Bei 90° erfolgt, zumal wenn noch $0,5$ g Borsäure auf 100 g W. zugefügt sind, nach Einimpfung die B. des *Heptahydrats*, $(\text{CaO})_2(\text{B}_2\text{O}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, bei ca. 60° die B. des *Nonohydrats*, $(\text{CaO})_3(\text{B}_2\text{O}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Es ist zu erwarten, daß bei noch tieferen Temperaturen Tricalciumpentaborate entstehen, bei höherer Temperatur aber Monoborate.

Colemanit, dessen Erwähnung als Kunstprod. in der Literatur durch ROSE (Ann. der Pharm. 84. 228) und KRAUT (Arch. der Pharm. II. 112. 35) wohl auf einem Irrtum beruht, wurde von der Erkenntnis ausgehend darzustellen gesucht, daß er als Pentahydrat, $(\text{CaO})_3(\text{B}_2\text{O}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, das 3. Glied der eben erwähnten Dicalciumtriborate ist und andererseits zwischen dem aus Boronatrocalcit erhaltbaren *Pandermit*, einem Tetracalciumpentaborat, und Tricalciumpentaborat liegt. Seine Gewinnung gelang am besten mit quantitativer Ausbeute, wenn man 140 ccm W., 50 g NaCl, 4 g Boronatrocalcit und $0,4$ g Borsäure zur Vorbeugung von *Pandermit*-bildung mit $0,5$ g künstlichen Colemanits impfte, wie er vorher aus einer Mischung gleicher Teile Colemanit und Heptahydrat bei 83° unter Volumenkon-

traktion erhalten worden war, und 8 Tage in Porzellanflaschen auf 70° erhitze. Seine B. erfolgt aber auch bei allen anderen Temperaturen von 25° an aufwärts. Die Schwierigkeit der Darst. der natürlichen Borate von Ca und Mg steigert sich mit dem Ansteigen der Borsäure. Einimpfen erheblicher Mengen fertiger Kristalle erleichtert die B. sehr. Vf. macht gelegentlich darauf aufmerksam, daß letztere Erfahrung auch für die Herst. künstlicher Diamanten von Bedeutung werden könnte. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1906. 689—93. 18/10.*) LEIMBACH.

R. J. Meyer, Seltene Erden. Kurzer Überblick über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse der Systematik, physikalischen und chemischen Eigenschaften, Scheidung, Spektralanalyse, Fortschritte in der Reindarst. und Unterbringung im periodischen System der Elemente. (Naturw. Rundsch. 21. 527—30. 4/10. 546—48. 11/10. 555—57. 18/10. Berlin.) BLOCH.

C. Auer v. Welsbach, Über die Elemente der Yttergruppe. I. Teil. Vf. hat aus $\frac{1}{2}$ Tonne Roh-Ytteroal (aus Monazit) durch Verarbeiten des Nitrats nach seinem Oxydverf. insgesamt ca. 30 kg Dysprosium, Holmium, Erbium, Ytterbium abgeschieden. Zur weiteren Trennung bediente er sich eines neuen Verf., das sich darauf gründet, daß die Oxalate dieser Erden mit Ammoniumoxalat Doppelsalze bilden, welche in gesättigten Ammoniumoxalatlsgg. beträchtliche Löslichkeitsunterschiede zeigen und um so leichter übersättigte Lsgg. bilden, je leichter l. sie sind. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Löslichkeit außerordentlich, sofern die Lsg. (durch Zusatz von festem Salz) an Ammoniumoxalat gesättigt erhalten wird. Indem man die h. Lsg. nach Verdünnen mit der dreifachen Menge W. oder Ammoniumoxalatlsg. im Thermostaten bei 70°, 50° u. s. f. stehen läßt, erhält man eine Reihe (7—8) von Fraktionen, die bereits auffallende Farbenunterschiede zeigen. Jede einzelne Fraktion, sowie die Endmutterlauge nach dem Eindampfen wurde nach diesem Verf. mehrfach in bekannter systematischer Weise fraktioniert, bis schließlich etwa 100 Fraktionen erhalten wurden.

Die spektralanalytische Unters. gab bemerkenswerte Resultate, welche teils auf noch unbekannte Elemente, teils auf Zerlegbarkeit bekannter (Ytterbium) schließen lassen, und auf welche Vf. noch zurückkommen wird. (Monatshefte f. Chemie 27. 935—45. August. [26/4.]) GROSCHUFF.

G. Urbain, Untersuchungen über die seltenen Erden. (Fortsetzung von S. 207 und 852.) In seiner Zusammenfassung früherer Arbeiten (cf. C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 736; 140. 583. 1233; 141. 521. 954; 142. 785. 957. 1518; 143. 229; C. 1905. I. 67. 995; II. 19. 1222; 1906. I. 325. 1599. 1728; II. 410. 1038) fortfahrend, bespricht Vf. Reinigung und Eigenschaften des *Gadoliniums*. An der Identität des *Viktoriums* von CROOKES (Chem. News 91. 61; C. 1905. I. 796) mit dem Gadolinium hält Vf. fest.

Vf. bespricht weiterhin das *Terbium*, seine Geschichte, die von ihm durchgeführte Reindarst. und die Eigenschaften desselben. Es wird betont, daß dem Terbium ebenfalls drei (Linien-, Absorptions-, Phosphoreszenz-) Spektre, die früher drei verschiedenen, nicht isolierten Erden zugeschrieben wurden, zukommen.

Zum Schluß hebt Vf. hervor, daß zwischen Samarium u. Dysprosium drei u. nur drei Elemente: Europium, Gadolinium, Terbium existieren u. gibt eine Charakteristik des *Dysprosiums*. Letzteres wird mit den Elementen Z_{α} u. Z_{γ} von LECOQ DE BOISBAUDRAN, Δ von DEMARÇAY, X_{δ} von EXNER und G_{δ} (nicht G_{θ} , wie Vf. früher versehentlich schrieb) von CROOKES identifiziert. (Journal de Chimie Physique 4. 321—57. 27/10. Paris. Lab. f. phys. Chem. d. Univ.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

B. Menschutkin, *Über einige molekulare Verbindungen des Calciumchlorids*. Verbb. mit Alkoholen: Seit Entdeckung der Alkoholate des CaCl_2 durch GRAHAM (1827) wurden diese Verbb. allgemein bekannt, aber nur wenig untersucht. Im allgemeinen sind sie leicht erhältlich durch Auflösen des vollkommen wasserfreien CaCl_2 in möglichst trocknen AA. Hierbei erwärmt sich der A. ziemlich stark u. setzt beim Erkalten die Kristalle des betreffenden Alkoholats ab. Eine eingehende Unters. des Systems: $\text{CaCl}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ zeigte, daß sein Erstarrungsdiagramm aus drei sich schneidenden Kurven besteht: 1. Der Löslichkeitskurve der bis jetzt einzig bekannten Verb. $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$, welche sich aufwärts bis zu 55° , dem Umwandlungspunkte erstreckt. — 2. Der Löslichkeitskurve der Verb. $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$, die von 55° bis zu 178° , dem F. dieser Verb. verläuft, und 3. der Löslichkeitskurve eines an A. noch ärmeren Alkoholats, dessen Zus. nicht ermittelt wurde. Dieses Erstarrungsdiagramm ähnelt auffallend dem von BAKHUIS ROOZEBOOM (Rec. trav. chim. Pays-Bas 8. 1; C. 89. I. 500) so ausführlich untersuchten Zustandsdiagramm des Systems: $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Es verläuft nämlich die Löslichkeitskurve von $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ — analog derjenigen von $\alpha\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ — analog $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Andererseits aber ähnelt die Löslichkeitskurve von $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ auch derjenigen von $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$. Die nach dem bekannten ALEXEJEWSchen Verf. ermittelten Löslichkeiten der beiden Alkoholate sind folgende:

		Löslichkeit des $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ in CH_3OH .					
Temperatur	0°	10°	20°	31°	40°	50°	56°
Gew.-% des Alkoholats	33,7	37,9	42,1	47,2	52,5	57,2	61,3

		Löslichkeit des $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ in CH_3OH .							
Temperatur	55°	65°	75°	85°	95°	105°	115°	125°	135°
Mol.-% des Alkoholats	19,2	20,0	21,0	22,2	23,5	25,0	26,8	29,1	32,0
Temperatur	145°	150°	155°	160°	165°	170°	172°	174°	177°
Mol.-% des Alkoholats	35,6	38,0	40,9	44,6	49,5	56,6	61,7	68,5	100,0

Mit A. bildet CaCl_2 nur die Verb. $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, F. 97° , welche direkt in großen Kristallen erhalten wird, und deren Löslichkeit in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ beträgt:

Temperatur	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
Mol.-% des Alkoholats	8,9	10,9	13,5	16,8	20,9	26,3	33,7	44,0
Temperatur	75°	80°	85°	90°	$92,5^\circ$	95°	97°	
Mol.-% des Alkoholats	49,7	55,2	60,8	67,5	73,5	82,5	100,0	

Analog zusammengesetzte Verbb. wurden auch mit *Propyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol* erhalten, ihre Löslichkeiten in den betreffenden AA. ließen sich aber nicht genau feststellen. Im Gegensatz zu MgBr_2 , das hauptsächlich Verbb. nach dem Typus $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{ROH}$ bildet, sind die Alkoholate des CaCl_2 nach dem Typus $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{ROH}$ zusammengesetzt. Es wiederholt sich also dieselbe Erscheinung, die bereits von BIRON (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37. 1061; C. 1906. I. 736) für die Hydrate des CaCl_2 und MgCl_2 beobachtet wurde. Sonst kristallisieren die Alkoholate des CaCl_2 bedeutend leichter als diejenigen des MgBr_2 . Die Reihenfolge ihrer FF. ist genau dieselbe wie der FF. der MgBr_2 -Alkoholate, nämlich:

$\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$	F. 177°	$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$	F. 190°
$\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	„ 97°	$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	„ $108,5^\circ$
$\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	„ $87\text{--}88^\circ$	$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	„ 52°
$\text{CaCl}_2 \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ ca. „	105°	$\text{MgBr}_2 \cdot 6(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	„ 80°

Mit Isopropylalkohol bildet CaCl_2 kleine Nadeln der Verb. $\text{CaCl}_2 \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$. Mit tertiären AA. liefert es Alkoholate, die scheinbar nur 1 Mol. A. enthalten.

Verbb. mit einbasischen Fettsäuren. LIEBEN (Monatshefte f. Chemie 1. 919) und BENRATH (J. f. pr. Chem. [2] 72. 223; C. 1905. II. 1231), die die Einw. des CaCl_2 auf SS. zuerst studiert hatten, übersahen den enormen Einfluss der Feuchtigkeit auf diese Rk. u. konnten zu den *Acidaten* nicht gelangen. Wird aber vollkommen wasserfreies CaCl_2 in trocknen SS. aufgelöst, so verbindet es sich mit denselben zur Kristallacidaten, die aus h. SS. umkristallisiert werden können. Am eingehendsten untersuchte Vf. das System: $\text{CaCl}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$. Der F. $16,2^\circ$ der CH_3COOH wird durch CaCl_2 bis zu dem Eutektikum, das bei $11,1^\circ$ und einem Gehalt von 42% $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$ liegt, erniedrigt und von da ab bis zu 73° , dem F. der reinen Verb. $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$, die in Rhomboedern kristallisiert, erhöht. Die Löslichkeitskurve dieser Verb. in CH_3COOH ähnelt vollkommen derjenigen des Kristallacidats, $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$.

Löslichkeit des $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$ in CH_3COOH .

Temperatur	11,1°	20°	30°	35°	40°	45°
Mol.-% des Acidats . .	11,2	12,1	13,2	14,6	17,0	22,0
Temperatur	50°	55°	60°	65°	70°	73°
Mol.-% des Acidats . .	27,9	33,9	39,3	48,0	63,7	100,0.

Von anderen Fettsäuren löst Ameisensäure große Mengen von CaCl_2 auf, scheidet aber beim Erkalten kein Acidat ab. Propionsäure bildet die Verb. $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, kleine, dünne Blättchen; Buttersäure, ebenfalls in Blättchen kristallisierende Verb. $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$.

Verbb. mit Ester und Äther. Die bereits von LIEBIG (LIEBIGS Ann. 5. 36) entdeckte Verb. des Chloralciums mit Äthylacetat hat die Zus. $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ und ist im Äthylacetat fast unl. Ebenso zusammengesetzt sind die Verbb. $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ und $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{HCOOC}_2\text{H}_5$ und wahrscheinlich auch diejenige mit Propylacetat. Ferner erhielt Vf. Verbb. des CaCl_2 mit Methylal und Äthylal: $\text{CaCl}_2 \cdot \text{CH}_3(\text{OCH}_2)_2$, in kleinen, in Methylal unl. Nadeln und $\text{CaCl}_2 \cdot \text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ in langen Blättchen. (Isiwistja d. Petersburger polytechn. Inst. 1906. 5. 355—88. 3/11. [14/3.] Sep. v. Vf.)

v. ZAWIDZKI.

James Burmann, Darstellung von Methylamin aus Ammoniak und Methylsulfat.

Zur Darst. von Methylamin kühlt man 2 l 10%ig. wss. Ammoniak auf -5° ab, setzt 630 g käufliches Methylsulfat unter stetem Rühren in Portionen von etwa 10 ccm hinzu, unter Vermeidung einer Temperatursteigerung über 0° , rührt noch $\frac{1}{4}$ Stunde weiter, gießt die M. in 3 l k. 30%ig. Natronlauge, destilliert das freier werdende Gemisch von NH_3 und NH_2CH_3 in 20%ig. HCl hinein, dampft die salzsaure Lsg. bis zur beginnenden Kristallisation ein, läßt erkalten, saugt das abgeschiedene NH_4Cl ab, dampft die Mutterlauge vollends ein, trocknet den Rückstand bei 110° und zieht ihn mit absol. A. aus. Ausbeute ca. 35%. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 801—3. 5/10.)

DÜSTERBEHN.

H. D. Gibbs, Flüssiges Methylamin als Lösungsmittel und eine Studie über dessen chemische Reaktivität. FRANKLIN und dessen Mitarbeiter haben durch umfassende Unters. gezeigt, daß fl. Ammoniak sowohl als Lösungsmittel, als auch in seinen Rkk. gewisse Analogien mit dem W. zeigt. Es steht demnach zu erwarten, daß fl. Methylamin sich in gewisser Beziehung analog wie Methylalkohol verhält. Vf. hat die Löslichkeit einer großen Anzahl von Verbb. in fl. Methylamin geprüft und berichtet gleichzeitig über einige dabei auftretende Rkk., sowie über die Er-

gebnisse der qualitativen Messung der Leitfähigkeit der Lsgg. Über quantitative Leitfähigkeitsmessungen soll später berichtet werden. Die Verss. wurden im allgemeinen in der Weise ausgeführt, dafs in einem geeigneten (im Original abgebildeten) App. die zu untersuchenden Substanzen mit fl. Methylamin zusammengebracht wurden. Durch Kühlung mit fl. NH_3 wurde in vielen Fällen die Ausscheidung von Kristallen herbeigeführt. Betreffs der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Die Verss. führten zu den folgenden Resultaten:

Fl. Methylamin ist ein auffallend gutes Lösungsmittel für organische Verbb. und übertrifft in dieser Beziehung fl. NH_3 und wahrscheinlich auch Methylalkohol. Dagegen ist es ein weniger gutes Lösungsmittel für anorganische Verbb. als fl. NH_3 , steht als solches weit hinter dem W. zurück und scheint dem Methylalkohol nahe zu kommen. Es ist äufserst reaktionsfähig u. übertrifft in der Fähigkeit, sowohl auf organ., als auch auf anorgan. Verbb. einzuwirken all die drei anderen Lösungsmittel, besonders das fl. NH_3 . Nächst dem Lösungsvermögen ist die charakteristischste Eigenschaft des fl. Methylamins die Fähigkeit, sich mit gewissen Verbb., sowohl organischen als auch anorganischen, als Kristallmethylamin zu vereinigen. Von Verbb. dieser Art sind in der Literatur schon früher beschrieben worden: LiCl mit 1, 2, 3 u. $4\text{CH}_3\text{NH}_2$, $\text{ZrCl}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{NH}_2$, $\text{ThCl}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{NH}_2$, $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{NH}_2$, $\text{AgCl} \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$, $\text{AgBr} \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$, $\text{AgJ} \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$, $2\text{AgJ} \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OH} \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$. Ausserdem beschreibt Vf. die folgenden, teilweise Kristallmethylamin enthaltenden Verbb.

Organ. Verbb. *Additionsprod. mit Phenol*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$, farblose Nadeln, F. 8,5—9,0°. — *Additionsprod. mit Hydrochinon*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{ONH}_2\text{CH}_2)_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{NH}_2$, rosa gefärbte Kristalle, die weit unter Zimmertemperatur schmelzen u. bei Zimmertemperatur u. gewöhnlichem Druck ziemlich beständig sind. — *Additionsprod. mit Resorcin*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{ONH}_2\text{CH}_2)_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{NH}_2$, hellgrüne Kristalle, die beim Schmelzen Methylamin abgeben und in hellgrüne Kristalle von der Zus. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{ONH}_2\text{CH}_2)_2$ übergehen. Letztere sind bei Atmosphärendruck u. Zimmertemperatur ziemlich beständig, aber weniger, als das entsprechende Hydrochinonderivat. Unter dem Einflusse einer Quecksilberpumpe wird noch mehr Methylamin abgegeben und eine amorphe, weisse M. gebildet, deren Zus. $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{ONH}_2\text{CH}_2$ ist. Sie schmilzt bei 95° zu einer roten Fl., die beim Erkalten zu glänzend roten Kristallen erstarrt. — *Additionsprod. mit α -Naphthol*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ONH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$, farblose Kristalle, F. ca. 37°, gibt unter vermindertem Drucke Methylamin ab und geht in eine weisse amorphe M. von der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ONH}_2\text{CH}_2$ über. — *Additionsprod. mit β -Naphthol*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ONH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$ (?), visköse Fl. — *Additionsprod. mit m-Nitrobenzaldehyd*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{CHO} \cdot 6\text{CH}_3\text{NH}_2$, dunkelrote Kristalle, F. scharf -9°, unter der Wirkung einer Quecksilberpumpe gehen sie in heller gefärbte Kristalle von der Zus. $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{CHO} \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$ über, die bei 47° unter Zers. schmelzen. — *Additionsprod. mit Galaktose* (?), $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{CHO} \cdot 2\text{CH}_3\text{NH}_2$, visköse, beim Stehen erstarrende M. — *Methylammoniumacetat*, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_3\text{CH}_3$, farblose Kristalle, die etwas Kristallmethylamin enthalten, das bei Atmosphärendruck abgegeben wird, F. 80°; sll. in W. Beim Erhitzen über den F. im geschlossenen Rohr wird wahrscheinlich Methylacetamid gebildet. — *Phenyllessigsäures Methylammonium*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}_2\text{NH}_3\text{CH}_3$, die Kristallmethylamin enthaltenden Kristalle geben, wie das Acetat, leicht Methylamin ab. Sll. in W. — *Palmitinsäures Methylammonium*, $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{CO}_2\text{NH}_3\text{CH}_3$, F. 62°, ll. in W. — *Bernsteinsäures Methylammonium*, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO}_2\text{NH}_3\text{CH}_3)_2$, sehr hygroskopische M., die bei 130° sich zu zers. beginnt und bei 150° vollkommen geschmolzen ist. — *Weinsäures Methylammonium*, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{NH}_3\text{CH}_3)_2$, F. 148°, wahrscheinlich unter Zers. Das Salz ist so stark kyroskopisch, dafs es sich in der kleinsten Menge W. löst und im Vakuumexsikkator über H_2SO_4 nicht wieder getrocknet werden kann. — *Methylammoniumbenzoat*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{NH}_3\text{CH}_3$, weisse, sehr

hygroskopische M., F. (beim Erhitzen im zugeschmolzenen Röhrchen) 110—112°, ll. in Methylalkohol, A., unl. in Ä. — *o*-Nitrobenzoesaures Methylammonium, $C_6H_4NO_2CO_2NH_3CH_3$, blafsgelbe Nadeln, F. 128—129°, ll. in W., A., unl. in Ä. — Methylammoniumphthalat, $C_6H_4(CO_2NH_3CH_3)_2$, farblose Kristalle (aus W.), die sich beim Erhitzen zers. — Bei der Einw. von fl. Methylamin auf Phtalsäureanhydrid entsteht wahrscheinlich methylphthalaminsaures Methylammonium, $C_6H_4(CONHCH_3)(CO_2NH_3CH_3)$, sternförmige Kristalle (aus W.), ll. in W. — Harnsaures Methylammonium, $C_6H_4N_4O_6 \cdot CH_3NH_2$, weißes Pulver, das sich beim Erhitzen zers., ohne zu schmelzen. — Hippursaures Methylammonium, $C_6H_5CONHCH_2CO_2NH_3CH_3$, ll. in W. — Auf Äthylenbromid wirkt fl. Methylamin sehr energisch ein unter B. von Äthyldimethyläminhydrobromid, $C_2H_4(NHCH_3)HBr$. Würfelförmige, sehr hygroskopische Kristalle, unl. in trockenem Ä., F. 179° (unscharf). — Additionsprod. mit Nitromethan, $CH_3NO_2 \cdot CH_3NH_2$, farblose Kristalle, F. —8 bis —7,5°. — Additionsprod. mit Diphenylketoxim, $(C_6H_5)_2CNOH \cdot CH_3NH_2$, farblose Kristalle, die sich einige Grade unterhalb 140° in Methylamin und das Oxim spalten, welches letzteres bei 140° schmilzt.

Noch nicht beschriebene Additionsprod. mit anorgan. Verb. erhielt Vf. bei den folgenden Salzen: $BiCl_3$ (ist in fl. Methylamin all. und gibt ein weißes Prod., das wahrscheinlich den FRANKLINSchen ammonobasischen Salzen, vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 826; C. 1905. II. 603, analog ist), $CdJ_2(CdJ_2 \cdot 4CH_3NH_2)$, $CaCl_2$, $Cu_2Cl_2(?)$, $CuSO_4(?)$, $CrCl_3$, $LiCl$, $LiNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, $HgCl_2$, $Hg_2Cl_2(?)$, Methylquecksilberchlorid, $Hg(CN)_2(?)$, HgJ_2 und $AgNO_3$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1395—1422. Oktober. [15/5.] Food Lab. of the San Francisco Health Commission.)

ALEXANDER.

A. Beychler, Über den hemmenden oder lähmenden Einfluss des Chloroforms (und einiger anderer Substanzen) auf die zur Bildung der Organomagnesiumverbindungen führenden Reaktionen. Vf. berichtet über eine Reihe von Verss., aus denen hervorgeht, daß Chlf. und einige andere Substanzen, wie CCl_4 , Bromoform, Aceton und Essigester, die Rk. zwischen dem Halogenalkyl u. Mg in äth. Lsg. verzögern, bezw. den Fortgang dieser Rk. lähmen. Zur Erklärung dieser Vorgänge nimmt Vf. an, daß die B. der Organomagnesiumverb. von einer solchen von Katalysatoren begleitet ist. Diese Katalysatoren vermögen einerseits die Umwandlungen, denen sie ihre B. verdanken, mehr und mehr zu beleben, andererseits die Aktivität des Systems, welches für sich allein unbegrenzt lange untätig bleiben würde, hervorzurufen. Ferner sind diese Katalysatoren außerordentlich empfindlich, vor allem gegen Chlf. Hieraus ergibt sich folgendes. Zur Verhinderung oder Verzögerung der B. einer Organomagnesiumverb. muß das Chlf. in einer um so stärkeren Konzentration zugegen sein, je rascher die zur B. der Organomagnesiumverb. führende Rk. den Katalysator hervorbringt. Diese Katalysatoren sind nur sekundäre, im allgemeinen in geringer Menge auftretende Prodd. der Hauptrk. und mit den Verb. $RMgX$ nicht identisch. Die chemische Natur der Katalysatoren ist zurzeit noch unbekannt. Möglicherweise liegt die Lsg. dieses Problems in der Formel MgR_2 . (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 803—11. 5/10.)

DÜSTERBEHN.

Delacre, Über den sekundären und tertiären Pinakolinalkohol und ihre Trennung. (Vgl. S. 499 u. 756.) Der mit Hilfe der GRIGNARDSchen Rk. aus Isopropylbromid u. Aceton entstehende tertiäre Alkohol, $(CH_3)_2COH \cdot CH(CH_3)_2$, Kp_{748} 118,8—119,6°, ist erst dann rein, wenn er einen oder mehrere Tage mit festem KOH in Berührung gewesen ist. Er sd. alsdann bei 118,5° und erstarrt bei —10,5°, während er vor dieser Behandlung mit KOH selbst bei —15° noch nicht fest wurde. Das Chlorid dieses tertiären Alkohols scheint mit demjenigen des Pinakolinalkohols identisch zu sein. Das durch Erhitzen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid am

Rückfluskkühler entstehende *Acetat* zeigt keinen festen Kp.; beim Erhitzen mit 3 Tln. pulverisiertem KOH am Rückfluskkühler regeneriert das auf die angegebene Weise oder aus Acetylchlorid in Ggw. von Na gewonnene *Acetat* den ihm zu Grunde liegenden Alkohol. Wird letzterer mit 1,5 Tln. Essigsäureanhydrid 3 Tage im Rohr auf 200° erhitzt, so bildet sich hauptsächlich *Tetramethyläthylen*. Werden 15 g des tertiären Alkohols mit 500 g 5%ig. H₂SO₄ 1/2 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt u. alsdann der Wasserdampfdest. unterworfen, so gehen 9 g KW-stoff über, während der Pinakolinalkohol unter den gleichen Versuchsbedingungen unzers. bleibt u. sich dadurch leicht von dem ersteren Alkohol trennen läßt. Der tertiäre Alkohol ist also unter allen Umständen symmetrischer, als der Pinakolinalkohol. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 811—16. 5/10. Gent. Univ.) DÜSTERBEHN.

B. Menschutkin, *Über Ätherate der Halogenverbindungen des Magnesiums.*

IX. Mitteilung. *Über Verbindungen des Brommagnesiums und Jodmagnesiums mit Säurederivaten.* (Forts. von ISWIETNA des Petersburger Polytechnikums 5. 293; C. 1906. II. 1481.) Vf. schildert in dieser Mitteilung die Erstarrungsdiagramme und die Löslichkeiten der Verb. des MgBr₂ und MgJ₂ mit Essigsäurederivaten, nämlich mit Acetamid, Acetonitril, Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid und ausserdem noch mit Benzoylchlorid. Alle diese Verb. werden direkt durch das Zusammenschmelzen der betreffenden Komponenten erhalten und zeigen, mit Ausnahme der beiden zuletzt genannten, den normalen Typus MgX₂·6R.

Verb. mit Acetamid. Beim Auflösen steigender Mengen von MgBr₂ in geschmolzenem Acetamid wird dessen F. 82° so lange erniedrigt, bis bei einem Gehalt von 19,17% MgBr₂ die eutektische Temperatur von 50,5° erreicht ist. Weitere Zusätze von MgBr₂ erhöhen die Erstarrungstemperatur bis zu dem F. 169° der Verb. MgBr₂·6CH₃CONH₂. Dieselbe kristallisiert in sternartig verwachsenen Tafeln, welche in A. ohne Zers. l. sind. Durch Zusätze von MgBr₂ zu dieser Verb. wird ihre Erstarrungstemperatur so lange erniedrigt, bis das zweite Eutektikum bei 136° und der Zus. MgBr₂·3,75CH₃CONH₂ erreicht ist. Von nun an steigt die Erstarrungstemperatur bis zu dem F. 160°(?) der zweiten Verb. MgBr₂·2CH₃CONH₂. Die genaue Feststellung dieses Teiles der Erstarrungskurve bietet große Schwierigkeiten, da die betreffenden Schmelzen glasartig erstarren.

Die Löslichkeit des MgBr₂·6CH₃CONH₂ in CH₃CONH₂ beträgt:

Temperatur	50,5°	60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°
Mol.-% d. Verb.	12,3	12,6	13,1	13,7	14,5	15,5	16,9	18,9
Temperatur	130°	140°	150°	155°	160°	165°	167°	169°
Mol.-% d. Verb.	21,7	25,2	30,7	33,7	39,5	50,1	58,5	100,0

Analog dem Bromid verhält sich das MgJ₂ dem Acetamid gegenüber. Auch in diesem Falle wird durch Zusätze von MgJ₂ der F. des Acetamids bis zum Eutektikum, F. 49°, Zus. MgJ₂·15,1CH₃CONH₂ erniedrigt, und weiterhin bis zu 177°, der Erstarrungstemperatur der Verb. MgJ₂·6CH₃CONH₂ (F. 169°) erhöht.

Die Löslichkeit des MgJ₂·6CH₃CONH₂ in CH₃CONH₂ beträgt:

Temperatur	49°	60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°	130°
Mol.-% d. Verb.	10,7	11,8	12,9	14,0	15,2	16,6	18,2	20,2	22,8
Temperatur	140°	150°	160°	165°	170°	173°	175°	177°	
Mol.-% d. Verb.	25,9	30,0	35,5	41,1	48,1	57,3	70,4	100,0	

Durch Auflösen von MgBr₂ in Acetanilid wird der F. 112° desselben zunächst bis zum Eutektikum, das bei 107,5° und der Zus. MgBr₂·81CH₃CONHC₆H₅ liegt, erniedrigt und hierauf bis zu 209°, dem F. der Verb. MgBr₂·6CH₃CONHC₆H₅ erhöht.

Die Löslichkeit des $MgBr_2 \cdot 6CH_3CONHC_3H_5$ in $CH_3CONHC_3H_5$ beträgt:

Temperatur	107,5°	120°	130°	140°	150°	160°	170°	175°
Mol.-% d. Verb.	1,3	2,0	2,5	3,1	3,7	4,4	5,1	6,0
Temperatur	180°	185°	190°	195°	200°	205°	207°	209°
Mol.-% d. Verb.	7,0	8,1	9,3	11,6	15,6	27,0	39,0	100,0

Verbb. des Acetonitrils mit anorganischen Salzen, insbesondere den Chloriden, wurden bereits mehrmals dargestellt und beschrieben, wie z. B. die Verbb. mit $CuCl$ von RABAUT (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 785; C. 98. II. 859), mit $AlCl_3$ von FERRIER (Dissert. Caen 1896), mit $TiCl_4$, $SnCl_2$, $SbCl_5$, $AuCl_3$ u. $PtCl_4$ von HENKE (LIEBIGS Ann. 106. 280). Mit $MgJ_2 \cdot 2Ae$ reagiert Acetonitril sehr leicht unter B. der Verb. $MgJ_2 \cdot 6CH_3CN$, welche farblose, sternartig gruppierte lange Tafeln darstellt. Dieselben sind sehr hygroskopisch und zersetzen sich bereits bei ca. 88°, ohne ihren F. erreicht zu haben.

Die Löslichkeit des $MgJ_2 \cdot 6CH_3CN$ in CH_3CN beträgt:

Temperatur	0°	10°	20°	30°	40°	50°	55°
Mol.-% d. Verb.	4,5	5,3	6,2	7,3	8,5	9,8	10,6
Temperatur	60°	65°	70°	75°	80°	85°	89°
Mol.-% d. Verb.	11,6	12,8	14,3	16,5	20,3	27,7	45,7

Mit $MgBr_2$ verbindet sich Acetonitril bei weitem nicht so leicht. Die Löslichkeitskurve des $MgBr_2$ in CH_3CN weist bei ca. 76° einen Knick auf. Oberhalb desselben scheidet sich aus den Lsgg. die gut kristallisierende Verb. $MgBr_2 \cdot 3CH_3CN$, F. ca. 132°, ab, unterhalb von 76° die Verb. $MgBr_2 \cdot 4CH_3CN$. Beide sind außerordentlich hygroskopisch.

Essigsäureanhydrid reagiert mit $MgBr_2 \cdot 2Ae$ sehr energisch unter B. einer schlecht kristallisierenden, außerordentlich hygroskopischen Verbindung $MgBr_2 \cdot 6(CH_3CO)_2O$, F. 136—137°.

Die Löslichkeit des $MgBr_2 \cdot 6(CH_3CO)_2O$ in $(CH_3CO)_2O$ beträgt:

Temperatur	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
Mol.-% d. Verb.	4,3	4,5	4,7	5,0	5,4	5,9	6,5	7,2	8,1
Temperatur	90°	100°	110°	120°	125°	130°	133°	135°	136,5°
Mol.-% d. Verb.	9,2	10,5	12,0	14,9	18,0	23,1	30,1	41,0	100,0

Im Gegensatz zu dem Anhydrid wirkt Acetylchlorid auf $MgBr_2 \cdot 2Ae$ nur wenig energisch unter B. einer nicht kristallinischen Verb. $MgBr_2 \cdot CH_3COCl$, die im Acetylchlorid kaum l. ist. Die Verb. des $MgBr_2$ mit Benzoylchlorid ist kristallinisch und hat die Zus. $MgBr_2 \cdot C_6H_5COCl$. (Isiwistja d. Petersburger polytechn. Inst. 1906. 5. 317—53. 3/11. [14/3.] Sep. v. Vf.)

V. ZAWIDZKI.

Otto Biesser, Zur Kenntnis der optischen Isomeren des Arginins und Ornithins. Hauptziel der Arbeit war Darst. und Charakterisierung des bisher unbekanntes l-Arginins, zu welchem Zwecke die Darst. größerer Mengen d-Arginins und des Racemkörpers nötig waren. Ferner wurden die drei optischen Isomeren in einer Anzahl ihrer Verbb. verglichen.

A) Das d-Arginin. Darst. 200 g Edestin werden mit 600 g HCl (D. 1,19) übergossen, am Rückfluschkühler 1—1½ Stde. auf dem Wasserbade, dann im Ölbad (bei ca. 130°) bis zum lebhaften Sieden erhitzt, nach 12—14 Stdn. die dunkelbraune Lsg. in einer Porzellanschale über freier Flamme stark eingengt, der Rückstand in W. aufgenommen, ein aliquoter Teil auf Säuregehalt titriert. Der Gehalt an freier S. muß dann auf ca. 5% gebracht werden. Die salzsaure Lsg. wird mit

einem geringen Überschuss von Phosphorwolframsäure versetzt u. mindestens 12 Stdn. stehen gelassen. Der Nd. wird abgesaugt, mit 5% ig. H_2SO_4 (mit einigen Tropfen Phosphorwolframsäure) bis zur HCl-Freiheit gewaschen, in W. gut verrieben u. in sd. W. eingetragen, dann die Fl. mit in der Wärme gesättigter Barytlsg. bis zur stark alkal. Rk. versetzt, sofort abgesaugt, die alkal. Filtrate sofort entweder durch CO_2 oder durch verd. HNO_3 neutralisiert, die neutralen Lsgg. in Porzellanschalen eingedampft. Die Trennung des Arginins von Lysin und Histidin geschah nach dem KOSSEL-KUTSCHERSCHEN Ag-Verf. Für je 200 g Edestin sind etwa 250 g Silbernitrat anzuwenden. Das schließliche gewonnene d-Arginincarbonat kristallisiert beim Stehen an der Luft zu einer festen, undeutlich strahlig-kristallinischen Masse. Zur Reinigung des Carbonats wird zu einer nicht zu verd. Lsg. desselben alkoh. Pikrinsäurelsg. in geringem Überschuss hinzugesetzt. Das *Pikrat* fällt als gelber, flockiger Nd. Aus h. W. umkristallisiert pilzhutförmige Aggregate von langen, seidenglänzenden Nadeln. F. 205—206°. 100 cem W. lösen bei 16° 0,49 Teile. Zus. $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. — *d-Argininmononitrat*, $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Darst. durch Neutralisation des Carbonats mit verd. HNO_3 . Zum Umkristallisieren wird die konz. wss. Lsg. des Nitrats mit viel A. und so lange mit \bar{A} . versetzt, bis keine Trübung entsteht. Aus der äth. Lsg. schöne, sehr feine, weiße Kristallnadeln. F. 126°, scharf. Stark hygroskopisch. — *d-Arginindinitrat*, $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot 2HNO_3$, gut ausgebildete, farblose Kristalle aus einer Lsg. des Mononitrats in verd. HNO_3 . F. 150°, unscharf. — *d-Argininkupferniträt*, $(C_6H_{14}N_4O_2)_2Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$, durch Kochen des Mononitrats mit Kupfercarbonat. Tiefblaue, gut ausgebildete Kristalle. F. des wasserhaltigen Salzes 113°, des wasserfreien 234°. — *Saures d-Argininsilbernitrat*, $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HNO_3 + AgNO_3$, durch Hinzufügen der berechneten Menge festen $AgNO_3$ zu einer konz. wss. Lsg. des Mononitrats; man versetzt mit viel A. u. dann mit \bar{A} . Aggregate von weißen Kristallnadeln. F. 183°. — *d-Argininpikrolonat*, $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot C_{10}H_7N_3O_5 + H_2O$, durch Zusatz von alkoh. Pikrolonsäurelsg. zur Lsg. des Carbonats; schön kristallinischer, gelber Nd. 100 cem W. lösen bei 16° 0,05 Tle. F. 231°. — *d-Arginin- β -naphthalinsulfoverb.*, $C_6H_{13}N_4O_2 \cdot SO_2H_7C_{10}$. Darst. nach E. FISCHER und BERGELL durch Lösen in wenig h. A. und Zufügen von heißem W. gereinigt. Weißes, leichtes Pulver. F. 87—88°, unscharf.

B) Das racemische Arginin. Darst. 10 g des d-Carbonats werden in ganz wenig konz. H_2SO_4 gel., zu der geklärten Lsg. 50 cem 90% ig. H_2SO_4 hinzugegeben und die etwa 50% freie S. enthaltende Lsg. 33 Stdn. auf 160—180° im Bombenrohr erhitzt. Die Lsg. ist optisch-inaktiv. Weitere Darst. nach dem Ag-Verf. — Das *racemische Carbonat*, harte Kristalle, ist bedeutend stärker hygroskopisch als die d-Verb. Ausbeute nur 50—60% vom d-Carbonat infolge hydrolytischer Spaltung bei der Racemisierung. — *r-Argininpikrat*, $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, ohne Kristallwasser. 100 cem W. lösen bei 10° 0,22 Tle. F. 200—201°. — *r-Argininmononitrat*, $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HNO_3$ (KUTSCHER, Ztschr. f. physiol. Ch. 28. 90; C. 1899. II. 561) F. 217°. — *r-Arginindinitrat*, $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot 2HNO_3$, schön ausgebildete, durchsichtige Kristallaggregate, sl. in W., F. 151°. — *r-Argininkupferniträt*, $(C_6H_{14}N_4O_2)_2Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$, wl. in W., gut ausgebildete, blaue Kristalle, F. 228—229°. — *r-Argininsilbernitrat*, $(C_6H_{14}N_4O_2)_2AgNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Schön ausgebildete Büschel von weißen Kristallnadeln. F. 170—172°, nicht scharf, unter Zers. — *r-Argininpikrolonat*, $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot C_{10}H_7N_3O_5$. 100 cem W. lösen bei 16° 0,03 Teile. F. 248°. — *r-Arginin- β -naphthalinsulfoverb.*, $C_6H_{13}N_4O_2 \cdot SO_2H_7C_{10} + \frac{1}{2}H_2O$, sl. in A. F. unscharf gegen 82—83°, auch 85—90°.

C) Das l-Arginin. Je 10 g racemisches Arginincarbonat wurden in 300 cem W. gel., mit 30 cem Leberpresssaft und 10 cem Toluol versetzt, 20 Stdn. bei 37° digeriert, dann verjagt man das Toluol auf dem Wasserbade, enteiweißst durch Aufkochen mit Essigsäure. Die essigsäure Lsg. dreht nach rechts. Man fügt bis

5% H_2SO_4 zur Lsg. und fällt das l-Arginin und das d-Ornithin mittels Phosphorwolframsäure. Weiterbehandlung wie beim d-Arginin. $[\alpha]_D^{20}$ für $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{HNO}_3$ —16,65, —15,21, —16,39 (bei 3, 4, 5 Mol. HNO_3 auf 1 Mol. $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{HNO}_3$); $[\alpha]_D^{30}$ für $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{HCl}$ (bei 7 Mol. HCl auf 1 Mol. der Verb.) —20,51. Die dargestellten Verbb.: *l*-Argininpikrat, *l*-Argininmononitrat, *l*-Arginindinitrat, *l*-Argininkupfernitrat, *l*-Argininsilbernitrat, *l*-Argininpikrolonat, *l*-Argininnaphtalinsulfoverb. gleichen denen der r-Verbb. völlig.

Die hydrolytische Spaltung eines Teiles des im Bombenrohr erhitzten Arginins führte zu einem racemischen Ornithin, die Fermentspaltung des r-Arginins zum *d*-Ornithin. Zur Isolierung letzterer Verb. aus den Filtraten des Ag-Nd. vom l-Arginin wurde die alkal. Lsg. mit H_2SO_4 versetzt, H_2S eingeleitet, mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ neutralisiert, im stark sauren Filtrat von BaSO_4 mit Phosphorwolframsäure gefällt, der Nd. abgesaugt, durch Baryt zerlegt. Das schließlicb erhaltene d-Ornithincarbonat bildet eine gelbliche, sirupöse Masse. Eine Probe mit HNO_3 angesäuert, dreht nach rechts. Zusatz von alkoh. Pikrinsäure zur Lsg. des Carbonats gibt das gut kristallisierende *Monopikrat*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$. F. 198—199°. — *d*-Ornithin- β -naphtalinsulfoverb., $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2(\text{SO}_3\text{H}_7\text{C}_{10})_2$. Darst. wie beim d-Arginin; ist in A. u. W. weit schwerer l. als die Argininverb. Fällt aus A. u. W. als körniger, weißer Nd., trocken ein leichtes Pulver. F. 189°. — Das *racemische Ornithin* wurde aus dem Filtrat von der Ag-Fällung des racemischen Arginins in gleicher Weise wie für das d-Ornithin beschrieben, gewonnen. Ein Teil des sirupösen Carbonats in salpetersaurer Lsg. zeigte keine Drehung. — *Pikrat*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7)_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, glänzende, ockergelbe Plättchen. F. bei 183—184° unter Zers. — β -Naphthalinsulfoverb., $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2(\text{SO}_3\text{H}_7\text{C}_{10})_2$, in A. u. W. schwerer l. als die Argininverb., F. 195 bis 196°. — Das *Monopikrat*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, aus einem nach SÖRENSEN synthetisch dargestellten Präparat schm. bei 170° (unscharf). Ockerfarbene Kristalle. Die Naphthalinsulfoverb. des synthetischen Präparates hatte mit der des natürlichen r-Ornithins übereinstimmende Eigenschaften. (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 210—46. 31/10. [3/8.] Heidelberg. Physiol. Inst.) RONA.

H. Pellet und Ch. Fribourg, *Studie über die Löslichkeit der Saccharose in Wasser in Gegenwart von Invertzucker*. Die vorliegenden Verss. haben ergeben: 1. Eine gesättigte Lsg. von Saccharose vermag noch Invertzucker zu lösen. — 2. Eine gesättigte Lsg. von kristallisierbarem Zucker kann nach der Inversion noch Saccharose aufnehmen. — 3. In einer gesättigten Lsg., welche gleiche Teile Saccharose u. Invertzucker enthält, wird durch 1 Tl. W. bei 29° 3,5 Tle. Trockensubstanz in Lsg. erhalten gegen 2,18—2,2 bei reiner Rohrzuckerlsg. In einer mit Saccharose gesättigten Invertzuckerlsg., die 69 Tle. Saccharose auf 100 Tle. Invertzucker enthält, werden bei 29° durch 1 Tl. W. 3,9 Tle. Trockensubstanz in Lsg. gehalten. — 4. Auf die in einem Nachprod. der Rohrzuckerfabrikation enthaltene Wassermenge kann man daher nicht den Löslichkeitskoeffizienten des reinen Zuckers anwenden, da hier erhebliche Mengen von Invertzucker vorhanden sind. — 5. Für Lsgg., die Saccharose u. Invertzucker enthalten, kann man annehmen, das bei fortgesetzter Kristallisation eine Invertzuckerlsg. erhalten wird, die mit Saccharose im Verhältnis 1:0,69 gesättigt ist. Da die Nichtzuckerstoffe den Einfluß des Invertzuckers sicher modifizieren, ist es schwer, wenn nicht unmöglich, den Koeffizienten für das Melassebildungsvermögen der *Glucose* anzugeben.

Im Anschluß hieran zeigen Vff., das gesättigte Saccharoselsgg. um so viskoser werden, je mehr Invertzucker sie enthalten. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 304—15. September.) MACH.

Georges Tanret, *Über die Melkzitose und Turanose*. (Kurzes Ref. nach C. r.

d. l'Acad. des sciences s. S. 424.) Nachzutragen ist folgendes: Die Melezitose, $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 2H_2O$, verliert ihr Kristallwasser vollständig erst bei $130-135^\circ$ unter beginnender Zers., zur Hälfte bereits über H_2SO_4 . Die Kristalle der Melezitose erscheinen, ohne verwirrt zu sein, mehr oder weniger matt. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich die Melezitose in 2,5 Tln. W., 16,4 Tln. 60% ig, 41 Tln. 70% ig, 144 Tln. 80% ig, 299 Tln. 90% ig. A. Die bei 110° getrocknete Melezitose schm. auf dem MAQUENNESchen Block bei 155° und besitzt das $[\alpha]_D = +88^\circ 6'$, die wasserhaltige Melezitose das $[\alpha]_D = +83^\circ 85'$ (2 g gel. in W. zu 19,75 cem), woraus für die wasserfreie Melezitose das $[\alpha]_D = +89^\circ 3'$ folgt. Der Geschmack der Melezitose ist wenig süß. — Die Turanose ist in W. und Holzgeist in allen Verhältnissen, bei 22° in 30 Tln. $99,4\%$ ig, in 15,4 Tln. 95% ig. A. l.; der Geschmack ist stark süß. Gegen Brom ist die Turanose beständig, durch Na-Amalgam wird sie langsam u. unvollständig reduziert. Aus Mangel an Material konnten die Reduktionsprodd. noch nicht näher charakterisiert werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 816—25. 5/10.) DÜSTERBEHN.

Oswald Silberrad u. Robert Crosbie Farmer, *Die allmähliche Verschlechterung der Nitrocellulose bei der Lagerung.* (Vgl. S. 1046.) An der Hand eines umfangreichen experimentellen Materials untersuchen die Vf. die physikalischen u. chemischen Veränderungen zahlreicher verschiedener Nitrocellulosen bei der Lagerung, sowie die Einflüsse der Temperatur und Feuchtigkeit auf diese Veränderungen. (J. Soc. Chem. Ind. 25. 961—72. 31/10. [10/10.*]) POSNER.

John Zeleny und Anthony Zeleny, *Die Temperatur fester Kohlensäure und ihrer Mischungen mit Äther und Alkohol bei verschiedenen Drucken.* (Cf. S. 1486.) Die bisherigen Temperatur-Druckangaben widersprechen sich. Die Vf. messen wieder mit einem Ni-Fe-Thermoelement, das sie sorgfältig eichen. Die Fixtemperaturen sind $-78,34^\circ$ (CO_2 -A. bei Atmosphärendruck) u. $-103,9^\circ$ (Kp. von Äthylen bei Atmosphärendruck). Entfernt man von reinem CO_2 -Schnee den CO_2 -Dampf ständig, so sinkt die Temperatur erheblich (bis um 15°). Zusatz von Ä. macht die Temperatur gegen Zug unempfindlich. Zusatz von A. ist nicht so günstig. Für alle drei Kühlmittel ergeben sich bei allen Drucken dieselben Temperaturen. Bei n. Barometerstand ändert 1 cm Druckänderung die Temperatur um $0,17^\circ$, während bei 2 cm Druck die Änderung 20-mal so groß ist. Die Vf. messen zwischen 2 cm Druck ($-116,7^\circ$) und 84 cm Druck ($-77,00^\circ$). (Physikalische Ztschr. 7. 716—19. 15/10. [29/6.] Minnesota. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Carlo Palazzo und E. Carapelle, *Über die Konstitution der Cyansäure.* Trotz der Unters. von NEF (LIEBIGS Ann. 287. 310; C. 95. II. 637) ist in Lehrbüchern der Chemie noch vielfach die Rede von den 2 Reihen Ester der *Cyansäure*, den n. N:COR und den Isoverb. O:C:NR, was in letzter Linie nach Vf. auf ungenügende Kenntnis der S. selbst zurückzuführen ist. Vf. haben nun Diazomethan, das nach H. MEYER (Monatshefte f. Chemie 26. 1312; C. 1906. I. 555) ein verlässliches Esterifizierungsmittel ist, da es kaum zu Umlagerungsrkk. Anlaß gibt, auf die Cyansäure einwirken lassen und dabei ausschließlich *N-Äther* erhalten. Die freie Cyansäure besitzt danach die Formel eines Carboimids O:C:NH, ohne Tautomerie aufzuweisen, und auch ihren Salzen kommt nur die eine Formel von Isocyanverb. O:C:NMe zu.

Experimenteller Teil. Einw. von Diazomethan auf Cyansäure. Die Rk. verläuft sehr energisch. Man gießt vorsichtig die äth. Lsg. der S. von -12° auf die äth. Diazomethanlsg. von -5° und unterwirft das Reaktionsprod. der Einw. von trockenem NH_3 -Gas. Dabei entstand ausschließlich *Methylharnstoff*, $NH_2 \cdot CO$

NHCH_3 , F. 101—102°, dessen B. nur durch die Ggw. von *Methylisocyanat*, O : C : NCH_3 , zu erklären ist. Ganz analog lieferte Diazoäthan *Monoäthylharnstoff*, $\text{CO}(\text{NHC}_2\text{H}_5)(\text{NH}_2)$, F. 91°. Daneben entsteht, da Diazoäthan von seiner B. her (vgl. VON PECHMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 2643; C. 98. II. 1171) noch *Methylalkohol* enthält, *N-Äthyluretylan*, $\text{OCH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_2\text{H}_5$, Kp_{760} . 96—100°, Kp_{110} . 70—73° (KLOBBE [Rec. trav. chim. Pays-Bas 7. 355]: $\text{Kp}_{760,9}$. 165°). Also auch bei der Einw. von Diazoäthan auf Cyansäure entsteht nur Isocyanester, $\text{CO} : \text{NC}_2\text{H}_5$. (Estr. aus Giornale di Scienze Naturali ed Economiche 26. 16 SS. [Juli 1906.] Palermo. Chem. Univ.-Inst.; Sep. von den Vff.) ROTH-Cöthen.

Nicholas Menschutkin sen., *Die Geschwindigkeit chemischer Umsetzung in der Polymethylenreihe*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 1402.) (In der Überschrift steht dort irrtümlich Pentamethylenreihe. D. Ref.) Das für die vorliegende Arbeit benutzte experimentelle Material ist zum großen Teil in zahlreichen Einzelarbeiten vom Vf., sowie von DABROHOTOFF, PANOFF, ZAGREBIN, ROSENFELD und NAGORNOFF in den Jahren 1887 bis 1903 veröffentlicht. An neuen experimentellen Daten bringt diese Arbeit folgende Bestst.: Veresterungsgeschwindigkeit des *Cyklopentanol*s u. *Cyklohexylalkohols*. Alkylierungsgeschwindigkeit von *Cyklohexylamin* mit Allylbromid. Veresterungsgeschwindigkeit von *1-Methylcyklohexanol* und *1-Methylcykloheptanol*. (J. Chem. Soc. London 89. 1532—52. Okt. Petersburg. Polytechnikum.) POSNER.

Eyvind Boedtker, *Über einige Derivate des tertiären Butylbenzols*. *Tertiäres p-Chlorbutylbenzol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}$, aus 1 Mol. Butyl-, Isobutyl- oder tertiärem Butylchlorid und 8—10 Mol. Chlorbenzol in Ggw. von sehr wenig AlCl_3 (15 g auf 100 g Butylchlorid), farblose Fl. von aromatischem Geruch, Kp_{750} . 211° (korr.), $D^{19,5}_4$. 1,0075, $n_D^{20} = 1,51230$, liefert bei der Oxydation mittels CrO_3 in Ggw. von Eg. *p-Chlorbenzoesäure*, bei der Einw. von rauchender HNO_3 ein Gemisch von *2,3-Dinitro-1-chlor-4-tert.-butylbenzol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$, gelbes Kristallpulver, F. 94—95°, u. *2,6-Dinitro-1-chlor-4-tert.-butylbenzol*, gelbe, hexagonale Tafeln, grobe, prismatische Nadeln oder kleine, prismatische Körner, F. 116—117°. — *Tertiäres p-Brombutylbenzol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Br}$, erhalten wie das Chlorderivat unter gleichzeitigem Freiwerden von Brom, Fl., Kp_{768} . 227° (korr.), D^{17}_4 . 1,2867, $n_D^{20} = 1,54170$. Dieser Körper ist wahrscheinlich ein Gemisch, da die Elementaranalyse u. die physikalischen Konstanten nicht mit der obigen Formel und den Eigenschaften des von SCHRAM (Monatshefte f. Chemie 9. 848) beschriebenen tert. p-Brombutylbenzols übereinstimmen. Liefert bei der Oxydation durch CrO_3 *p-Brombenzoesäure* und bei der Einw. von rauchender HNO_3 ein Gemisch von *2,3-Dinitro-1-brom-4-tert.-butylbenzol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$, gelbes Kristallpulver, F. 92—93°, und *2,6-Dinitro-1-brom-4-tert.-butylbenzol*, nahezu farblose, feine Nadeln, F. 136°. — *Tertiäres p-Jodbutylbenzol*, durch mehrtägige Einw. von 50 g Isobutylchlorid auf 500 g Jodbenzol in Ggw. von 1 g AlCl_3 bei gewöhnlicher Temperatur, unter mehrfachem Zusatz eines Stückchens Aluminiummetall, Fl., Kp_{768} . 253—254° (korr.), D^{14}_4 . 1,4392, $n_D^{20} = 1,57076$. Ist identisch mit dem von PAHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 1233) beschriebenen, als p-Jodisobutylbenzol bezeichneten Prod. Als Nebenprod. bildet sich eine gewisse Menge p-Dijodbenzol. Bei der Oxydation mittels HNO_3 liefert das Jodbutylbenzol *p-Jodbenzoesäure*, bei der Einw. von rauchender HNO_3 bei gewöhnlicher Temperatur *2,3-Dinitro-1-jod-4-tert.-butylbenzol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{J}$, citronengelbe Blättchen aus sd. A., F. 110—111°, neben einem in farblosen Prismen kristallisierenden Körper vom F. 243° (korr.), anscheinend einem Dijodnitrobutylbenzol. Werden auf einmal 5 g Jodbutylbenzol in einen sehr großen Überschuss von rauchender HNO_3 eingetragen, so bildet sich bei lebhafter Rk. *p-Jodnitrobenzol*, weiße Nadeln, F. 171°.

Läßt man Isobutylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur in Ggw. von sehr wenig AlCl_3 auf Cumol einwirken, so bildet sich tertiäres Butylbenzol, *tertiäres p-Dibutylbenzol*, F. 76° , und Propylchlorid. — Bei der Einw. von Isoamylchlorid auf tertiäres Butylbenzol in Ggw. von AlCl_3 entsteht tertiäres p-Dibutylbenzol neben unverändertem Isoamylchlorid. — Bei der Einw. von rauchender HNO_3 liefert das tertiäre p-Dibutylbenzol *2,6-Dinitro-1,4-tert.-dibutylbenzol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2$, weisse, nahezu geruchlose Nadeln aus A., F. $190-191^\circ$ (korr.). Die von VERLEY und BAUR erhaltenen Dinitrokörper dürften unreine Verb. oder isomorphe Gemische gewesen sein. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 825—36. 5/10. Christiania. Chem. Lab. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

R. von Walther, *Zur Kenntnis der Einwirkung von Basen auf Thioharnstoffe. Umsetzung von primären Basen und Hydrazinen mit Sulfocarbanilid* (ausgeführt von **A. Stenz**). Die Vff. teilen eine Reihe von Rkk. mit, bei denen durch Einw. von Basen auf Thioharnstoffe ein schwächerer basischer Rest verdrängt wird, so daß mehrere Thiosemicarbazide und gemischte Thioharnstoffe ohne Senföle als Zwischenprodd. dargestellt werden können. — Bei 2-stünd. Erhitzen von *Sulfocarbanilid* mit alkoh. NH_3 im Druckkolben auf 100° entsteht *Monophenylthioharnstoff*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCSNH}_2$; farblose Prismen aus A., F. 154° . Die Einwirkung von Ammoniumacetat auf Sulfocarbanilid in Eg. führt unter leicht erfolgender Abspaltung von H_2S zur B. von *Diphenyltharnstoff*, $\text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$; Nadeln aus A., F. 235° . Letzterer entsteht auch beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin neben Anilin und Kohlenoxysulfid, dem wahrscheinlichen Zersetzungsprod. des intermediär gebildeten *Phenyloxythioharnstoffs*. Guanidin wirkt auf Sulfocarbanilid nicht ein, in Eg.-Lsg. wird H_2S abgespalten. — Sulfocarbanilid und Hydrazin geben beim Erhitzen in A. *Hydrazindicarbonthiophenylamid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCSNHNHCSNHC}_6\text{H}_5$, das auch aus 4-Phenylthiosemicarbazid und Sulfocarbanilid gebildet wird, so daß man das *Phenylthiosemicarbazid* wohl als Zwischenprod. der Rk. annehmen kann. Das Hydrazindicarbonthiophenylamid, weisse Blättchen aus A., F. 187° , gibt beim Erwärmen in alkoh. Lsg. H_2S ab unter B. einer Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$, gelbe Blättchen aus A., F. 237° , welche vielleicht die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{C}=\text{NNHCSNHC}_6\text{H}_5$ (?) besitzt.

Einw. der drei Toluidine auf Sulfocarbanilid. *o-Toluidin* erzeugt in A. in 1 Stde., in Eg. in 10 Min. *Phenyl-o-tolylthioharnstoff*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}$, Nadeln, F. 139° . Analog entsteht *Phenyl-m-tolylthioharnstoff*, zu Büscheln vereinigte Tafeln, F. 91° . *p-Toluidin* erzeugt in Eg. den *Phenyl-p-tolylthioharnstoff*, Prismen aus A., F. 141° , während in A. ein isomerer Körper, F. 158° , entsteht. Der niedriger schmelzende Körper läßt sich in den anderen durch Erwärmen in A. umwandeln (cf. KJELLIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 194; C. 1903. I. 450; HUGERSHOFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1141; C. 1903. I. 1220; PAWLEWSKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 158; C. 1904. I. 582).

Einw. von *Phenylhydrazin* auf Thioharnstoffe. Die Rk. mit Sulfocarbanilid führt immer zu dem *Diphenylthiosemicarbazid*, F. 177° (J. f. pr. Chem. [2] **53**. 468; C. 96. II. 293). Aus *Di-p-tolylthioharnstoff* entsteht beim Kochen in Eg. *Phenyl-p-tolylthiosemicarbazid*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{NEC}(\text{SH})=\text{NNHC}_6\text{H}_5$, Nadeln aus A., F. 165° . F. bleibt auch bei wiederholtem Umkristallisieren konstant (cf. MARCKWALD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3098; C. 92. II. 911). Derselbe Körper bildet sich unter gleichen Bedingungen aus *Phenyl-p-tolylthioharnstoff*. Analog entsteht *Phenyl-o-tolylthiosemicarbazid* aus *Phenyl-o-tolylthioharnstoff* in A. oder Eg., $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$, Nadeln aus A., F. 156° . — *Guanylphenylthioharnstoff* gibt mit überschüssigem Phenylhydrazin *Diphenylthiosemicarbazid*. — Sulfocarbanilid und *Methylphenylhydrazin* liefern beim Erhitzen in Eg. *Diphenylmethylthiosemicarbazid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$, F. 154° . (J. f. pr. Chem. [2] **74**. 222—31. 12/9. [18/8.] Dresden. Organ.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.)

FRANZ.

Physiologische Chemie.

Marco Soave, *Inosit in den Pflanzen*. I. Mitteilung. Samen von *Helianthus annuus* und von *Lathyrus sativus* enthielten im Ruhezustande kein *Inosit* vorgebildet. Dagegen vermögen sie bei mehrstündigem Kochen mit verd. H_2SO_4 am Rückfluskkühler *Inosit* zu bilden, das offenbar aus der POSTERNAKschen *Anhydrooxymethylendiphosphorsäure* (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 202. 337. 439; C. **1903**. II. 673. 728. 796) entsteht. Beim Keimen der Samen im Licht oder im Dunkeln tritt aber *Inosit* auf, und nur in der letzten Keimperiode, wenn alle Reservestoffe erschöpft sind, verschwindet auch der *Inosit*. *Inosit* gehört zu den Prodd. des Stoffwechsels im Keimleben der Pflanze, die POSTERNAKsche organische Phosphorverb. erleidet dabei ebensolche Zers. wie in vitro durch SS. Zum Nachweis des *Inosits* wurden 100 g der betreffenden Samen wiederholt mit W. gekocht, die auf 1 l eingeeengte wss. Lsg. mit Kalkwasser und dann mit neutralem Bleiacetat, das geklärte Filtrat mit einigen Tropfen NH_3 und basischem Bleiacetat gefällt, der Nd. nach 24 Stunden gewaschen, in W. suspendiert, mit H_2S zers. und das Filtrat eingedampft. Ein Teil des letzteren wird direkt mit der Rk. von SCHERER auf *Inosit* geprüft. Oder aber, um noch etwaige fremde Beimengungen, die die Rk. stören könnten, zu entfernen, kocht man die Fl. unter vorsichtigem Zusatz von HNO_3 , deren Menge 5—6% nicht übersteigen darf, da unter diesen Bedingungen *Inosit* völlig unverändert bleibt, während der größte Teil der fremden Bestandteile oxydiert wird. Die Fl., 15 ccm, wird dann mit 25 ccm A. u. 50 ccm Ä. versetzt u. nach 12 Stunden abfiltriert. (Staz. sperim. agrar. ital. **39**. 413—27.) ROTH-Cöthen.

Marco Soave, *Über den organischen Phosphor im Weine*. Im Pflanzenreiche finden sich sehr verschiedene P-Verbb., unter ihnen (nach POSTERNAK, C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 202. 337. 439; C. **1903**. II. 673. 728. 796) auch eine phosphorganische S., die (vgl. vorstehendes Ref.) bei der Spaltung *Inosit* liefert nach dem Schema: $3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_5\text{P}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6 + 6\text{H}_3\text{PO}_4$. Diese Spaltung verläuft übrigens, wie Vf. feststellen konnte, auch schon beim Erhitzen der P-Verb. mit SS. am Rückfluskkühler. Auch in der unreifen Traube, im Most und im Wein findet sich bekanntlich *Inosit*, der aber wenigstens zum Teil aus der fraglichen P-Verb. entstanden zu sein scheint. Denn bei vier verschiedenen Rohweinen konnte Vf. bei Abwesenheit jeder Spur von *Inosit* die Ggw. einer durch neutrales Bleiacetat fällbaren Verb. nachweisen, die beim Kochen mit H_2SO_4 *Inosit*, mit der Rk. von SCHERER nachweisbar, ergab, und die daher wohl der Anhydrooxymethylendiphosphorsäure von POSTERNAK entspricht. Bei einem Weine, der freilich kein Wein im eigentlichen Sinne des Wortes und besonders zubereitet war, liefs sich allerdings *Inosit* nicht nachweisen. (Staz. sperim. agrar. ital. **39**. 438—43.) ROTH-Cöthen.

Marco Soave, *Die cyanbildenden Glucoside der Pflanzen und die Ausnutzung des Reservestickstoffs*. Durch die Unterss. von GUIGNARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 549; C. **1906**. I. 1273), von KOHN-ABREST (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 586; **143**. 182; C. **1906**. I. 1273; II. 689) u. a. ist erwiesen, dafs die *Blausäure* im Pflanzenreiche weit verbreiteter ist, als man zumeist angenommen hat. In den Samen von *Mespilus japonica* ist, wenigstens bei reifen Früchten, *Cyan säure* in so geringen Mengen enthalten, dafs sie nur mit den allerempfindlichsten Reaktiven, mit dem Natriumpikratpapier von GUIGNARD, nachgewiesen werden kann. Der Gesamtstickstoff beträgt im Mittel 0,508% der frischen Substanz, die 51,48% W. enthält. Der N-Gehalt des Amygdalins in den Mespilussamen (0,035%)

stellt 6,89% des Gesamt-N (0,508%) dar. Zur Kontrolle wurde noch in 3 Proben der Protein-N bestimmt (im Mittel 0,464%). Beim Keimen der Samen erscheint die HCN frei oder labil gebunden in stärkerer Menge; der N dieser HCN stellt zu einer bestimmten Entw.-Zeit 1,93% des Gesamt-N dar, während zu gleicher Zeit der des Amygdalins oder anderer Glucoside auf 7,22% steigt. 9,15% des Gesamt-N sind also auf HCN und Amygdalin zurückzuführen. Man muß annehmen, daß wenigstens ein Teil des Reservestickstoffs die Glucosidform anzunehmen vermag. Vf. erblickt in diesen Unterss. eine weitere Bestätigung seiner Studien über die physiologische Funktion der Blausäure in den Pflanzen (vgl. Ann. Farmacol. 1898. 481; C. 99. I. 206). (Staz. sperim. agrar. ital. 39. 428—37.) ROTH-Cöthen.

L. Maquenne, *Über Stärke und ihre Verzuckerung durch Diastase*. Zusammenfassende Darst. der Arbeiten des Vfs. über den im Titel erwähnten Gegenstand (vgl. S. 138 u. C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 124; C. 1906. I. 550.) Der Kleister besteht im wesentlichen aus vollkommen gel. Amylose (Amylozellulose der Autoren), die durch eine unl. schleimige M., das Amylopektin, verdickt ist. Die Amylose selbst ist ein Gemenge, dessen verschiedene Bestandteile sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in sd. oder überhitztem W. unterscheiden. Die l. Stärken sind nichts anderes als Varietäten der Amylose, die die niedrigeren Körper der Reihe enthalten. Amylose bildet mindestens $\frac{1}{6}$ des Gesamtgewichtes der Stärke; sie ist ohne Rückstand in Alkalien l. Gibt nie Kleister, wird von Diastase nur angegriffen, wenn sie vorher gel. wird, gibt mit Jod eine intensivere blaue Farbe als die ganze Stärke, deren mkr. Eigenschaften sie teilt. Amylopektin ist ein gelatinöser Körper, unl. in W. und in Alkali, verflüssigt schnell bei Kontakt mit Diastase, färbt sich nicht mit Jod. Der Kleister kann infolge Präzipitierung der Amylose leicht in den unl. Zustand zurückverwandelt werden. Die Verzuckerung der gereinigten Amylose vollzieht sich ohne nachweisbare B. von Dextrinen; diese letzteren scheinen durch Leg. und unvollständige Hydrolyse des Amylopektins hervorzugehen. Über die Aktivierung des Malzextrakts siehe die oben citierten Arbeiten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. I—XV. 5/10. [6/7.*] Paris. Vortrag in der chem. Gesellschaft.) RONA.

L. Maquenne und Eug. Roux, *Untersuchungen über Stärke und ihre Verzuckerung durch Diastase*. Zusammenfassende Darst. der diesbezüglichen Arbeiten der Vff. (vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29. 1218; C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 797. 1266; 138. 49. 213. 375; 140. 1303; Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 723; C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 95. 124. 1059; C. 1903. II. 557; 1904. I. 16. 466. 467. 682. 819; 1905. II. 121. 314; 1906. I. 550; II. 138). (Ann. Chim. Phys. [8] 9. 179—220. Oktober.) RONA.

H. Pellet, *Zusammensetzung der Gewebssubstanz des Zuckerrohrs. Menge der Gewebssubstanz in Prozenten des Rohrs. Wert der Bagasse als Brennmaterial*. Eine eingehende Erörterung der Untersuchungen von PRINSEN-GEERLIGS (S. 805) nebst hieran anschließenden Bemerkungen über eigene Beobachtungen des Vfs., deren Wiedergabe in kurzem Auszuge nicht zugänglich ist. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 24. 277—84. September.) MACH.

Le Renard, *Wirkung der Kupfersalze auf die Keimung von Penicillium*. Die durch Cu-Salze hervorgerufene Hemmung in der Entw. von Penicillium kann durch Zusatz gewisser Kohlenwasserstoffe, wie Acetate, Succinate, behoben werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 607—8. 22/10.) RONA.

W. Lubimenko, *Veränderungen der Chlorophyllassimilation mit dem Licht und*

mit der Temperatur. Licht und Wärme beeinflussen im allgemeinen die Energie der Zers. der Kohlensäure im selben Sinne; für beide existiert ein Optimum der Intensität, über welches hinaus die Energie der Assimilation schwächer wird. Diese Schwächung ist bei ombrophilen Pflanzen viel stärker ausgeprägt, als bei den ombrophoben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 609—11. [22/10.*].) RONA.

Alberto Aggazotti, *Die Reaktion des Blutes in verdünnter Luft titrimetrisch und elektrometrisch bestimmt.* Nicht nur in verd. Luft beim Aufenthalt in der Höhe (vgl. GALEOTTI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 12. 646; C. 1904. I. 598), sondern auch bei einer relativ schnellen Verdünnung der Luft in der pneumatischen Kammer beobachtet man eine Verminderung der Alkalität des Blutes; im letzteren Falle ist diese jedoch geringer als im ersten. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 474—83. 7/10. Turin. Physiolog. Lab.) RONA.

R. Lépine und Boulud, *Über die Dialyse des Zuckers des Blutes.* Der Zucker des normalen Serums dialysiert nicht, hingegen dialysiert er in viel anormalen Fällen, namentlich wenn das Serum viel neugebildeten Zucker (vgl. S. 1621) enthält. Diese Tatsachen sprechen zu Gunsten der Ansicht, daß unter normalen Verhältnissen der Zucker nicht in freiem Zustande im Blute vorhanden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 539—42. [15/10.*].) RONA.

Doyon, Cl. Gautier und N. Kareff, *Koagulierbarkeit des Leberblutes.* Entgegen früheren Angaben zeigen Vff., daß das Leberblut wohl zu koagulieren vermag. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 653—54. [29/10.*].) RONA.

D. A. Welsh u. H. G. Chapman, *Die Hauptquelle des Niederschlags der Präzipitinreaktion und die Rolle, die das homologe Eiweiß in der Präzipitinreaktion spielt.* Auf Grund einer großen Reihe von mit verd. Pferdeserum und Pferdeantisera, sowie mit Lsgg. von getrocknetem Hühnereiweiß und dessen Antiserum kommen Vff. zu nachstehenden Ergebnissen:

Das homologe Eiweiß ist in der Mutterlauge einer Präzipitink. vorhanden, einerlei, ob die Menge Eiweiß genügend oder nicht ausreichend war, um das vorhandene Präzipitin zu neutralisieren. Ein sicherer Beweis, daß das homologe Eiweiß nach einer Präzipitink. vermindert ist, liefs sich nicht erbringen. Die ausfallende Substanz einer Präzipitink. ist hauptsächlich in dem Antiserum enthalten. Der eigentümliche Charakter eines Antiserums hängt von zwei voneinander unabhängigen Faktoren ab, von dem Gehalt an ausfällbarer Substanz und von der Leichtigkeit, mit der diese Substanz ausfällt. Der Gehalt an ausfällbarer Substanz ist durch die Menge des Nd. bestimmt, die aus einer bestimmten Menge Antiserum ausfällt. Die Fällbarkeit wird durch das Minimum an homologem Eiweiß gemessen, welches nötig ist, um das Präzipitin aus einer bestimmten Menge Antiserum zu neutralisieren. Der Gehalt der Präzipitinantisera an festen Bestandteilen ist größer als der der natürlichen Sera. (Proc. Royal Soc. London 78. Serie B. 297—313. 12/10. [30/4.] Sydney. Physiol. and Patholog. Lab. Univ. von Sydney.) BRAHM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Chana Smeliansky, *Über den Einfluß verschiedener Zusätze auf die Labgerinnung der Kuhmilch.* Die Labgerinnung wird durch das Erwärmen der Kuhmilch verändert; je länger die Milch erhitzt wird, desto später erfolgt die Gerinnung, desto weicher und kleiner sind die Flocken des Gerinnsels. Bei Verdünnung der

Kuhmilch mit W. tritt eine Verlangsamung der Labgerinnung ein, ohne daß das Gerinnsel wesentlich verändert wird. Wird aber die Verdünnung anstatt mit W. mit Getreide- oder Reisschleim hergestellt, so ist die Gerinnungszeit nicht verlangsamt; es tritt sogar bei sterilisierter Milch in diesem Falle die Gerinnung schneller ein als bei sterilisierter unverd. Milch. Auch mit Schleim verd. gekochte Milch gerinnt ungefähr so schnell wie die gekochte unverd., während die mit W. verdünnte viel später zur Gerinnung kommt. Die Beschaffenheit des Gerinnsels wird durch Schleimzusatz günstig verändert; namentlich bei der nicht erhitzten Milch tritt dies deutlich hervor: das hart zusammenhängende Gerinnsel wird weich und locker. In Bezug auf Veränderung der Konsistenz des Gerinnsels der rohen Milch hat der Gerstenschleim, bezüglich der Verkürzung der Gerinnungszeit der Reisschleim die besten Resultate ergeben.

Von den geprüften Salzen hat vor allem Soda einen deutlichen Einfluß auf die Labgerinnung gezeigt: die Milch gerinnt später, und das Gerinnsel ist viel weicher. Das harte feste Gerinnsel der rohen Milch wird bei Ggw. von 2% Soda ganz weich; bei geringeren Mengen wird die Gerinnungszeit sehr bedeutend verlängert, und bei $\frac{1}{2}$ % Soda gerinnt die rohe Milch noch nicht nach 24 Stdn. — NaCl-Zusatz beeinflusst die Labgerinnung erst bei 4%; das Gerinnsel der rohen Milch wird weicher. Andere Alkalisalze wirken entsprechend ihrer Rk. — Kalkmilch verzögert die Gerinnungszeit und bedingt eine weichere Konsistenz des Gerinnsels. Durch CaCl_2 wird die Gerinnungszeit der sterilisierten Milch wesentlich verkürzt; das Gerinnsel der rohen Milch wird locker und weich. Diese Wrkg. des CaCl_2 ist schon bei 1% deutlich.

Die Rk. der Milch ist bei der Labgerinnung ausschlaggebend; eine deutlich alkal. reagierende Milch gerinnt feinflockiger und viel langsamer als eine neutral oder schwach sauer reagierende. Die Verss. mit verschiedenen Zuckerarten (Milch-, Trauben-, Rohrzucker und Mannit) haben keine Beeinflussung der Gerinnung ergeben. (Arch. f. Hyg. 59. 187—215. Zürich. Bakt. Abt. Hyg. Inst. der Univ.)

PROSKAUER.

W. Hoffmann, *Werden bei der Herstellung der Trockenmilch nach dem Just-Hatmakerschen Verfahren Rindertuberkelbacillen abgetötet?* Vf. bejaht auf Grund seiner Verss. diese Frage. (Arch. f. Hyg. 59. 216—23. Berlin. Hyg.-Chem. Lab. der Kaiser Wilhelms-Akad.)

PROSKAUER.

W. Bullmann u. B. Trommsdorff, *Milchhygienische Untersuchungen*. Vff. teilen Verss. über die Frage mit, welchen Einfluß auf den Keimgehalt und die Haltbarkeit der Milch neben der Verwendung sterilisierter Auffanggefäße und sofortiger Tiefkühlung gewisse einfache Reinlichkeitsmaßregeln beim Melken haben, die billig und leicht durchführbar sind. Sie treten dann einigen wichtigen bakteriologischen Spezialfragen näher, so z. B. dem V. von Streptokokken in der Milch, das vielleicht für die Ätiologie der Säuglingsenteritis Bedeutung hat, dem Zusammenhange zwischen der Zahl der Streptokokken und der Leukocyten in der Milch (Münch. med. Wchschr. 53. 541; C. 1906. I. 1564), dem bakteriziden Vermögen frischer Milch.

Im einzelnen seien folgende Punkte aus der Arbeit hervorgehoben. Die Vff. konnten schon bestehende Angaben über das Verhalten der Bakterien in der Milch bald nach dem Melken bestätigen, denen zufolge der Keimgehalt in der ersten Zeit nach dem Melken nicht zunahm; es fand im Gegenteil bei einigen Proben innerhalb der ersten 5—7 Stunden ein deutliches Absinken der Keimzahl statt, besonders wenn man das Melken unter den hygienisch gebotenen Vorsichtsmaßregeln vornahm. Weiter wurde bestätigt, daß die *Milchleukocytenprobe* (l. c.) eine wertvolle Ergänzung der bisherigen Untersuchungsmethoden auf chronische Mastitis bildet. Die Entstehung der Streptokokkenmastitis ist auf Unreinlichkeit beim Melkgeschäft

(Übertragung durch die unreinen Hände der Melker) zurückzuführen. Vorläufig muß man sich die Möglichkeit der Gefährlichkeit der Milchstreptokokken für den Menschen, speziell für den jugendlichen Organismus, stets vor Augen halten. Diese und auch die zahlreichen von anderen Forschern über das häufige V. von Streptokokken in der Milch gemachten Erfahrungen müssen vor dem Genusse roher Milch warnen. — In einer Milch mit reichlichem Leukocytengehalt, die frisch gemolken nicht die Alkoholprobe aushielt und bei der Kochprobe gerann, fanden Vff. einen sehr niedrigen Kaseingehalt (2,2—2,4%) und einen hohen Albumin- und Globulin-gehalt (bis 0,87%).

Die bakterizide Kraft von Milchen aus Eutern, an denen mastitische Prozesse bestehen, ist eine erhöhte; es besteht eine Abhängigkeit der Bakterizidie der Milch von der Menge der in ihr enthaltenen Leukozyten. (Arch. f. Hyg. 59. 224—64. München. Hyg. Inst. der Univ.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

Arthur L. Day u. E. S. Shepherd, *Die Kalksilikatmineralreihe*. Im Verfolg ihres Planes, die Mineral- und Gesteinsbildung durch direkte Beobachtung der Verbindungs- und Zersetzungstemperatur quantitativ genau bekannter Gemische zu studieren, wendeten sich die Vff. den Kalksilikaten zu und gelangten zu folgenden Resultaten: In der Schmelze sind nur zwei Verbb. von Ca und SiO_2 existenzfähig, 1. das bei 1512° schmelzende pseudo-hexagonale Metasilikat, welches bei 1200° in Wollastonit übergeht (vgl. Am. J. Science, SILLIMAN [4] 21. 89; C. 1906. I. 955) und in fester Lsg. etwas CaO oder SiO_2 aufzunehmen vermag; 2. das Calciumorthosilikat, welches bei 2080° schmilzt u. drei polymorphe Modifikationen besitzt, nämlich die α -Modifikation (monoklin, D. 3,27, Härte 5—6), die β -Modifikation (rhom-bisch, D. 3,28), und die γ -Modifikation (monoklin, D. 2,97). Der Zerfall oder das Zerstäuben des Orthosilikats und aller Kalksilikatgemische mit mehr als 51% CaO wird durch die Volumenänderung um 10% bedingt, welche mit dem Übergang von β in γ und umgekehrt verbunden ist. α geht in β bei 1410° , β in γ bei 675° über. 3 eutektische Punkte treten in der Reihe auf: bei 1417° Tridymit u. Metasilikat mit 37% CaO, bei 1430° Metasilikat und Orthosilikat mit 54% CaO, bei 2015° Orthosilikat u. CaO mit 67,5% CaO. Das Orthosilikat wird durch W. stark angegriffen, indem dieses den Kalk löst, und tritt deswegen wohl nicht als Mineral auf. Geschmolzenes CaO hat Härte 3 und D. 3,32, es schmilzt im elektrischen Bogen, doch ist F. nicht genau meßbar. CaO ist regulär und hat keine polymorphen Modifikationen. SiO_2 schmilzt bei 1600° , ist aber so viskos, daß F. unbestimmt bleibt, bei über 1000° kann reiner Quarz stets in Tridymit übergehen, und reines Quarzglas als Tridymit kristallisieren, so daß letzterer bei jeder Temperatur die stabile Phase darstellt. In Ggw. geschmolzener Chloride kristallisiert SiO_2 bis zu 760° als Quarz, über 800° als Tridymit. Kristalliner Quarz wird über 800° zu Tridymit, und letzterer geht bei 750° wieder in Quarz über. Künstlicher Tridymit hat D. 2,318, Quarzglas 2,213. Der natürliche benutzte Quarz hatte D. 2,654, künstliche Kristalle 2,65. Weder $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, noch $4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ (dem Akermanit analog), noch auch $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ können in dem Gemisch der reinen Komponenten existieren.

WRIGHT bestätigte durch die optische Unters. die pyrometrisch gewonnenen Resultate, er fand: Kieselsäure, Calciummetasilikat, Calciumorthosilikat u. Calciumoxyd sind die einzigen in der Reihe möglichen Verbb. Die Kieselsäure existiert in zwei dem Quarz und Tridymit entsprechenden Modifikationen; das Metasilikat bildet zwei enantiotrope Modifikationen, deren eine mit dem Mineral Wollastonit identisch ist; vom Orthosilikat gibt es drei enantiotrope, bei verschiedenen Tempe-

raturen stabile Phasen; das Metasilikat bildet innerhalb beschränkter Grenzen sowohl mit dem Siliciumdioxyd wie mit dem Orthosilikat feste Lsgg. Für die optische Unters. empfiehlt sich die Beobachtung des in Fl. mit verschiedenem Brechungsindex eingelegten Pulvers mehr als der in Canadabalsam eingebettete Dünnschliff. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 22. 265—302. Oktober; Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1089—1114. Sept. [ohne das Optische], Geophysical Laboratory. Carnegie Institution of Washington.) ETZOLD.

Oliver C. Farrington, *Analyse des „Schiefereisens“ von Coon Mountain, Arizona*. Wiederholt ist beschrieben worden, dafs um den Gipfel des Coon Mountain lamellar struiertes magnetisches *Eisenoxyd* in mehr oder minder großen Fragmenten reichlich verbreitet ist. Die Lamellen sind etwa 1 mm dick und werden durch dünne Lagen bräunlichen Aragonits getrennt, wie solchen FOOTE vom Cañon Diablo-Sideriten beschrieben hat. Außerdem bildet das Eisen auch konzentrisch struierte Knollen, die wie die Fragmente D. 3,73 besitzen, ziemlich stark magnetisch sind und im Kolben reichlich W. abgeben. NICHOLS fand:

Fe ₂ O ₃	FeO	NiO	CoO	CaO	H ₂ O	SiO ₂	CO ₂	Al ₂ O ₃	P	Cl	C
74,63	3,91	9,79	0,49	1,27	8,02	1,09	0,35	0,05	0,10	0,08	0,15

Hiernach stammt das Schiefer Eisen von einem Meteoriten. Nach der Unters. u. Mk. ist Magnetit und Limonit durch die Oxydation entstanden, auf Grund dessen wird als mineralische Zus. berechnet: 52,99 Limonit, 42,39 Magnetit, 0,64 Schreibersit, 0,15 Graphit, 0,14 Lawrencit, 0,80 Aragonit, 2,45 Andradit, 0,21 Quarz. Vf. glaubt, dafs das Schiefer Eisen aus Bruchstücken des Cañon Diablo-Meteoriten nach dessen Fall ganz allmählich durch Rosten entstanden ist, während FOOTE (Am. J. Science, SILLIMAN [3] 42. 413) und BARRINGER angenommen haben, die Oxydation habe während des Falles stattgefunden. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 22. 303 bis 309. Oktober. Field Museum. Chicago.) ETZOLD.

B. Gans, *Zeolithe und ähnliche Verbindungen, ihre Konstitution und Bedeutung für Technik und Landwirtschaft*. — *Konstitution der Zeolithe, ihre Herstellung und technische Verwendung*. Aus dem verschiedenartigen Absorptionsvermögen mehrerer untersuchter Zeolithe gegenüber Chlorammoniumlösungen von bestimmtem Gehalt unterschieft Vf., dafs es Zeolithe von der verschiedensten Zus. gibt, und dafs dieselben dementsprechend auch in Bezug auf ihre Austauschfähigkeit gegenüber Kalk-, Kali- und Natronsalzlgg. sehr voneinander abweichen. Die natürlichen Zeolithe lassen sich danach in drei Gruppen unterbringen: 1. Aluminatsilikate. Dieselben tauschen ihre hauptsächlich an Tonerde gebundenen Basen leicht und rasch aus u. umfassen einen großen Teil des untersuchten Desmins, Stilbits u. Chabasits, sowie der zeolithischen Verb. der Ackererde. Ein Hydroxylwasserstoff des Kieselsäurehydrats ist dabei anscheinend durch die Gruppe Al(OH,ONa) ersetzt. — 2. Tonerdedoppelsilikate. Diese tauschen die wesentlich an Kieselsäure gebundenen Basen nicht rasch aus, wohl aber nach dem Erwärmen mit Natriumoxydhydrat auf dem Wasserbade und werden dadurch zu Aluminatsilikaten. Neben solchen fanden sie sich im Desmin, Stilbit und Chabasit, sowie in den zeolithischen Verb. der oberen verwitterten Schichten der Ackererde und sind durch Einw. von Säuren aus den Aluminatsilikaten entstanden. Ein Hydroxylwasserstoff des Kieselsäurehydrates ist anscheinend durch die Gruppe Al(OH)₂ ersetzt. — 3. Gruppe des Natroliths u. Analcims. Weder nach dem Erwärmen mit Natriumoxydhydrat auf 100°, noch unter Druck auf 180—190° zeigt sich binnen kurzer Zeit ein nennenswertes Austauschvermögen. Anscheinend ist die Kieselsäure mit Tonerde dreifach gebunden und dadurch eine neue Verb. mit völlig neuen Eigenschaften entstanden,

welche keine der Eigenschaften der beiden Komponenten erkennen läßt. — Vf. zeigt ferner, daß alle bisher dargestellten zeolithartigen Verbb., einschließlich der von RÜMLER (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1903. 798—809; C. 1903. II. 811) zur Reinigung von Rübensäften und Melasselgg. empfohlenen, der zweiten Gruppe zuzurechnen sind, weil bei ihnen allen die Tonerde die Rolle einer Base spielt.

Künstliche Zeolithe, die durch schnelle Austauschfähigkeit für Alkalisalze alle bisher bekannten Verbb. übertreffen, konnten auf einfachem und billigem Wege dargestellt werden. Natriumaluminatsilikat bildete sich durch Zusatz einer h. Lsg. von Natriumaluminat zu in h. W. suspendiertem Kieselsäurehydrat und kurzes Kochen. Wesentlich einfacher war die Darst. durch Zusammenschmelzen von tonerdehaltigen Silikaten (Kaolin, Feldspate) oder Aluminiumoxydhydrat (Bauxit) u. Kieselsäure mit kaustischen oder kohlen-sauren Alkalien. Durch Zusatz von so viel Kieselsäure, daß alles kohlen-saure Alkali in kieselsaures Alkali übergeführt wurde, oder durch Benutzung von kieselsaurem Alkali an Stelle des kohlen-sauren wurde ein dem Anschein nach kristallinisches, zu technischer Verwendung besonders geeignetes Präparat gewonnen. So dargestellte Prodd. tauschten ihren Alkaligehalt mit großer Leichtigkeit gegen Kalk aus, u. diese künstlichen Calciumzeolithe nahmen wiederum gierig das Alkali auf.

Aus dem analogen Verhalten der untersuchten Zeolithe und norddeutscher diluvialer u. alluvialer Böden gegen Salzlsgg. schließt Vf., daß in letzteren zeolithische Verbb. enthalten sind. Diese wie jene büßen durch Eindampfen mit Calciumoxydhydrat ihr Absorptionsvermögen zum größten Teile ein, dagegen wird letzteres durch ähnliche Behandlung mit geringen Mengen von Natriumoxydhydrat erhöht. Beide, die kristallisierten u. die Bodenzeolithe, sind unempfindlich gegen Erwärmen mit W., werden durch Glühen mit oder ohne Kalk zerstört, verhalten sich hinsichtlich des chemischen Gleichgewichts völlig gleich u. tauschen die in der gegebenen Lsg. enthaltenen Basen gegen den Kalk der Zeolithe in genau den gleichen Verhältnissen aus. — Wegen der technischen Verwertbarkeit der künstlichen Zeolithe für die Zuckerfabrikation und die chemische Industrie, sowie wegen der Ansichten des Vf. über die Düngung des Bodens sei auf die Originale verwiesen. (Jahrbuch d. K. preufs. geol. Landesanstalt u. Bergakademie 1905. 179—211; 1906. 63—94. 24/10. Berlin. Sep. v. Vf.)

HAZARD.

Analytische Chemie.

L. Medicus, *Analytische Chemie*. Bericht über Fortschritte im 2. Halbjahr 1905. (Chem. Ztschr. 5. 393—95. 5/9. 419—21. 20/9. Würzburg.)

BLOCH.

J. J. Hazewinkel, *Anwendung der pyknometrischen Methode zur Bestimmung des Gewichtes und des Volumens von in Flüssigkeiten suspendierten Niederschlägen*. Vf. zeigt, daß in der Formel von GILLOT und GROSJEAN (Bull. de la Soc. Chim.

de Belgique 19. 190; C. 1906. I. 867): $k = \frac{p}{(D - d_1)V}$ die Größe $k = \frac{d}{d - d_1}$

ist u. daher mit der D. der Lsg. variiert. Der Fehler ist indessen sehr klein, wenn die D. des Nd. groß ist, u. die Schwankungen von d_1 unbedeutend sind. Ferner wird die Genauigkeit der Best. von k durch denselben unvermeidlichen analytischen Fehler um so mehr beeinflusst, je kleiner die Differenz $D - d_1$ ist. Vf. empfiehlt bei der Best. von k mit einer genügend großen Menge des Nd. zu arbeiten u. stets

den wirklichen Wert von k nach der Formel $k = \frac{d}{d - d_1}$ zu berechnen. (Bull.

de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 301—4. September. Kagok bei Peka-
longan auf Java. Vers.-Stat. f. Zuckerfabrikation.) MACH.

Tragbares Universalgestell für die vereinfachte Elementaranalyse. Tragbares
Stativ zur Raumersparnis. — Zu beziehen von DITTMAR & VIERTH, Hamburg.
(Chem.-Ztg. 30. 1045. 24/10.) BLOCH.

H. Mittler und L. Neustadt, *Apparat zur kontinuierlichen Ermittlung des*
spezifischen Gewichts von Destillaten im Fabriksbetriebe. Der App. (s. Fig. 70) besteht

aus einem cylindrischen Standglas *A*, dessen
oberen Teil zwei centrische, ringförmige
Gefäße *B* u. *C* umgeben. In das äußere
dieser Gefäße (*C*) erfolgt bei *Z* der durch
Hahn *h* einmal zu regulierende Zutufus des
wasserhaltigen oder wasserfreien Destillats;
dann fließt das Destillat durch Winkel-
rohr *r* in *A*. — Am Gefäße *C* ist der
Wasserabscheider *S*, ein kleiner Syphon,
angebracht, der bei wasserfreiem Destillat
geschlossen wird. — Aus *A* fließt das
Destillat in das innere ringförmige Gefäß
B, unter derselben Niveauhöhe, und von
hier durch *r*₁ ab. — Durch eine im Deckel
D angebrachte Führung ragt der Schwim-
mer *X* mit seinem halsförmigen Teil aus
A heraus. Die Ablesung des spezifischen
Gewichts geschieht an der Skala *Y* in der
jeweiligen Höhe der Metallscheibe *s*. *T* zeigt

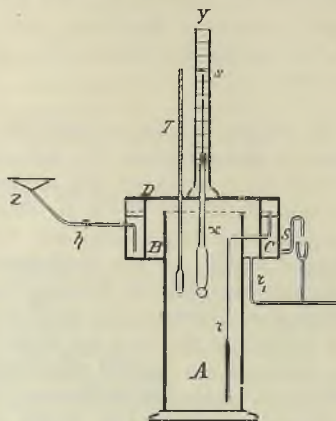


Fig. 70.

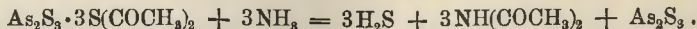
die Temperatur an, die Farbe ist in *A* ersichtlich. — Der App. ist für alle Fabriks-
betriebe, die Dest. durchführen, brauchbar. — Zu beziehen von W. J. ROHRBECKS
Nachf., Wien. (Chem.-Ztg. 30. 1023—24. 17/10. Drohobycz. The Anglo Galician
Oil Co.) BLOCH.

N. Tarugi und M. Marchionneschi, *Über die Anwendung von Thioessigsäure*
in der qualitativen Analyse. SCHIFF und TARUGI (Gaz. chim. ital. 24. 551) haben
bekanntlich als Ersatz für H_2S die Anwendung von Thioessigsäure empfohlen, die
bei 90° in Ggw. von Mineralsäuren sich in H_2S und Essigsäure spaltet. Dieser
Vorschlag hat vielfache Anwendung gefunden u. sich durchaus bewährt. Ja man
erhält noch weit eher als mit H_2S , wenn man unter Druck arbeitet, z. B. in Ein-
schmelzröhren bei 90° mit Thioessigsäure vollständige Abscheidung von Sulfiden
auch in Fl. mit solchem Säuregehalt, daß unter n. Verhältnissen keine Fällung
der Sulfide eintreten würde (vgl. BRUNI und PADOA, Atti R. Accad. dei Lincei
Roma [5] 14. II. 525; C. 1906. I. 215). Vf. berichten über diesbezügliche Verss. mit
Cd-, *Ni*-, *Co*-, *Fe*-, *Zn*- und *Mn*-Lsgg., die bis auf die letztgenannten Salze durch
Thioessigsäure bei Temperaturen unter 200° auch bei Ggw. von *S*. gefällt wurden.
Zn-Salze werden bei einer Acidität bis zu 4,52% teilweise, bis zu 3,5% vollständig
in Einschmelzröhren bei 90° durch Thioessigsäure gefällt. Bei einer Acidität von
1,12% tritt die Fällung von *Zn*-Salzen unter den oben genannten Bedingungen
auch bei Ggw. anderer Metalle ein, so daß man auf diese Weise, unter Umständen
nach Herabsetzung der Acidität der Fl. durch NH_3 , *Zn* nachweisen kann. Die
Wirkg. der Thioessigsäure in geschlossenen Gefäßen bei 90° entspricht der von
 H_2S bei 14,34 Atmosphären. Die Sulfide von *As* (ebenso *Sb* u. *Sn*) lösen sich in

w. Thioessigsäure unter B. von H_2S u. einem Additionsprod. von *Thioacetanhydrid* mit *Sulfoarsenigsäureanhydrid* nach dem Schema:



Denn bei Einw. von trockenem NH_3 entstand unter erneuter H_2S -Entw. *Diacetamid*:



Ähnlich verhalten sich auch die Sulfide von *Bi* u. *Hg*, die ebenfalls kein Thioacetat ergeben, sondern H_2S aus der Thioessigsäure entwickeln. Die Sulfide von *Au* u. *Pt* reagieren überhaupt nicht mit Thioessigsäure. (Boll. Chim. Farm. 45. 629—37. September; Vortrag auf dem VI. Internat. Kongr. f. angew. Chemie in Rom 1906.)
ROTH-Cöthen.

H. Pellet, *Prüfung verschiedener Methoden für die Bestimmung des Wertes der Kohlen als Brennmaterial*. Vf. behandelt die im Wortlaut wiedergegebenen Arbeiten GOUTALS (C. r. d. l'Acad. des sciences 135. 477; C. 1902. II. 1076 u. Ann. Chim. anal. appl. 9. 242; C. 1904. II. 726) u. die von SAILLARD aufgestellte Tabelle zur Berechnung des Brennwertes aus dem Gehalt der trockenen Kohle an Asche und flüchtigen Verbb. An vier Kohlensorten wurde der Wert dieser Methoden mittels gleichzeitig ausgeführter Verdampfungsverss. und Best. des Brennwertes in der MAHLERSchen Bombe unter Mitwirkung von Goutal geprüft. Hiernach läßt sich durch die Formel GOUTALS ein relativ befriedigender Annäherungswert für den mittleren Heizwert von laufend gelieferten Kohlen gewinnen; sie ist jedoch nicht anwendbar bei irgendwie veränderten, oxydierten oder lange aufbewahrten Kohlen. Die Formel von SAILLARD liefert infolge einer anderen Bestimmungsweise der flüchtigen Stoffe zu hohe Werte. Zur sicheren Best. der Qualität eines zweifelhaften Brennmaterials, bei dem mittels der Bombe oder nach GOUTAL unter den Mittelwerten liegende Zahlen erhalten wurde, empfiehlt es sich, einen praktischen Verdampfungsvers. anzustellen. Die Vorteile derartiger Verdampfungsverss. neben gleichzeitiger Best. des theoretischen Heizwertes werden eingehend beleuchtet. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 285—301. Sept.) MACH.

Alfred Stock und Carl Nielsen, *Über die gasanalytische Untersuchung hochprozentiger Gase*. Gasanalytische Methoden, bei denen wss. Absorptionsmittel für die Best. der einzelnen Gase dienen, weisen in dem Lösungsvermögen des W. für Gase (Luft) eine Fehlerquelle auf, die besonders bei reinen, bezw. hochprozentigen Gasen eine Ungenauigkeit der Analyse bedingen. Die Vf. teilen einige Beobachtungen an reinem *Sauerstoff* (vgl. folgendes Ref.) mit, die sich auch auf andere Gasunterrs. übertragen lassen. — Zur Best. kleiner Gasreste unter 1% diente eine an eine HEMPELSche Gaspipette angeschmolzene Meßpipette von 1 ccm Inhalt (s. Fig. 71). Die Gasfüllung erfolgt durch einen kapillar gebohrten Hahn. Nach der Absorption des Sauerstoffs wurde der Gasrest in die Meßpipette zurückgeleitet u. gemessen. Als Absorptionsmittel wurden alk. Ferrotartratlg. oder besser das HEMPELSche Absorptionsmittel benutzt. Der Fehler, der bei letzterem Absorptions-

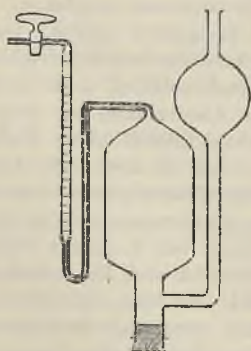


Fig. 71.

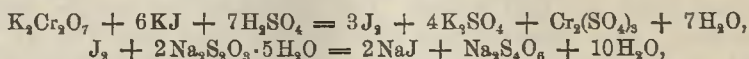
das HEMPELSche Absorptionsmittel benutzt. Der Fehler, der bei letzterem Absorptions-

mittel infolge Verwendung einer ammoniakal. Lsg. statt W. gemacht wurde, konnte bei der absoluten Kleinheit der erhaltenen Gasvolumina vernachlässigt werden. — Die Tension frischer HEMPELScher Lsg. betrug bei Zimmertemperatur 60 mm, die öfters gebrauchter 25 mm. — Bei der Benutzung frischer, luftgesättigter HEMPELScher Füllung wurden zu hohe Werte (1,03% Gasrückstand) erhalten, da der Stickstoff der in der Fl. gel. Luft in den Sauerstoff hineindiffundierte. Zweckmäßig wurde eine mit reinem Sauerstoff „ausgespülte“ Füllung zur Absorption verwendet, wobei sich der Wert des Rückstandes auf durchschnittlich ca. 0,2% verminderte. Die Gasrückstände bestanden aus Stickstoff. — Die Sättigung des vom Stickstoff möglichst befreiten Pipetteninhaltes mit Stickstoff aus der Luft wird durch Übersichten der Absorptionsfl. im Niveaugefäßs mit fl. Paraffin verhindert. — Da ausgekochtes W. an der Luft in kurzer Zeit besonders beim Umfüllen reichlich Gase absorbiert, so hat das sorgfältige Auskochen der Luft nur bei weiterer Verarbeitung des W. unter Luftabchluss Zweck. — Wie durch einen besonderen Vers. festgestellt wurde, erfolgt von der Flüssigkeitsoberfläche im Niveaugefäßs bei unbewegter Pipette die Stickstoffdiffusion nur sehr langsam, macht aber die Analysenergebnisse unbrauchbar, sobald die Lsg. des Niveaugefäßs mit dem zu untersuchenden Sauerstoff in Berührung kommt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3389—93. 20/10. [8/10.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Alfred Stock und Carl Nielsen, *Über Mischungen von flüssigem Sauerstoff und Stickstoff*. Nach ERDMANN und BEDFORD (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2545; C. 1904. II. 393) läßt sich fl. Sauerstoff von gelöstem Stickstoff durch anhaltendes Kochen nicht befreien. Die Vf. können diese Beobachtung nicht bestätigen. Die Schwierigkeit, von fl. Luft zu reinem Sauerstoff zu gelangen, ist wahrscheinlich dem Argongehalt zuzuschreiben. — Sauerstoff von 99,8—99,9% (vgl. vorstehendes Ref.) stellten die Vf. zweckmäßiger als nach dem Verf. von ERDMANN u. BEDFORD durch Erhitzen von 700 g getrocknetem $KClO_3$ und 100 g durch Glühen von gepulvertem Braunstein gewonnenem Manganoxyduloxyd dar. — Der Stickstoff wird durch Erhitzen einer Lsg. von $NaNO_2$, NH_4Cl und $K_2Cr_2O_7$ in W. erhalten. Die zur Verflüssigung des Stickstoffs notwendige niedere Temperatur wird durch Einleiten eines kräftigen Wasserstoffstroms in frische fl. Luft erzielt, wobei die Temperatur auf ca. -200° sinkt. — Die Mischungen von O und N wurden in der Weise gewonnen, daß zunächst der O verflüssigt wurde, und dann gasförmiger N hinzutrat. Um den aufgenommenen Stickstoff durch Sieden zu entfernen, wurde entweder ein Pt-Draht in der Fl. durch elektrischen Strom erwärmt oder Wasserstoff oder zweckmäßig gasförmiger Sauerstoff in die Lsg. eingeleitet. Nach diesen Verf. liefs sich in einer Sauerstoff-Stickstoffmischung der fl. Sauerstoff vollständig vom N befreien; d. h. die Siedepunkte verd. Stickstofflsgg. sind niedriger als derjenige des reinen Sauerstoffs. — Beim Mischen annähernd äquimolekularer Mengen fl. Sauerstoffs und fl. Stickstoffs bei -197° (Apparatur s. Original) beobachteten die Vf. eine Temperatursteigerung von etwa $\frac{1}{2}^\circ$ und eine Volumenverminderung um ca. $\frac{1}{2}\%$ durch direkte Messung der Kontraktion. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3393—97. 20/10. [8/10.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

B. C. Cowley, *Einige nicht allgemein angewandte volumetrische Methoden. II*. In Fortsetzung seiner Mitteilung (S. 1581) berichtet Vf., wie sich Ba und Ca in einer Lsg., die beide Elemente enthält, bestimmen lassen. Nachdem man die Lsg. mit Na-Carbonat und Methylorange als Indikator neutralisiert hat, bestimmt man das Gesamtvolumen n. Na-Carbonatlsg., das zum Ausfällen beider Metalle als Carbonate nötig ist. In einer frischen, ebenfalls neutralisierten Lsg. fällt man dann beide Metalle mittels Na_2SO_4 als Sulfate und zersetzt das Ca-Sulfat in der Siede-

hitze mit n. Na_2CO_3 -Lsg. bei Ggw. von Phenolphthalein als Indikator. Um *Ca-Sulfat im Pflaster von Paris* zu bestimmen, setzt Vf. n. Na_2CO_3 im Überschufs zu und titriert nach dem Kochen den Überschufs mit n. HCl zurück, oder er löst in HCl, neutralisiert mit n. Na_2CO_3 in Ggw. von Methylorange, kocht, fügt Phenolphthalein hinzu und titriert wie oben. Um *Ca im Chlorkalk* ebenso bestimmen zu können, muß man das Material zum Austreiben des Cl mit einem Überschufs von HCl kochen. Ein Vorteil der Methode ist es, daß man im „*grauen Pulver*“ mit dem Kalk zugleich den in HCl unl. Rückstand bestimmen kann. Zur Best. von *HNO₃ und HCl in Mischung* stellt man die Gesamtsäure durch Titration mit n. Alkali fest, verd. dann einen Teil der gemischten SS., bis die darin enthaltene HCl angenähert einer $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lsg. entspricht, gibt die so verd. Lsg. zu einem Überschufs von Kalk, dessen Cl man vorher mit AgNO_3 unschädlich gemacht hat, und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 in der bekannten Weise die vorhandene HCl. *Ferrisalze* werden bestimmt, indem sie in einer etwa $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. mit H_2S zu Ferrosalzen reduziert und nach völligem Vertreiben des H_2S durch Erhitzen mit Kaliumdichromat in der gewöhnlichen Weise titriert werden. Daß die Reduktion zu Ferrosalz beendet ist, erkennt man mittels Ammoniumsulfocyanat, daß der H_2S völlig vertrieben ist, mittels Pb-Subacetat. Schließlich bespricht Vf. noch die Herst. von n. Jod- und Natriumthiosulfatlsgg., ausgehend von einer mittels Ferroammoniumsulfat hergestellten $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumdichromatlsg. nach den Gleichungen:



und empfiehlt dabei in erster Linie rasches Arbeiten. (Pharmaceutical Journal [4] 23. 429—30. 20/10.)

LEIMBACH.

A. G. Woodman und H. P. Talbot, *Die Ätzprobe für kleine Mengen von Fluoriden*. Beim *Nachweis kleiner Mengen von Fluoriden* erhielten Vf. mit der *Ätzprobe* bei der folgenden Art der Ausführung in Bezug auf Genauigkeit u. Zuverlässigkeit sehr befriedigende Resultate.

150 ccm der zu prüfenden Fl. werden mit 10 ccm Kaliumsulfatlsg. (33 g im l) versetzt, die Lsg. zum Sieden erhitzt und während des Siedens langsam 10 ccm einer 10%igen Bariumacetatlsg. zugefügt. Das Kochen wird noch kurze Zeit fortgesetzt und die Lsg. am besten über Nacht absetzen gelassen. Die überstehende Fl. wird dann abgegossen, der Nd. abfiltriert, ausgewaschen und im Platintiegel verascht. Unterdessen wird eine kleine, klare u. von Schrammen freie Glasplatte einseitig mit einer dünnen Schicht eines Gemisches aus gleichen Teilen Paraffin und Carnaubawachs gleichmäßig überzogen u. in der noch warmen Wachsschicht mit einem spitzen Instrument ein + angebracht, wobei darauf zu achten ist, daß das Glas freigelegt, aber nicht geritzt wird. Bei verschiedenen Proben muß das + annähernd die gleiche Größe haben, z. B. Arme von ca. 4 mm Länge u. 1 mm Breite. Auf der freien Seite der Platte wird die Lage des + durch Marken angedeutet, die mit dem Diamanten an den Enden der +-Arme angebracht werden. Der Nd. wird dann, während der Tiegel mit einer Zange gehalten wird, mit 2 bis 3 ccm konz. H_2SO_4 versetzt; das obere Ende des Tiegels mit einer kleinen Flamme vorsichtig und schnell erhitzt und die Glasplatte schnell auf den warmen Tiegel gedrückt, so daß sich das + möglichst in der Mitte befindet. Der Tiegel wird dann einige Zeit lang ruhig gehalten, damit die Platte am Tiegel vollkommen und zwar so fest haftet, daß der Tiegel an der Platte in die Höhe gehoben werden kann. Nachdem sodann der Tiegel in eine durchlochte Asbestplatte eingesetzt worden ist, wird auf der Platte ein Kühler angebracht, der eine konstante Kühlung ermöglicht, und der Boden des Tiegels mit einer kleinen ca. 9 mm langen, 6 mm

unter dem Tiegelboden sich befindenden Flamme eine Stunde lang erhitzt. Nun wird die Platte abgenommen, das Wachs entfernt, das Glas beiderseitig mit einem nicht ritzenden Material poliert und im auffallenden Lichte auf das Vorhandensein einer Ätzung geprüft. Die Probe kann nur dann als positiv angesehen werden, wenn das + von beiden Seiten der Platte aus erkennbar ist. Als Kühler kann ein Stück Glasrohr benutzt werden, das etwas weiter ist, als der Platintiegel und mit Hilfe einer dazwischengelegten, dünnen Kautschukplatte fest auf die Glasplatte gedrückt wird. Zuweilen muß während des Erhitzens auf die Glasplatte um den Kühler herum etwas W. gebracht werden, damit das Wachs nicht zum Schmelzen kommt.

Die Probe ist von überraschender Empfindlichkeit. Mit 150 ccm einer Lsg., die 1 KF in 10 000 000 enthält, kann leicht eine vollkommen deutliche Ätzung erhalten werden, u. bei sorgfältigem Arbeiten gibt eine Lsg. 1 : 50 000 000 eine erkennbare Probe. Als erkennbar wird eine Probe bezeichnet, wenn sie von beiden Seiten der Platte aus sichtbar ist u. nicht erst durch Anhauchen zum Vorschein gebracht zu werden braucht. Es ist notwendig, das Glas mit einem nicht ritzenden Material vor der Prüfung zu polieren, da H_2SO_4 allein einen Fleck hervorzurufen vermag, der leicht für eine Ätzung gehalten werden kann. Beim Polieren wird ein solcher Fleck sicher entfernt.

Die Ätzprobe wird in weitgehendem Maße von der Erhitzungstemperatur beeinflusst, u. zwar steigt die Empfindlichkeit der Probe mit der Erhitzungstemperatur. Dieser Umstand läßt sich dazu verwerten, den Fluorgehalt einer zu prüfenden Fl. annähernd quantitativ zu bestimmen. Vf. erreichten dies auf die folgende Weise:

In einem Luftbade wird neben dem zur Ätzprobe benutzten Platintiegel unter möglichst gleichen Bedingungen ein die gleiche Menge konz. H_2SO_4 enthaltender Platintiegel angebracht, der zur Messung der Temperatur dient. Der andere Platintiegel wird mit dem in der beschriebenen Weise aus 150 ccm der zu prüfenden Lsg. dargestellten Nd. und konz. H_2SO_4 beschickt, in der beschriebenen Weise Glasplatte und Kühler angebracht und 1 Stde. lang auf die niedrigste Erhitzungstemperatur (79–82°) erhitzt. Die Platte wird dann entfernt u. auf das Vorhandensein einer Ätzung geprüft. Bei negativem Ausfall der Probe wird eine neue Platte aufgelegt und wieder eine Stunde lang auf die nächst höhere Erhitzungstemperatur erhitzt. Dies wird fortgesetzt, bis eine deutliche Ätzung erhalten worden ist, oder die Abwesenheit von Fluoriden erwiesen ist. Durch eine große Reihe von Verss. haben Vf. die den folgenden Erhitzungstemperaturen entsprechenden Empfindlichkeitsgrenzen ermittelt:

Erhitzungstemperatur	Empfindlichkeitsgrenzen
79–82°	1 : 25 000 bis 1 : 100 000
113°	1 : 100 000 „ 1 : 1 000 000
136°	1 : 1 000 000 „ 1 : 5 000 000
173–178°	1 : 5 000 000 „ 1 : 25 000 000
213–218°	1 : 25 000 000 oder weniger.

Die von den Vf. benutzte Apparatur ist im Original abgebildet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1437–43. Oktober. Boston. Mass. Inst. of Technology.)

ALEXANDER.

J. Graftiau, *Schnelle Bestimmung der Phosphorsäure durch Wägung des Ammoniumphosphormolybdats*. Von den in üblicher Weise hergestellten Lsgg. der Düngemittel oder Phosphate verwendet man je nach dem P_2O_5 -Gehalt so viel, als 0,1–0,4 g Substanz entspricht. Säuere Lsgg. neutralisiert man mit NH_3 bis zur B.

eines Nd., der mit HNO_3 wieder zu lösen ist, gibt 10 ccm Ammoniumcitratlsg. (nach PETERMANN) zu u. verfährt wie bei citrathaltigen Lsgg. Bei diesen gibt man direkt 2—3 ccm konz. HNO_3 , 10—15 ccm gesättigte Ammoniumnitratlsg. u. 50—75 ccm W. zu, bringt zum Kochen, entfernt von der Flamme und gibt auf einmal 60 bis 100 ccm Molybdänlsg. (110 g MoO_3 werden in 400 ccm NH_3 von der D. 0,96 gel. u. die Lsg. langsam in 1,5 l HNO_3 von der D. 1,20 gegossen) und läßt bei ca. 70° 15—30 Min. absitzen. Man saugt die vollkommen klare Fl. zum größten Teile ab und bringt den Nd. in einen Goochtiegel, der nur im mittleren Teil gelocht und mit einer 2 cm Durchmesser besitzenden Scheibe von gleichmäßig dickem Filtrierpapier, sowie mit 2 ccm einer Aufschlammung von Papierfasern (1 g Filtrierpapier in 1 l W.) beschickt ist. Man wäscht mit kleinen Mengen 1%ig. HNO_3 , preßt den ausgewaschenen Tiegel gegen eine Lage Filtrierpapier, trocknet ca. 2 Stdn. bei 105 — 110° u. wägt nach dem Erkalten im Exsikkator. Die Tara des Papierfilters läßt sich als konstant annehmen, da die geringen Schwankungen bei dem hohen Gewicht des Nd. nicht in Betracht kommen. $\text{Nd.} \times 0,0375 = \text{P}_2\text{O}_5$. Die Beleganalysen zeigen für Superphosphate und Mischdüngern sehr befriedigende Übereinstimmung mit der Citratmethode, während bei Thomasmehlen gegen die Molybdänmethode von SONNENSCHNEIN (nach Methodes de convention pour l'analyse d. mat. fertilisantes etc. Luxemburg 1904) im Mittel 0,54% weniger gefunden wurde. Das Verf. von SONNENSCHNEIN führt jedoch nach Vf. zu falschen Resultaten, da der Nd. von $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ stets eine erhebliche Menge von Trimagnesiumphosphat enthält. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24. 315—20. Löwen. Anal. Staatslab.) MACH.

Technische Chemie.

M. Hankel, *Die Membranfilterpresse*. Dient zum Nachpressen von voluminösen oder schleimigen Ndd., liefert das Prod. in trockenerem Zustand als die gewöhnliche Filterpresse, hat aber nur die Hälfte ihrer Filterfläche. — Fabrikantin: G. A. SCHÜTZ, Wurzeln i/S. (Z. f. angew. Ch. 19. 1712—13. 12/11. [15/7.] Offenbach.) BLOCH.

Lothar Wöhler, A. Foss und W. Plüddemann, *Zur Kenntnis des Schwefelsäurekontaktprozesses*. Pt ist bis heute für den H_2SO_4 -Kontaktprozess in Bezug auf Ausbeute der beste Katalysator, da das Maximum seiner katalytischen Fähigkeit bei 400° liegt, und die deutliche Zers. von SO_2 erst oberhalb 450° beginnt. Vf. weisen nach, daß die noch offene Frage nach der Ursache der katalytischen Wrkg. des Pt jedenfalls nicht mit der Annahme einer Zwischenbildung der Oxyde PtO und PtO_2 beantwortet werden darf, da bei der gleichen Menge Pt in annähernd gleicher Verteilung bei derselben Temperatur und ähnlicher Geschwindigkeit des Gasgemisches das Oxydul zu Anfang nur etwa $\frac{1}{5}$ der Wrkg. des Metalls zeigte, das Dioxyd aber noch weniger. Vf. nennen diese Oxyde *Pseudokatalysatoren*, weil sie im Laufe des Prozesses an Wirksamkeit gewinnen, indem sie zu Metall reduziert werden, weil sie also erst im Laufe des Prozesses durch chemische Rkk. zu wirklichen Katalysatoren werden. Dieselbe Erfahrung wie für PtO und PtO_2 wurde auch für die entsprechenden Pd-Oxyde gemacht.

Die Reduktion von PtO durch SO_2 beginnt schon bei 130° , verläuft rasch bei 200° und überaus schnell bei 400° , das Dioxyd des Pd ist oberhalb 200° schon völlig zerfallen, die Zers. des Iridiumdioxyds dagegen hat selbst bei 950° erst $\frac{1}{10}$ Atmosphäre erreicht. Es wächst also die Oxydbeständigkeit vom Pt über Pd zum Ir. Anders die übrigens von der Geschwindigkeit des Gasstromes und der Katalysatormenge unabhängige Temperatur des katalytischen Maximums, d. h. der Maximalausbeute in Prozenten des erreichbaren Gleichgewichts, wie nebenstehendes

Diagramm (Fig. 72) zeigt. Für Pt bei 400° gelegen, liegt sie für Pd bei 700°, oberhalb und unterhalb stark abfallend, u. für Ir zwischen 550 und 600°. Hier folgen sich demnach die drei Metalle wie in der Spannungsreihe: Pt → Ir → Pd. Also ist ein exothermes Oxyd der Pt-Metalle als wirksames Zwischenprod. des Kontaktprozesses ausgeschlossen, und in den Vordergrund rückt dafür die Deutung durch ein endothermes Oxyd, wie das von ENGLER und WÖHLER (Z. f. anorg. Ch. 29. 1; C. 1902. I. 239) angenommene Peroxyd, für dessen B. bei höherer Temperatur auch die Verflüchtigung und Verstäubung des Pt und Ir in oxydierenden, nicht reduzierenden Gasen und das Spratzen von Pt, Pd und Ag bei Ggw. von O abgebenen Substanzen zu sprechen scheinen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 3538—49. 20/10. [1/10.*] Karlsruhe. Chem. Inst. der techn. Hochschule.)

LEIMBACH.

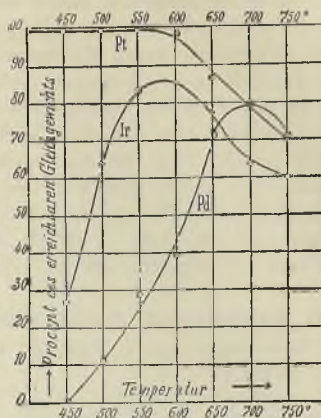


Fig. 72.

Konrad W. Jurisch, *Aus der Praxis der Ammoniaksodaindustrie. VI.* (Vgl. S. 1366.)
 9. Ammoniakalische Sole. Prüfung auf den S-Gehalt: Man läßt 50 ccm Sole in eine große Menge k. W. (mindestens 600 ccm), welches mit H_2SO_4 reichlich angesäuert ist, u. dem man etwas Stärkekleister zugefügt hat, am Boden des Gefäßes ausfließen und fügt, ohne umzurühren, sofort Jodlsg. zu. Alles H_2S -Gas bleibt in der Fl. gelöst oder wirkt sogleich auf das Jod. Die Verdünnungsflüssigkeit selbst versetzt man bis zur lichten Blaufärbung mit Jodlsg. u. bringt die verbrauchte Menge in Anrechnung: 100 ccm ammoniakal. Sole sollen bei guter Arbeit 6—15 ccm Jodlsg. verbrauchen. Man darf Schwefel nur in ganz winzigem Überschufs anwenden, um tadellos weiße Soda zu erhalten. — Zur Best. von freiem und kohlensaurem Alkali (Ammoniak u. Soda) titriert man 10 ccm direkt mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 u. Methylorange. Die Zahlen schwanken zwischen 40 u. 46 ccm, bei bester Arbeit zwischen 43 u. 44 ccm; man kann den ursprünglichen Gehalt der gereinigten Salzsole an Natriumcarbonat vernachlässigen u. den alkalimetrischen Titer ausschließlich dem Gehalt an freiem u. kohlensaurem NH_3 zuschreiben. Vf. gibt die bestimmten Werte tabellarisch an. — Zur Best. des Gesamtgehaltes von NH_3 (auch als NH_4Cl etc.) verd. man 10 ccm mit 500 ccm W., dest. unter Zusatz von NaOH, fängt die übergelassenen Dämpfe in einer Vorlage mit 55 oder 60 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 , die mit W. auf 500° verd. ist, auf und titriert h. mit Cochenille als Indikator (auch Methylorange). Man findet einen Verbrauch von 43—47 ccm Normal-säure, angestrebt werden 44—45 ccm. — Best. des NaCl. Geschieht in 5 ccm, auf 100 ccm verd., daraus wieder 5 oder 10 ccm abgemessen, durch Titration mit Rhodanammium und Ferrinitrat als Indikator; auf 1 ccm erhält man 43—47 ccm Ag-Lsg., bei gutem Gang 44—45 ccm.

Eine gute ammoniakal. Salzsole soll folgende Zahlen ergeben: Dichte = 1,18 bis 1,19, spez. Gew. = 36—38° Twaddell = 22—23° Bé.

S-Gehalt in 100 ccm	entspr.	6—15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg.
Freies Alkali „ 10 „ „		43—44 „ 1-n. Säure
Gesamt- NH_3 „ 10 „ „		44—45 „ „ „
NaCl . . . „ 1 „ „		44—45 „ $\frac{1}{10}$ -n. Ag-Lsg.

Schmiedeeisen wird von Schwefelammonium enthaltender Sole, auch von ammoniakal. Kochsalzslg. allein, viel rascher angegriffen (Gelbfärbung der Soda infolge Fe-Gehalts) als Gufseisen, daher verwendet man jetzt Gefäße aus leterem Material. — Zur Best. des Fe verd. man 1 l Sole mit W., kocht das NH_3 fort, oxydiert die organ. Substanzen durch Königswasser oder $\text{KClO}_3 + \text{HCl}$ und fällt mit NH_3 . — Setzt die Sole in den Vorlagen nicht den feinen, in ihr suspendierten Schlamm ab, so geht dieser in die Carbonatationstürme und färbt das Bicarbonat grau und die Soda gelblich. Der Schlamm enthält FeS , hat Teergeruch und hinterläßt beim Glühen grauen Ton. In den inneren Wänden der Vorlagen finden sich schwarze Kristalle von durch FeS schwarz gefärbtem Doppelsalz von Ammoniumcarbonat mit kohlen-saurem Na, Mg oder Ca (?). — Wichtig ist, daß die Absorption der NH_3 -Dämpfe von der Dest. durch die Salzsole nur bei einer Temperatur von 68—75° stattfindet. (Chem.-Ztg. 30. 895—97. 15/9.) BLOCH.

G. Heinzelmann, *Spiritus- und Prefshefefabrikation*. Bericht über Fortschritte und Neuerungen im 2. Halbjahr 1905. (Chem. Ztschr. 5. 438—42. 1/10. 457—64. 15/10. Berlin.) BLOCH.

D. Sidersky, *Dritte Abhandlung über die chemische Kontrolle ländlicher Brennereien*. Vf. teilt Beobachtungen mit, die er seit 1900 in Rüben verarbeitenden Brennereien bezüglich des verarbeiteten Rohmaterials, der Ursachen langsam verlaufender Gärungen, des Einflusses der organischen Säure, des Reifezustandes der Rüben, der Art der Saftgewinnung, der Zus. der Rüben und der Hefen auf die Gärung, ferner bezüglich der Gewinnung des *Alkohols*, des in der Schlempe verbleibenden A. u. seiner Best. u. endlich bezüglich des Düngewertes der abfallenden toten *Hefe* gemacht hat. Einzelheiten s. Original. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre. et Dist. 24. 241—57. September.) MACH.

E. Krüger, *Einige Probleme aus der Konservenindustrie*. Besprechung der Fabrikation der Konserven in Dosen nach der Methode APPERTS und der daraus sich ergebenden Probleme für den Nahrungsmittelchemiker, Techniker, Physiologen etc. (Chem.-Ztg. 30. 1043—44. 24/11.) BLOCH.

Jos. Klaudy, *Die Mineralöle und verwandte Produkte*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1905 bezüglich wissenschaftlicher Arbeiten, V. u. Gewinnung, Verarbeitung der Rohstoffe, analytischer Methoden und technischer Unterss. (Chem. Ztschr. 5. 415—19. 20/9. 467—71. 15/10. Wien.) BLOCH.

F. Lenze, *Über Erfahrungen mit der Fallhammermethode bei Versuchen zur Bestimmung der Empfindlichkeit von Sprengstoffen gegen mechanische Einwirkungen*. Die Fallhammermethode, bei der die Sprengstoffe dem Schläge eines Hammers, bezw. Fallgewichtes von bestimmter Schwere ausgesetzt werden, hat den Vorzug, daß sich die Größe der geleisteten Stof-arbeit zahlenmäßig ausdrücken läßt, u. die Versuchsbedingungen so gleichmäßig als möglich gestaltet werden können. Nach eingehender Beschreibung der Apparatur bespricht Vf. die bei der Prüfung zu beachtenden Gesichtspunkte und gibt die Untersuchungsergebnisse folgender Sprengstoffe an: Donarit, Gelatinedynamit, Roburit, Pikrinsäure u. Cheddit Typ. 60. (Ztschr. f. d. ges. Schiefs- u. Sprengstoffwesen 1. 287—93. 15/8. [27/4.*] Berlin-Rom.) BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 6b. Nr. 176347 vom 28/2. 1906. [23/10. 1906].

Max Lorenz, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von Zymasewürze*. In analoger Weise, wie bisher durch Verreiben von Hefe mit Sand und Auspressen des Prod. unter hohem Druck *Zymase* gewonnen wurde, wurden nun die Hefezellen durch Verreiben mit trockenen Drogen (Beeren, Kräutern, wie *Wacholderbeeren*, *Waldmeisterkraut* u. dgl.) zertrümmert und aus dem Ganzen die zymasehaltige Hefeflüssigkeit, welche aus den erweichten Drogen Glykoside, Bitterstoffe, äth. Öle etc. ausgelaugt hat, ausgepresst. Das so erhaltene zymasehaltige Erzeugnis soll in der Gär- und pharmazeutischen Technik verwendet werden.

Kl. 8i. Nr. 176609 vom 30/4. 1905. [26/10. 1906].

(Für die diesem Pat. zu Grunde liegende Anm. ist die Priorität der österreichischen Anm. vom 31/1. 1903 gewährt worden.)

Ludwig Pick und **Franz Erban**, Nachod (Böhmen), *Verfahren zum Bleichen pflanzlicher Faserstoffe*. Um ein schnelleres und intensiveres Bleichen der pflanzlichen Faserstoffe zu erzielen, werden dieselben mit Gemischen von *Alkalihypochlorit* (eventuell neben freien Alkalien oder alkal. reagierenden Salzen) und das *Kapillarisationsvermögen* erhöhenden Stoffen, wie *Türkischrotölen* oder *Ricinusölseifen*, behandelt.

Kl. 8m. Nr. 176045 vom 19/8. 1904. [27/10. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung schwarzer chlorechter Azofarbstoffe auf der Faser*. Bei Verwendung schwarzer unl. Azofarbstoffe, die sehr leicht beim Waschen und Seifen ins Weiß bluten, müssen diese Blutungen durch nachträgliches Chlorieren beseitigt werden, was aber die genannten Farbstoffe nicht vertragen. Es wurde nun gefunden, daß schwarze, unl. und chlorechte Azofarbstoffe auf der Faser dadurch erzeugt werden können, daß man *p-Aminobenzolazo-m-toluidin*, *p-Aminobenzolazoacetyl-m-phenylen-diamin* oder *p-Aminobenzolazoacetyl-m-toluylendiamin* tetrazotiert und auf der mit β -Naphthol präparierten Faser kuppelt.

Kl. 10b. Nr. 176366 vom 21/5. 1905. [22/10. 1906].

W. Van der Heyden, Paris, *Verfahren zum Festmachen von flüssigen Kohlenwasserstoffen, wie Petroleum, Benzol, Benzin*. Um fl. KW-stoffe, wie *Petroleum, Benzol, Benzin*, in feste Form überzuführen und dadurch bequem als Feuerungsmaterial, aber auch als Leuchtmaterial verwendbar zu machen, werden die KW-stoffe mit in W. gequollenem oder gel. *Leim* oder leimartigen Körpern emulgiert, worauf die erhaltene Emulsion durch Trocknen oder auch durch *Leimerhärtungsmittel*, z. B. *Formaldehyd*, gehärtet wird.

Kl. 12a. Nr. 179086 vom 16/6. 1903. [10/11. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 124509 vom 4/4. 1900.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Entwässerung von mineralischen, pflanzlichen oder tierischen Stoffen in Brei- oder Schlammform mittels der Elektromose*. Das durch Pat. 124509 geschützte Verf. der elektromotischen Entwässerung breiförmiger Substanzen, bei welchem die zu ent-

wässernde Substanz sich zwischen zwei Elektroden befindet, von denen die negative durchlässig (sieb- oder gitterförmig) ist, durch welche die dorthin durch Elektromose transportierte Fl. abfließt, wird nun dahin abgeändert, daß man die festen Bestandteile auf einer angreifbaren Anode oder auf einer vor einer nicht angreifbaren Anode unmittelbar vorgeschalteten Zwischenwand aus Gewebe, Leder oder anderem geeigneten durchlässigen Material in entwässeter und festhaftender Form sich niederschlagen läßt und sie dann von dieser oder von der Anode mechanisch entfernt. Die Anwendung der angreifbaren Anoden erfolgt, um das Anhaften der festen Bestandteile an derselben nicht durch Gasentw. zu stören, während die genannte Zwischenwand das Festsetzen an dieser gestattet, da es die an der unangreifbaren Anode stattfindende, störende Gasentw. von dem Nd. fern hält. Das mechanische Entfernen der an der Anode oder am genannten Diaphragma sich absetzenden festen Stoffe geschieht z. B., indem man entweder von Zeit zu Zeit die Elektrode, bezw. das Diaphragma aus der Suspension heraushebt, oder man gestaltet den Betrieb kontinuierlich, indem man die betreffende Elektrode als bewegtes Band oder rotierende Trommel oder dgl. gestaltet. Diese Elektrode taucht teilweise in die Suspension ein und ist mit Abschabevorrichtungen für das entwässerte Material versehen. Häufig ist es vorteilhaft, die Suspension in Bewegung zu erhalten; dieses kann geschehen durch besondere Rührer oder dadurch, daß man sie durch einen oder mehrere App. fließen läßt.

Kl. 12h. Nr. 176036 vom 23/9. 1904. [8/11. 1906].

Frédéric de Mare, Brüssel, *Vorrichtung zur Behandlung von Gasen und Dämpfen oder von Mischungen aus beiden mit elektrischen Entladungen zwischen rotierenden Elektroden.* Um mittels solcher Vorrichtungen zur Behandlung von Gasen u. Dämpfen oder von Mischungen aus beiden durch elektrische Entladungen, bei denen diese letzteren zwischen rotierenden Elektroden stattfinden, die Gase oder Dämpfe etc. mittels ein u. derselben Vorrichtung ansaugen, pressen u. gleichzeitig elektrisch behandeln zu können, sind die Elektroden von den Flügeln eines Ventilators gebildet oder an diesen angeordnet.

Kl. 12i. Nr. 177281 vom 30/12. 1905. [25/10. 1906].

Arthur Walter, Neapel, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Schwefelblüte.* Bei der Herst. von Schwefelblüte benutzt man bisher einen inerten Gasstrom, um die Schwefeldämpfe aus der Retorte abzusaugen u. sie in den Kühlraum zu befördern. Hierbei schlägt sich die Schwefelblüte sehr ungleichförmig in den Kühlräumen nieder; denn sie ist um so feiner, je weiter weg sie sich von den Entwicklungsretorten niederschlägt. Das in den Kühlräumen erhaltene Prod. muß daher erst noch gemischt werden, so daß hierdurch und infolge der dabei unvermeidlichen Verluste eine Verteuerung des Prod. entsteht. Dieser Übelstand wird nun dadurch vermieden, daß die sich im Kühlraum bildende Schwefelblüte von dem inerten Gasstrom kontinuierlich am Niederschlagen im Kühlraum gehindert u. durch ihn hindurch in einen Sammler getrieben wird, in dem sie sich nun erst niederschlägt u. abgezogen wird. Diesem durch den Kühlraum gehenden Strom inerten Gases fliegt auf seinem ganzen Wege durch den Kühlraum von allen Seiten Schwefelblüte zu, so daß schon hier ein energisches Mischen stattfindet. Dabei hat das Leitungsrohr vom Kühlraum in den Sammler einen wesentlich geringeren Querschnitt als der Kühlraum u. leitet den Gasstrom nach unten, so daß letzterer unter Stauungen und Wirbelungen in den Sammler ausströmt und so ein weiteres Mischen der mitgerissenen Schwefelblüte herbeiführt. Durch dieses eigenartige Mischverfahren wird aber nicht nur ein gleichförmiges, sondern auch ein besseres Prod. wie bisher erzielt, da sich tropfen- u. stalaktitartige Stücke, wie sie bei den

bisherigen Verf. zur Herst. von Schwefelblüte sich in Mengen von 30–40% nahe der Retorte vorfinden, nicht bilden können.

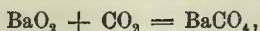
Kl. 12i. Nr. 177703 vom 8/3. 1903. [1/11. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 174324 vom 29/11. 1905; vgl. S. 1090.)

Adolph Frank, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung reinen Wasserstoffes aus Wassergas*. Zur Entlastung des Carbid wurden bei dem Verf. des Hauptpat. bereits einige Bestandteile des Wassergases, wie Kohlenoxyd u. Kohlensäure vorher auf chemischem Wege aus dem Gas entfernt. Diese vorherige Abscheidung soll nunmehr auf physikalischem Wege bewirkt werden, u. zwar durch Verflüssigung. Ist das Wassergas bei hoher Blasetemperatur hergestellt, so daß es neben dem Wasserstoff fast ausschließlic Kohlenoxyd und nur wenig Kohlensäure enthält, so erfolgt die Trennung, wie dies an sich schon bekannt ist (vergl. brit. Pat. 4411/1892), vorteilhaft in der Weise, daß das zweckmäßig abgekühlte Wassergas in eine LINDESche oder ähnlich konstruierte andere Luftverflüssigungsmaschine geleitet wird. Hierbei erfolgt eine Trennung, indem Kohlenoxyd sich verflüssigt und Kohlensäure, geringe Mengen *Siliciumwasserstoff* etc. fest werden, während der Wasserstoff gasförmig bleibt und infolgedessen getrennt weiter geleitet werden kann. Man kann auch das Wassergas vollständig verflüssigen u. aus der erhaltenen Fl. den Wasserstoff durch fraktionierte Dest. gewinnen. Wenn das Wassergas bei niedriger Temperatur hergestellt wird und dementsprechend neben dem Wasserstoff wenig Kohlenoxyd u. hauptsächlichst Kohlensäure enthält, kann die Trennung aber auch zweckmäßig in der Weise erfolgen, daß man das Wassergas auf eine unterhalb des Gefrier- bzw. Verflüssigungspunktes der Nebenbestandteile des Wassergases (Kohlensäure, Kohlenoxyd etc.) liegende Temperatur abkühlt und auf diese Weise diese Nebenbestandteile in fester, bzw. flüssiger Form von dem erhaltenen Wasserstoff trennt. In allen diesen Fällen wird sodann der erhaltene Wasserstoff einer endgültigen Reinigung durch Überleiten über Carbid nach dem Hauptpat. unterworfen.

Kl. 12i. Nr. 178019 vom 3/2. 1905. [5/11. 1906].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Bariumpercarbonat*. Die Darst. geschieht durch allmähliche Einw. von *Kohlensäure* auf *Bariumperoxyd*:



wobei das Gemisch dauernd alkal. sein muß. Zu dem Ende leitet man z. B. in mit W. aufgeschwemmtes Bariumsuperoxyd unter gutem Rühren derart Kohlensäure ein, daß das Bariumsuperoxyd schließlic noch im geringen Überschuß ist, also etwas weniger als 1 Mol. Kohlensäure. Man kann diesen Augenblick sehr leicht erkennen, indem man in dem Filtrat einer Probe alsdann keinen Baryt nachweisen kann, was darauf zurückzuführen ist, daß das gebildete BaCO_3 in W. unl. ist. Es ist darauf zu achten, daß bei der ganzen Operation die Temperatur stets unter 30° bleibt. Das Bariumpercarbonat wird nach beendeter Rk. abfiltriert und mit W. ausgewaschen. In trockenem Zustande aufbewahrt, zers. sich das *Bariumpercarbonat* allmählich und geht in reines *Bariumcarbonat* über.

Kl. 12i. Nr. 178020 vom 28/3. 1905. [5/11. 1906].

Joseph Jules Marie Bécigneul, Nantes, *Verfahren zur Entfernung des Schwefels aus den bei der Leuchtgasfabrikation benutzten Reinigungsmassen*. Bei dem Verf. zur Entfernung des Schwefels aus den bei der Leuchtgasfabrikation benutzten *Reinigungsmassen* mit Hilfe h. *Benzols* oder *Toluols* wird der Schwefel infolge der zugleich gel. teerigen Bestandteile als erdfarbiges, nicht direkt zu verwendendes

Prod. erhalten. Um diesen Übelstand zu vermeiden, befreit man nun die noch h. Lsg. von den gleichfalls in Lsg. gegangenen Teerprodd. durch Filtration mittels Tierkohle, wobei die Tierkohle den Teer zurückhält, während der Schwefel in Bzl. gelöst bleibt. Die Patentschrift beschreibt noch einen aus einem Extraktionsapp. (Autoklaven), einem Kohlefilter, einem Kühler und einem Schwefelsammelfilter bestehenden App., der auch die Wiedergewinnung des als Lösungsmittel benutzten Bzl. oder Toluols gestattet. Die in dieser Weise entschwefelten Reinigungsmassen werden in einem anderen Autoklaven bei geeigneter Temperatur mit Kalk behandelt, um die Cyanverbb. zu gewinnen.

Kl. 12i. Nr. 178123 vom 7/10. 1905. [5/11. 1906].

Karl Joseph Varelle, Levallois-Perret, Frankr., *Trog zur Darstellung von Sauerstoff und Wasserstoff durch Elektrolyse von Wasser*. Die Erfindung betrifft eine Verbesserung der bekannten Tröge zur Darst. von *Sauerstoff* und *Wasserstoff* durch *Elektrolyse von Wasser*, bei denen die Elektroden durch Reihen V-förmiger Zellen voneinander getrennt sind; diese Zellen sind derart übereinander angeordnet, daß die Spitze der einen Zelle in den Raum der anderen (darunter liegenden) Zelle hineinragt. Die Verbesserung besteht nun darin, daß die Elektroden von entgegengesetzter Polarität gleichfalls V-förmig angeordnet sind und in die Zellen hineinragen. Auf diese Weise sind die Elektroden entgegengesetzter Polarität möglichst einander genähert, u. infolgedessen ist der Stromverbrauch auf ein Minimum herabgesetzt. Diese Anordnung der Elektroden in Form eines (unten offenen) V hat ferner noch den Vorteil, daß man eine gröfsere wirksamere Oberfläche der Elektroden erhält, als wenn jede dieser Elektroden wie bisher von einer einzigen Platte gebildet wird.

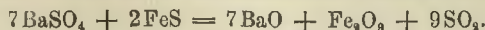
Kl. 12k. Nr. 177172 vom 2/2. 1905. [23/10. 1906].

Walther Feld, Hönningen a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung von Ammoniumnitrat*. Die neue Darst. von *Ammoniaksalpeter* beruht auf der Verwendung von ammoniakhaltigen Destillationsgasen der Kohle (*Leuchtgas*, *Kokereigas*, *Hochofengase*, *Generatorgas*) zur Umsetzung von *Alkali-* oder *Erdalkalininitrat* in *Ammoniumnitrat*, wobei der Kohlensäuregehalt der genannten Gase genügt, um das freiwerdende Erdalkali in Carbonat überzuführen, während bei der Verwendung von *Alkalininitrat* ein Überschufs von Kohlensäure verwendet werden muß, um das Alkali in Bicarbonat überzuführen. In solchen Fällen, wo der Kohlensäuregehalt des Gases hierzu nicht ausreicht, setzt man entweder dem betreffenden Gase Kohlensäure zu, oder man behandelt die *Nitratlsg.* zuerst mit dem zu reinigenden *Ammoniak* und *Kohlensäure* enthaltenden Gase und nachträglich noch mit *Kohlensäure* allein; man kann auch die *Lsg.* abwechselnd mit den erwähnten, *Ammoniak* und *Kohlensäure* enthaltenden Gasen und dann mit *Kohlensäure*, bezw. mit *ammoniakfreien*, *Kohlensäure* enthaltenden Gasen behandeln. Zur Ausführung des Verf. fährt man derart, daß man das möglichst von *Teer* u. *W.* gereinigte Gas in einem *Wäscher* mit einer möglichst gesättigten *Lsg.* des zu verwendenden *Waschsalzes* in innige Berührung bringt. Besonders bei Verwendung von *Alkalinitraten* ist es zweckmäfsig, noch ungel. Salz der *Waschlsg.* zuzusetzen. Je konzentrierter die zur *Gaswaschung* verwendete *Lauge* ist, desto höher wird die *Ausbeute* an *Alkalicarbonat* und desto vollkommener die *Überführung* in *Ammoniumnitrat*.

Kl. 12m. Nr. 177613 vom 6/12. 1904. [30/10. 1906].

Hermann Schulze, Bernburg, *Verfahren zur Herstellung von Erdalkalihydroxyd*. Das Verf. besteht darin, daß man *Erdalkalisulfat* mit *Erzmetallsulfid*, beispielsweise *Schwefeleisen* mit *Bariumsulfat*, mischt und dieses Gemisch in einem elektrischen

Ofen oder überhaupt in einem Ofen oder einer Retorte bis auf die für die Reaktionswrgk. erforderliche Temperatur erhitzt. Hierbei findet folgender Vorgang statt:



Daneben findet jedoch noch die B. von anderen Verb., wie BaSF_6O_3 u. BaOFeS statt. Das so erhaltene Prod., welches in W. nur teilweise l. ist, wird daher gepulvert u. mit 10% Kohle gemischt u. wieder im elektrischen Ofen oder sonstwie bis auf die für die Reaktionswrgk. erforderliche Temperatur erhitzt. Durch die hierbei erfolgende Reduktion der beim ersten Glühen erhaltenen Doppelverb. BaOFe_2O_3 mit Kohle entsteht ein Prod., aus dem das *Bariumoxyd* mit W. leicht ausgelaugt werden kann. In derselben Weise können *Strontium-* u. *Calciumoxyd* gewonnen werden.

Kl. 12m. Nr. 178236 vom 6/12. 1905. [8/11. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 141670 vom 26/4. 1901; vgl. C. 1903. I. 1243.)

Johannes Bock, Radebeul b. Dresden, *Verfahren zu Darstellung von kristallisiertem, nicht verwitterndem Natronalaun*. In der Patentschrift 141670 ist bereits erwähnt, daß das Umsetzen des amorphen Natronalauns in kristallisierten abhängig ist von dem Gehalt an freier Säure, derart, daß eine gewisse Menge dieser S. die Umsetzung ganz hindern kann. Um ganz sicher zu sein, daß die Lsg. neutral ist, empfiehlt es sich nun, sogar einen Mangel an S. zu erzeugen, indem man z. B. basisches schwefelsaures Aluminium verwendet, wodurch man sogar die Magmabildung ganz vermeiden und durch Abkühlen den *Natronalaun* in Kristallform unmittelbar aus der wss. Lsg. gewinnen kann. Dieses Verf. kann auch, gleichviel ob mit oder ohne Magmabildung, zur Herst. von reinem Natronalaun durch Auflösen u. Umkristallisieren von unreinem Natronalaun angewendet werden.

Kl. 12q. Nr. 176618 vom 29/1. 1905. [27/10. 1906].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Überführung der 1-Diazo-2-oxynaphtalin-4-sulfosäure in ein höher sulfiertes Produkt*. Aus *o-Aminonaphtolsulfosäuren* lassen sich durch Behandeln mit den Nitriten der Schwermetalle, z. B. *Zinknitrit*, *Nickelnitrit* oder *Quecksilbernitrit* bekanntlich (vgl. Pat. 175 593; s. S. 1699) die Diazoxyde der genannten Sulfosäuren herstellen; so entsteht aus der *1-Amino-2-oxynaphtalin-4-sulfosäure* (*1,2-Aminonaphtol-4-sulfosäure*) das entsprechende Diazoxyd, welches nun durch Behandlung mit sulfierenden Mitteln (rauch. Schwefelsäure) bei mittlerer Temperatur höher sulfiert werden kann; das aus der Sulfierungsmasse nach dem Verdünnen mit Eiswasser u. event. mit Kochsalz ausgeschiedene Sulfierungsprod. stellt sich als ein hellgelber, kristallinischer Nd. dar, der in W. und in Alkalien mit hellgelber Farbe l. ist; mit β -Naphtolnatrium entsteht eine blaue Lsg., die durch Zusatz von SS. nach Rot umschlägt. Wird die Dauer der Sulfierung ausgedehnt, u. letztere bei wesentlich höherer Temperatur vorgenommen, so geht die Sulfierung weiter, u. es ergibt sich eine so weit sulfierte Verb., daß sie sich durch Aussalzen nicht mehr abscheiden läßt.

Kl. 12q. Nr. 176620 vom 14/5. 1905. [25/10. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 176618 vom 29/1. 1905; vgl. vorstehend.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Überführung von o-Diazoxydnaphthalinsulfosäuren in höher sulfierte Produkte*. Es wurde weiter gefunden, daß auch alle anderen von den *o-Aminonaphtolsulfosäuren* sich ableitenden Diazoxyde das gleiche überraschende Verhalten zeigen, daß sie beim Behandeln mit dem genannten Sulfierungsmittel, ohne Zers. zu erleiden, in höher sulfierte Verb. übergehen. So entsteht beim Sulfieren des aus *1,2-Aminonaphtol-6-sulfosäure* erhältlichen Diazoxyds beim Aufgießen der Reaktionsmasse auf Eiswasser ein feiner Kristallbrei, der in W. und Alkalien ll. ist u. sich in Bezug auf β -Naphtolnatrium

wie die vorst. Sulfosäure verhält; dasselbe gilt von dem aus 2,1-Aminonaphtol-5-sulfosäure erhaltlichen höheren Sulfierungsprod.

Kl. 12 q. Nr. 176619 vom 26/3. 1905. [26/10. 1906].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Nitroderivaten der aus 1,2- und 2-1-Aminonaphtolsulfosäuren erhaltlichen Diazoxyde. Bei weiterer Unters. des aus den Patt. 176618 u. 176620 bekannten Prod. wurde nun gefunden, daß sich die Diazoxyde auch sehr leicht nitrieren lassen. Das Verf. wird vorteilhaft in der Weise ausgeführt, daß man die Lsg. oder Suspension der Diazoxydsulfosäure in Schwefelsäure mit Salpetersäure oder Nitraten versetzt. Die Nitrodiazoxydsulfosäuren werden dabei als kristallinische Verbb. erhalten. Sie verbinden sich mit den üblichen Azokomponenten (Naphtol, Resorcin, Dioxynaphtalin, bezw. deren Sulfosäuren) zu Farbstoffen, welche, namentlich nachchromiert, sehr wertvolle Färbungen geben. Die Patentschrift beschreibt die Darst. der Nitroverbb. des aus der 1,2-Aminonaphtol-6-sulfosäure u. des aus der 2-Amino-1-naphtol-5-sulfosäure hergestellten Diazoxyds. Die aus den Nitrodiazoxyverbb. hergestellten Monoazofarbstoffe lassen sich durch die Einw. gelind wirkender alkal. Reduktionsmittel in neue Farbstoffe überführen, in welchen die Nitrogruppe durch eine Aminogruppe ersetzt ist. Ausgenommen von dem vorbeschriebenen Nitrierverf. ist die gemäß Pat. 164665 (vgl. C. 1906. I. 108) bereits nitrierte 1-Diazo-2-oxynaphtalin-4-sulfosäure, wo bereits auf die anhydriische Zus. dieser Diazoxyde und die daraus resultierende Stabilität hingewiesen ist.

Kl. 12 q. Nr. 176621 vom 7/7. 1905. [26/10. 1906].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von 2-Naphtylamin-3,6,8-trisulfosäure. Bei Einw. von Ätzalkalien auf Nitronaphtalinsulfosäuren werden im allgemeinen Nitronaphtole erhalten, welche in einem Kern Nitroso- und Hydroxylgruppen in p-Stellung zueinander enthalten. Wesentlich anders verläuft die Rk. bei der Einw. von Ammoniak auf die 1-Nitro-3,6,8-naphtalintrisulfosäure (vgl. BEILSTEIN, Handbuch, Erg.-Band II, 1903, S. 347, letzter Absatz) unter Druck. Es wird dann Stickstoff abgespalten, und als Endprod. der Rk. entsteht aus ihr die 2-Naphtylamin-3,6,8-trisulfosäure. Die Rk. verläuft vermutlich in der Weise, daß aus der Nitronaphtalintrisulfosäure in erster Reihe die 1,2-Nitrosoaphtol-3,6,8-trisulfosäure entsteht, welche bei der höheren Temperatur die Nitrosogruppe in Form von Stickstoff abspaltet, wobei gleichzeitig die Hydroxylgruppe in die Aminogruppe verwandelt wird.

Kl. 12 q. Nr. 177491 vom 29/12. 1905. [30/10. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin und dessen Homologen. Die übliche Darst. von Phenylglycin durch Einw. von Chloressigsäure auf überschüssiges Anilin oder auf Anilin in Ggw. Salzsäure bindender Mittel, z. B. Alkalien, Acetate etc., liefert schlechte Ausbeuten, indem durch Einw. von Chloressigsäure auf bereits gebildetes Phenylglycin Nebenprodd. entstehen. Gute Ausbeuten werden nun erzielt, wenn man dafür sorgt, daß sich das gebildete Glycin im Augenblicke seiner Entstehung in Form eines unl. Schwermetallsalzes ausscheidet und so der weiteren Einw. der Chloressigsäure entzieht. Zu dem Ende bringt man Anilin, bezw. dessen Homologe mit Chloressigsäure in Ggw. von Oxyden oder Carbonaten der Schwermetalle, wie Eisenoxydulhydrat oder Ferrocyanat, in gesättigter Salzlösung in der Wärme zur Wechselwirkung. Das ausgeschiedene, weil in konz. Salzlsg. unl. Phenylglycineisensalz wird abfiltriert und durch fixe oder kohlen-saure Alkalien zerlegt.

Kl. 16. Nr. 176389 vom 20/11. 1903. [27/10. 1906].

Georg Schröder, Fulda, **Pedro Fernandez-Krug**, Groß-Lichterfelde b. Berlin, und **Wilhelm Hampe**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung künstlicher Düngemittel aus Hausmüll*. Das Verf. bezweckt, die im Hausmüll enthaltenen mineralischen Bestandteile auf feurigem Wege in Verb. überzuführen, die im Acker- und Gartenboden schnell verwittern, wodurch einerseits eine physikalische Aufbesserung (Belebung) des Bodens eintritt, andererseits aber auch die Mineralstoffe selbst in so feiner Verteilung zur Ausscheidung gelangen, daß sie für die Ernährung der Pflanzen sofort verfügbar werden. Zu dem Ende wird das im Hausmüll vorliegende Gemenge von mineralischen Stoffen, in welchem in der Mehrzahl der Fälle die *Kieselsäure* neben anderen sauren Bestandteilen vorwaltet, mit so viele basischen Zuschlägen versetzt, daß die erhaltene Mischung auf 120 Gewichtsteile Kieselsäure oder die gleichwertige Menge der gesamten sauren Bestandteile mindestens 56 Gewichtsteile Kalk oder die gleichwertige Menge der gesamten basischen Bestandteile enthält. Diese Mischung wird alsdann in geeigneten Öfen (Müllverbrennungs-, Schacht- oder Flammöfen) bis zur Sinterung oder zum Schmelzen erhitzt, worauf man das erhaltene Prod. gegebenenfalls in W. abschreckt und schließlich zu einem feinen Pulver vermahlt, um es entweder unmittelbar als solches oder nach vorausgegangener Verwitterung an der atmosphärischen Luft zu Dünge Zwecken zu verwenden.

Kl. 17c. Nr. 177823 vom 14/11. 1905. [3/11. 1906].

Königswarter & Ebell, Linden v. Hannover, *Flüssigkeit zur Übertragung tiefer Temperaturen*. Die Fl. besteht aus einem Gemisch von *Chlorcalciumlösung* und *Äthylalkohol* in wechselnden Verhältnissen; es wurde nämlich gefunden, daß eine solche Mischung bei einer Temperatur von -60° noch nicht gefriert und auch keine Ausscheidungen von festen Kristallen, wie dies die Chlorcalciumlauge für sich tut, ergibt. Die Fl. soll daher z. B. zur Übertragung von Kälte bei Schachtbohrungen nach dem *Gefrierverfahren* Verwendung finden.

Kl. 17g. Nr. 177519 vom 5/2. 1903. [29/10. 1906].

Georges Claude, Paris, *Verfahren und Vorrichtung zur Trennung gasförmiger Gemische*. Es ist bereits bekannt, die Trennung von Gasgemischen durch Verflüssigung eines Teils dieser Gemische und durch Rücklauf des verflüssigten Teils zu bewirken. Bei Anwendung auf Luft erhält man damit eine an Sauerstoff reiche Fl. u. einen stickstoffreichen, gasförmigen Rückstand. Bei dieser Art der Trennung von Luft fällt die gesamte gel. Fl. in einem am unteren Ende des Kondensators angeordneten Behälter zurück. Die sich im oberen Teil des Kondensators bildende stickstoffreichere Fl. dient stets zum Waschen der übrig bleibenden Gase, auf deren Kosten sie sich mit Sauerstoff anreichert. Bei vorliegendem Verf. wird nun in einem in entsprechender Höhe des Kondensators angeordneten besonderen Sammler die ganze beim Arbeiten mit Luft gebildete stickstoffreiche Fl. oder ein Teil derselben aufgefangen. Leitet man dann diese Fl. nach der Spitze einer Rektifikations säule, so beutet man die hohe Rektifizierfähigkeit, welche sie infolge ihres hohen Stickstoffgehaltes besitzt, aus und man gewinnt einen großen Teil des Sauerstoffs wieder, welcher in jenen Gasen noch enthalten ist, die von der Rektifikation mittels der im Behälter am unteren Ende des Kondensators vorhandenen sauerstoffreichen Fl. herkommen.

Kl. 21r. Nr. 179526 vom 20/3. 1906. [5/11. 1906].

Frederick Soddy, Glasgow, *Verfahren zur Herstellung eines hohen Vakuums*. Das Verf. beruht auf der Eigenschaft des metallischen *Calciums*, bzw. von Legierungen desselben, z. B. des *Calciummagnesiums* unter gasartigen Temperaturverhältnissen

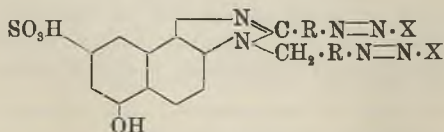
nicht allein Sauerstoff und Stickstoff, sondern auch Wasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserdampf, Acetylen, Ammoniak, schweflige S. und Kohlengas zu absorbieren, und zwar auch solche Gase, welche in dem zu evakuierenden Gefäße oder in diesem sowohl, als auch in Elektroden, Fäden oder sonstigem Inhalt des Gefäßes eingeschlossen oder kondensiert sind, u. die nach dem Aussaugen (namentlich beim Erhitzen) frei werden und ein vorher hergestelltes Vakuum stören. Danach besteht das neue Verf. darin, daß man zunächst die gesamte Luft aus dem zu evakuierenden Gefäße entfernt und alsdann die zurückbleibenden Gase, einschließ- lich der Gase, die aus den Wänden des Gefäßes und dem Inhalt (Elektroden etc.) des letzteren beim Erhitzen frei geworden sind, mit Hilfe von erhitztem Calcium absorbiert. Die Entfernung der genannten Luft kann dadurch geschehen, daß man die Luft durch solche Gase, die vollständig von erhitztem Calcium-, *Barium-* oder *Strontiummetall* vor oder nach der vorhergehenden Evakuierung absorbiert werden, verdrängt. Gegen das Ende der Absorption der Gase durch das erhitzte Calcium- metall wird die Temperatur des letzteren vorteilhaft herabgesetzt, weil gewisse Verb., die durch die Verb. des Calciums mit den von ihm absorbierten Gasen ent- stehen (hauptsächlich seine Verb. mit H und C) eine bemerkenswerte Dissociations- spannung bei hoher Temperatur zeigen, daß aber bei genügender Herabsetzung der Temperatur die dissociierten Gase vom Calcium wieder absorbiert werden, und die erzielte Luftleere dadurch noch verbessert wird.

Kl. 22a. Nr. 175625 vom 27/10. 1905. [5/10. 1906].

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen. Während aus den Diazoverbindungen des o-Amino- phenols und seiner Derivate nur mit Naphtolabkömmlingen schwarze Chromierungsfarbstoffe des Monoazotypus, dagegen keine solchen mit Naphtyl- aminsulfosäuren zu erhalten waren, letztere vielmehr Farbstoffe bildet, die beim Chromieren ein Olivgrün ergeben, wurde nun gefunden, daß sich die diazo- tierten *Chlor-, Nitro-, Chlornitro-* und *Methylnitro-o-aminophenole*, insbesondere *4-Nitro-2-aminophenol, 4-Chlor-2-aminophenol, 4,6-Dichlor-2-aminophenol, 4-Chlor-6- nitro-2-aminophenol, 6-Chlor-4-nitro-2-aminophenol, Pikraminsäure, 6-Nitro-2-amino 4-kresol, 6-Amino-4-nitro-2-kresol* mit *Aryl-1,8-naphtylaminsulfosäuren* zu o-Oxy- azofarbstoffen kuppeln lassen, welche durch Nachchromierung ihrer direkten sauren Färbungen auf Wolle sehr widerstandskräftige blauschwarze bis tief- schwarze Nuancen liefern. Durch Nachbehandlung mit Kupfersalzen werden ähnliche, im allgemeinen etwas blautichigere Färbungen erzielt, so daß das Nachchromieren in kupfernen Gefäßen mit keinerlei Nachteilen verbunden ist.

Kl. 22a. Nr. 175666 vom 20/6. 1906. [4/10. 1906].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß 1 Mol. *1,2-Di- amino-5-oxy-7-sulfosäure* sich in saurer Lsg. mit 2 Mol. eines die Aldehydgruppe enthaltenen Monoazofarbstoffs zu einem Disazofarbstoffe des Oxyaphtimidazols der



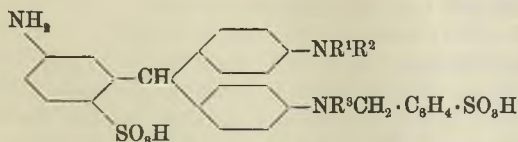
nebenstehenden Formel vereinigen läßt (wobei R = ein aromatisches Radikal, X den Rest eines Phenols oder Amins bedeutet). Diese Dis- azofarbstoffe sind in stände, sich in alkal. Lsg. mit 1 Mol. einer der gebräuchlichen Diazoverbb. zu vereinigen. Die so entstehenden Farbstoffe sind je nach der Wahl der Komponenten von gelbroter bis blauroter Nuance, färben ungebeizte Baumwolle direkt in alkalischem Bade, u. die damit erhaltenen Färbungen

zeigen vorzügliche Wasch- u. Lichtechtheit und hervorragende Säureechtheit. Die technisch wichtigsten Prodd. erhält man nach den bisherigen Untersuchungen bei Anwendung der Monoazofarbstoffe aus *m*-Diazobenzaldehyd und Naphtolsulfosäuren.

Die Kondensation des Aldehydoazofarbstoffs mit der 1,2-Diamino-5-oxy-7-sulfosäure erfolgt schon beim gleichzeitigen Erwärmen der beiden Komponenten in essigsaurer Lsg.; um die Ringbildung zu vollenden, wird zweckmäßiger Weise dann noch $\frac{1}{2}$ Stde. in mineral-saurer Lsg. gekocht. Das Kondensationsprod. wird in alkal. Lsg. in üblicher Weise mit der Diazoverb. gekuppelt.

Kl. 22 a. Nr. 175825 vom 18/3. 1905. [6/10. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung grüner beizenfärbender Säurefarbstoffe. Grüne, wertvolle Beizenfarbstoffe werden nun erhalten, wenn man die Azofarbstoffe, welche durch Kombination von Triphenylmethandisulfosäure (*Malachitgründisulfosäuren*) nebenst. allgemeiner



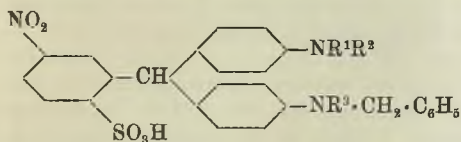
Formel mit *Salicylsäure* oder *Kresotinsäure* entstehen, nachträglich einer Oxydation mit PbO_2 oder einem anderen gleichwertigen Oxydationsmittel unterwirft. In

dieser allgemeinen Formel bezeichnet R^1 , R^2 , R^3 die Methyl-, Äthyl-, Phenyl- oder Benzylgruppe. Die gleichen Farbstoffe lassen sich auch erhalten, wenn man zuerst die Diazoverb. der Triphenylmethandisulfosäure oxydiert und dann mit *Salicylsäure* oder *Kresotinsäure* kombiniert. Die so erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich vor den *Triphenylmethanazofarbstoffen* des Pat. 57 452 und dessen Zus.-Patt. 58 572. 58 573 und 58 574 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. R. 811. 874 und 875) durch höchst wertvolle Eigenschaften (erhöhte Wasch- und Walkechtheit) aus. An Stelle von *Bleisuperoxyd* kann auch *Mangansuperoxyd* verwendet werden.

Kl. 22 a. Nr. 175826 vom 22/6. 1905. [6/10. 1906].

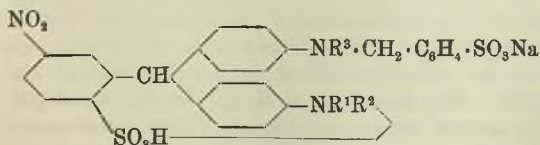
(Zus.-Pat. zu Nr. 175 825 vom 18/3. 1905; vgl. vorstehend.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darst. grüner beizenfärbender Säurefarbstoffe. Die nach dem Hauptpat. zur Darst. der Säurefarbstoffe benutzten *Malachitgründisulfosäuren* werden aus den entsprechenden Nitroverbb. durch Reduktion erhalten. Es hat sich nun gezeigt, daß bei Sul-



fieren der monosulfierten Nitrobasen der nebensteh. allgemeinen Formel nicht direkt die Disulfosäuren entstehen, sondern daß sich erst Zwischenprodd. bilden, die zum

Unterschiede von den monosulfierten Ausgangsprodd. in Alkalien löslich sind, dagegen abweichend von den Disulfosäuren auf Zusatz von Essigsäure sich aus den alkalischen Lösungen ab-scheiden. Es scheinen hier innere Sulfosalze nebensteh. allgemeiner Konstitution vorzuliegen. Nach ihrer



Reduktion lassen sich diese inneren Sulfosalze an Stelle der im Hauptpat. erwähnten Disulfosäuren der *Malachitgrün*-reihe mit gleich gutem

Erfolg in der Kombination mit *Salicylsäure* und *Kresotinsäuren* zur Herst. von

Säurefarbstoffen verwenden. Die inneren Sulfosalze selbst lassen sich zu grünen alkalischen Farbstoffen oxydieren.

Kl. 22a. Nr. 175828 vom 13/7. 1905. [6/10. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung eines für die Gewinnung von Farbblacken wertvollen roten Monoazofarbstoffes. Ein für die Gewinnung von Lacken wertvoller Azofarbstoff wird erhalten, wenn man diazotierte Anthranilsäure mit 2,6-Naphtolsulfosäure kombiniert. Die in üblicher Weise mit dem Farbstoff herzustellenden Lacke zeigen schön rote Nuance und zeichnen sich durch Lichtechtheit aus, durch welche Eigenschaften sich der neue Farbstoff von dem nach Pat. 141257 (vgl. C. 1903. I. 1108) aus 2,3,6-Naphtoldisulfosäure gewonnene unterscheidet.

Kl. 22a. Nr. 176227 vom 10/2. 1906. [18/10. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 173011 vom 7/1. 1905; vgl. S. 1468.)

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, Verfahren zur Darstellung eines für die Apparatenfärberei besonders geeigneten o-Oxyazofarbstoffs. Bei dem Verf. des Hauptpat. zieht sich stets ein gewisser Teil des Farbstoffs der Sulfurierung; er kann als wl. Natriumsalz in dem entstandenen Endprod. nachgewiesen werden. Dieser Übelstand läßt sich nun vollständig vermeiden, wenn man den Farbstoff, statt in gewöhnliche Schwefelsäure unter darauffolgendem Zusatz von rauchender Schwefelsäure einzutragen, unmittelbar in eine Mischung von Schwefelsäuremonohydrat und Chlorsulfosäure einträgt. Die Sulfurierung geht alsdann, ohne daß ein Aufwärmen bis 70° nötig ist, schon bei einer Temperatur von 20—25° ganz glatt vor sich.

Kl. 22a. Nr. 176640 vom 14/9. 1905. [16/10. 1906].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Mono- und Disazofarbstoffen. Wertvolle Azofarbstoffe werden erhalten, wenn man sulfurierte Diazo- und Tetrazoverbb. der Benzol- und Naphtalinreihe mit den äußerst leicht nach Pat. 173730 (vgl. S. 934) entstehenden Monoalkyläthern des 1,4-Dioxynaphtalins kuppelt. Die so erhaltenen Farbstoffe färben je nach den verwendeten Di-, bezw. Tetrazosulfosäuren Wolle u. Seide, bezw. Baumwolle in leuchtend schönen bläulichroten bis violetten, bezw. blauen Tönen an, besitzen gute Lichtechtheit und zumeist hervorragendes Egalisierungsvermögen. In der Regel sind die Nuancen der Farbstoffe aus dem Monomethyläther des 1,4-Dioxynaphtalins weniger blau wie diejenigen der analogen Kombinationen aus dem Monoäthyläther; andererseits sind die Farbstoffe aus den höher molekularen Monoalkyläthern, z. B. dem Monoamyläther, blauer als die entsprechenden Farbstoffe aus dem Äthyläther des 1,4-Dioxynaphtalins. Da im Ausgangsmaterial die Parastellung zum Hydroxyl besetzt ist, so sind die dargestellten Farbstoffe, Orthoxyazoverbb. Sie unterscheiden sich von anderen aus p-substituierten α -Naphtolderivaten mit jeweils der gleichen Diazo-(Tetrazo)-Verb. dargestellten Orthoxyazofarbstoffen aufs erheblichste durch ihre unvergleichlich blauerer Farbtöne; so z. B. gibt der Farbstoff Sulfanilsäure + 1,4-Naphtolsulfosäure bekanntlich ein Orange, die analoge Kombination des 1,4-Dioxynaphtalinmonomethyläthers ist hingegen ein leuchtendes blaues Rot. Von den analogen Kombinationen der Naphtionsäure ist die eine ein Rot, die andere ein ausgesprochenes Violett. Man erzielt somit nach dem vorliegenden Verf. Nuancen, wie sie seither aus α -Naphtolderivaten mit den betreffenden Diazoverbb. überhaupt nicht erreichbar waren.

Kl. 22 a. Nr. 176 954 vom 6/12. 1905. [1/11. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 175 290 vom 6/12. 1905; vgl. S. 1540.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung gelber Monoazofarbstoffe. Nach dem Verf. des Hauptpat. liefert die *m*-Xylidin-*o*-sulfosäure nun auch mit anderen Pyrazolonderivaten, nämlich mit anderen *1*-Sulfoaryl-5-pyrazolon-3-carbonsäuren und auch mit *1*-Sulfoaryl-3-methyl-5-pyrazolonen kombiniert, gelbe Monoazofarbstoffe, die wegen ihrer Lichtechtheit und schönen gelben Nuance vor den bekannten ähnlichen Farbstoffen wertvoll sind. Die neuen Farbstoffe lassen sich außerdem auch in der Weise herstellen, daß man *m*-Xylidin-*o*-sulfosäure mit *1*-Aryl-5-pyrazolon-3-carbonsäuren oder *1*-Aryl-3-methyl-5-pyrazolonen kombiniert und dann sulfuriert. Die oben erwähnte *1-p*-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure ist von ANSCHÜTZ, LIEBIGS Ann. 294. 219, beschrieben. In analoger Weise wird *1-p*-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon durch Kondensation von Acetessigester mit Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure dargestellt. Es bildet ein farbloses Kristallpulver, welches in k. W. sw., in Alkalien sl. ist. Es vereinigt sich sowohl in essigsaurer wie auch in neutraler und alkal. Lsg. sehr leicht mit Diazoverbb. zu Farbstoffen. Kondensiert man an Stelle von Phenylhydrazin *p*-sulfosäure die Isomeren, Homologen u. Analogen, welche in der bekannten Weise aus den diazierten Anilin-, Toluidin-, Xylidin- etc. Sulfosäuren hergestellt werden können, mit Acetessigester oder Oxalessigester, so erhält man die entsprechenden Pyrazolonsulfosäuren u. Pyrazolonsulfocarbonsäuren. Sie sind der bekannten, bezw. der oben beschriebenen Verb. äußerst ähnlich, bilden farblose Kristallpulver, die sich in Alkalien ll. und sich nur durch mehr oder weniger grofse Löslichkeit in W. unterscheiden.

Bibliographie.

- Abbe, E.**, Gesammelte Abhandlungen. Band III: Vorträge, Reden und Schriften sozialpolitischen u. verwandten Inhalts. Jena 1906. gr. 8. XIII u. 402 SS. mit 1 Bildnis. Mark 5.
Das jetzt vollständige Werk, 3 Bände, 1904—1906. 494, 350 und 415 SS. mit 2 Bildn., 2 Tafeln und Fig. Mark 21,50.
- Beilstein, F.**, Handbuch der organischen Chemie. 3. Auflage. Ergänzungsbände. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, redigiert von P. Jacobson. (5 Bände.) Hamburg 1906. gr. 8. — Lieferung 66—68 (Band V: Gesamtregister. Liefg. 1—3): SS. 1—192. Jede Liefg. Mark 1,80.
Band I—IV. 1902—1905. 884, 1265, 736 und 1218 SS. Mark 117. — Handbuch der organ. Chemie. 3. Aufl. 4 Bände. 1894—1899. Mark 189.
- Brauer, E.**, Die Konstruktion der Wage. 3., umgearbeitete Auflage, von F. Lawaczek. Leipzig 1906. gr. 8. VIII und 284 SS. mit Tafeln und Figuren. Mark 9.
- Buschmann, J. O. v.**, Das Salz, dessen Vorkommen u. Verwertung in sämtlichen Staaten der Erde. (2 Bände.) Band I: Asien, Afrika, Amerika u. Australien mit Ozeanien. Leipzig 1906. Lex. 8. XVI und 506 SS. Mark 18.
- Diederich, E.**, L'action diastatique dans les Fermentations industrielles. Chimie pastorienne. Paris 1906. 8. av. 12 figures. Mark 3,50.
- Duisberg, C.**, Der chemische Unterricht an der Schule u. der Hochschulunterricht für die Lehrer der Chemie. Leipzig 1906. 8. 48 SS. Mark 0,80.

- Etard, A.**, La Biochimie et les Chlorophylles. Paris 1906. 12. 223 pg. av. figures. Mark 3.
- Grossmann, J.**, Elements of Chemical Engineering. With preface by W. RAMSAY. London 1906. 8. 106 pg. with figures. cloth. Mark 3,70.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften.** Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von G. Bodländer und W. Kerp. Für 1904. Heft 8. Braunschweig 1906. gr. 8. SS. 1633—1872. Mark 10.
- Oechsner de Coninck**, Cours de Chimie organique. 2. édition, revue. Tome I. Fascicule 1. Paris 1906. gr. in-8. pg. 1—163. Mark 2,50.
- Realencyklopädie der gesamten Pharmazie.** Handwörterbuch für Apotheker, Ärzte und Medizinalbeamte. Begründet von E. GEISSLER und J. MÖLLER. 2., gänzlich umgearbeitete Auflage, herausgegeben von J. Moeller und H. Thoms. Band VII. Wien 1906. gr. 8. mit Abbildungen. Jeder Band Mark 18.
- Schnell y Fischer, J.**, La fabrication de Azucar de Remolacha y la refinacion de Azucres, comprobacion de la fabricacion por procedimientos y calculos quimico-analiticos y matematicos. 2. edicion, aumentada. Madrid 1906. 4. 301 pg. av. figures. Mark 10.
- Semmler, F. W.**, Die ätherischen Öle nach ihren chemischen Bestandteilen unter Berücksichtigung der geschichtlichen Entwicklung. (4 Bände.) Leipzig 1906. gr. 8. — Lieferung 8 und 9: SS. VIII und 385—612 (v. Band II) und 1—28 (v. Band III). Jede Liefg. Mark 7,50.
Band II: Hydriert-cyklische Verbindungen. Kohlenwasserstoffe, jetzt vollständig, 620 SS. Subskriptionspreis Mark 25, Einzelpreis Mark 30. — Band I: Allgemeiner Teil. Methanderivate. 1905. 876 SS. Subskriptionspreis Mark 34,50, Einzelpreis Mark 40.
- Smith, W.**, Chemistry of Hat Manufacturing. Lectures delivered before the Hat Manufacturers Association. London 1906. 8. 132 pg. with illustrations. cloth. Mark 7,80.
- Spire, C. et A.**, Le Caoutchouc en Indo-Chine. Étude botanique, industrielle et commerciale. Paris 1906. 8. av. 35 planches. Mark 15.
- Strutt, R. J.**, Becquerel Rays and the Properties of Radium. 2. edition. London 1906. 8. 224 pg. with figures. cloth. Mark 8,80.
- Tarbouriech, J.**, Technique des analyses chimiques, médicales, industrielles des Produits alimentaires et pharmaceutiques à l'usage des Pharmaciens. 2. édition. Paris 1906. 8. 580 pg. av. figures. Mark 6.
- Toula, F.**, Lehrbuch der Geologie. Leitfaden für Studierende. 2. Auflage. Wien 1906. gr. 8. XI u. 492 SS. mit 1 Tafel, 452 Figuren und Atlas von 2 kolorierten Karten und 30 Tafeln. Mark 16.
- Van Laar, J. J.**, Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential und seine Anwendungen auf chemische und physikalische Gleichgewichtsprobleme, eingeleitet durch zwei Vorträge über nichtverdünnte Lösungen u. den osmotischen Druck. Braunschweig 1906. 8. VIII und 19 SS. Mark 3,50.
- Zeitschrift für die Chemie u. Industrie der Kolloide.** Technische u. wissenschaftliche Bundeschau für alle Industrien, welche mit anorganischen u. organischen Kolloiden arbeiten. Herausgegeben von R. Dittmar. Dresden. — Jahrgang I: Juli 1906—Juni 1907 (12 Hefte). Mark 12.