

# Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I.

Nr. 2.

10. Januar.

## Apparate.

H. Rebenstorff, *Eine Farbenskala für Fernablesung*. Statt nur durch Zehner- und Fünferstriche das Ablesen einer Skala zu erleichtern, kann man etwa für je 10 Tle. einer Skala eine der Regenbogenfarben wählen und sie dann in der bekannten Ordnung blau, gelb, rot, weiß, grau aneinanderreihen. (Z. f. physik.-chem. Unterr. 18. 346–47. November 1905. Dresden.) LEIMBACH.

H. Rebenstorff, *Stopfenpipette*. Zur Entnahme kleiner Flüssigkeitsmengen hält Vf. in manchen Fällen eine Pipette für bequem, die sich von den gewöhnlichen dadurch unterscheidet, daß ein Glasstab durch ihren oberen engen Teil hindurch bis zur unteren Mündung des weiten Teiles geführt ist und diesen verschließt. Oben am weiten Teil ist eine reichlich große Öffnung, durch die die Fl. eintritt, während sie aus der unteren Öffnung der Pipette erst ausfließt, wenn man den Glasstab hebt. Die Pipette steht unter deutschem Musterschutz u. wird von WARMBRUNN, QUILITZ & Co., Berlin NW., geliefert. (Z. f. physik.-chem. Unterr. 18. 352. Nov. 1905. Dresden. Sep. vom Vf.) LEIMBACH.

W. Kiesewetter, *Ein Quecksilberfilter mit Kompression*. Um auch den letzten Rest Hg noch filtrieren zu können, hat Vf. den App. von PFAUNDLER für die Filtration von Hg durch Einschaltung von Hähnen u. Anbringung eines seitlichen Rohransatzes an dem Fallrohr so umgearbeitet, daß er mit einer Luftpumpe einen Druck auf das über dem Filter stehende Hg ausüben kann. Als Filter dienen Lederscheibchen, die mittels einer gekordelten Stahlmutter auf das untere plangeschliffene mit einem aufgekitteten Stahlgewinde versehene Ende des Fallrohres aufgedrückt werden können und leicht auswechselbar sind. Den App. liefert die Firma FERD. ERNECKE, Berlin-Tempelhof. (Z. f. physik.-chem. Unterr. 18. 350–51. November 1905. Berlin.) LEIMBACH.

K. Prytz, *Poröse Körper als Durchwege für Gase. Poröser Kontakt*. (Ann. der Physik [4] 18. 617–27. — C. 1905. II. 1569.) W. A. ROTH-Berlin.

E. Grimsehl, *Neue Apparate und Versuchsanordnungen für die Polarisation des Lichtes*. Die Wellennatur des Lichtes folgt aus den Erscheinungen der Interferenz. Will man aber zum Verständnis der transversalen Natur der Lichtwellen gelangen, so muß man auch die Polarisationserscheinungen in den Kreis der Betrachtungen ziehen. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, hat Vf. einige App. konstruiert u. teilt einige Verss. mit, die bei der Deutung der Polarisation im Unterricht der Oberklassen unserer Mittelschulen Verwertung finden sollen. Die App. und Modelle werden von A. KRÜSS, Hamburg, u. E. LEYBOLDS Nachf. Köln a/Rh., hergestellt und in den Handel gebracht. (Z. f. physik.-chem. Unterr. 18. 321–31. November 1905. Hamburg.) LEIMBACH.

P. Biedermann, *Demonstration der Widerstandsänderungen in den verschiedenen elektrischen Lampen*. Zum Nachweis der Abnahme des Leitungswiderstandes mit steigender Temperatur erhitzt Vf. die Kohlefaden-, die NERNST-, die Osmium- u. die Tantalglühlampe zuerst intensiv mittels eines 110voltigen Netzstromes, den er um sie herumlegt und verfolgt dann bei der Abkühlung der Lampe die Änderung des Galvanometerauschlages, den der durch die Lampe geschickte Strom gibt. Die Kurven des Widerstandes des Kohlefadens und des NERNSTschen Körpers als Funktion der Lampenspannung untereinander von gleichem Charakter, sind entgegengesetzt den ebenfalls untereinander gleichartigen Kurven des Osmiums und Tantals. Spannungsschwankungen empfindet am meisten der NERNSTsche Körper, weshalb ein besonderer Widerstand aus Eisen nötig ist, der die Stromstärke selbsttätig erniedrigt. Am nächsten aber doch mit erheblichem Abstand kommt an Empfindlichkeit die Kohlefadenlampe, am stärksten ist die Abminderung der Empfindlichkeit bei Osmium u. Tantal. Die Kurven für die Stromstärken als Funktion der Spannung lassen die analoge Erläuterung zu. (Z. f. physik.-chem. Unterr. 18. 334—37. November 1905. Dresden.)

LEMBACH.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Carl Benedicks, *Über die Anwendung der Van der Waalsschen Gleichung für den festen Zustand*. TRAUBE beansprucht den Beweis geliefert zu haben, daß die VAN DER WAALSSche Zustandsgleichung auch für den festen Zustand Geltung habe. Er schreibt die Gleichung unter Vernachlässigung des äußeren Druckes:

$$\frac{a}{v^2} (v-b) = RT$$

und berechnet, indem er für 2 Temperaturen die Werte von  $v$  einsetzt, die als Konstante aufgefaßten Werte  $a$  u.  $b$ .  $v$  war einmal At.-Mol. bei  $0^\circ$  und zweitens für eine zweite Temperatur mit Hilfe des kubischen Ausdehnungskoeffizienten  $3\beta$  berechnet. Dann stellte sich heraus, daß der Ausdruck  $v \cdot 3\beta : v - b = 1 : T$  war. Hierin sah TRAUBE einen Beweis für die Gültigkeit der genannten Gleichung für den festen Zustand. Gegen diese Schlußweise wendet sich der Vf. Er logarithmiert obige Gleichung und erhält nach Differentiation:

$$v \cdot 3\beta : v - b = 1 : T + 6\beta.$$

Da  $6\beta$  im Vergleich mit  $1 : T$  klein ist, so ist es eine mathematische Notwendigkeit, daß der auf das Kovolumen  $v \cdot 3\beta : v - b$  bezogene Ausdehnungskoeffizient ca.  $= 1 : T$  ist, aber über deren wahre Gültigkeit sagt dieses Verhältnis nichts aus. In einer Tabelle des Originals sieht man, daß TRAUBES Zahlen mit den für  $1 : T + 6\beta$  berechneten genügend übereinstimmen. In mehreren Fällen ist keine Übereinstimmung, wenn nämlich TRAUBE ohne ersichtlichen Grund die Rechnung für höhere Temperaturen ausgeführt hat. Die Gültigkeit der obigen Gleichung ist so lange nicht bewiesen, als  $v - b$  nicht auf anderem Wege abgeleitet ist. Dies glaubt TRAUBE dadurch zu ermöglichen, daß er annimmt, z. B. Fe löse so viel C, als in seinem Kovolumen Platz hat. Dann müßte aber nach dem Vf. Si ca. dieselbe Löslichkeit haben, während sie tatsächlich 20mal größer ist. Bemerkenswert erscheint allerdings die Parallelität zwischen innerem Druck und Härte. TRAUBE hatte ferner Proportionalität zwischen seinen inneren Druckwerten und denjenigen, die von RICHARDS auf anderem Wege berechnet wurden, gefunden. Vf. zeigte, daß diese Zusammenstimmung notwendig ist wegen der Ähnlichkeit der benutzten Gleichungen. Aus diesen und anderen Tatsachen geht hervor, daß ein Beweis für die Zulässigkeit der VAN DER WAALSSchen Gleichung für den festen Zustand bisher nicht erbracht ist. Doch scheint dem Vf. die Gleichung:



$$K = a : v^3 = R : v \cdot 3\beta$$

bemerkenswert wegen der Parallelität zwischen Härtekurve u. Druckkurve. (Z. f. anorg. Ch. 47. 455—63. 20/11. [16/10.] 1905. Upsala. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

K. Drucker, *Das Molargewicht des Lösungsmittels in binären Gemischen*. In der VAN DER WAALSschen Theorie binärer Gemische ist die Konstante  $a$  dargestellt durch  $a_x = a_1 x + a_2 (1-x)^2 + a_{12} x(1-x)$ , wenn die Indizes 1 und 2 sich auf die reinen Komponenten beziehen,  $a_{12}$  eine neue Konstante und  $x$  der Molenbruch ist. Die Oberflächenspannung  $\gamma$  ist umgekehrt proportional zu  $a$ , und die entsprechende Formel hat sich für die Systeme  $\text{CCl}_4$ — $\text{CHCl}_3$  und Bzl.—Ä. gut bestätigt. Abweichungen lassen sich auf Polymerisation zurückführen, da durch diese der Wert von  $x$  verändert wird. Wählt man geeignete Zahlenwerte von  $x$ , so erhält man hinreichend gute Konstanz von  $\gamma_{12}$ . Ist nun in einem solchen Gemisch das Molargewicht des gel. Stoffes aus osmotischen Verss. bekannt, so kann das des Lösungsmittels berechnet werden. Dies gelingt für Gemische von W. mit niederen Alkoholen oder Fettsäuren. Besitzen die letzteren das normale Molargewicht, so ist W. im Verhältnis 3 : 1 oder 4 : 1 polymerisiert anzunehmen. Dies stimmt mit dem RAMSAY-SHIELDSSchen Koeffizienten gut überein. (Z. f. Elektrochemie 11. 845. 24/11. [3/6.\*] 1905. Leipzig. Vortr. Hauptversammlung der Dtsch. Bunsengesellschaft in Karlsruhe.) SACKUR.

August Schmauss, *Über den Vorgang der Abscheidung eines Kolloids im elektrischen Strome*. Um den Einfluss von Konvektionströmen möglichst zu vermeiden, studiert Vf. die Elektrolyse von ganz dünnen Schichten kolloidaler Lsgg. (auf einer Glasplatte). Die Wanderungsgeschwindigkeit eines Kolloids ist infolge der Größe und der geringen Ladung der Teilchen relativ klein. In W. treten gegenüber anderen Lösungsmitteln Komplikationen auf, es existieren nicht drei Zonen, sondern fünf, von denen sich die zwei mittleren mit Ionengeschwindigkeit ausbreiten. Der Widerstand der Lsg. nimmt beim Stromdurchgang bis zu einem Minimum ab, um dann wieder anzusteigen, intermediäre B. von  $\text{H}^+$ - u.  $\text{OH}^-$ -Ionen, die durch das Herantreten entgegengesetzt geladener Kolloidteilchen entladen werden, wobei die suspendierten Teilchen ausfallen. Da jedes W. Ionen enthält, sind die Suspensionen nur eine begrenzte Zeit beständig, sie „altern“. Auf Grund dieser Anschauung (BILLITZER) lassen sich die beobachteten Erscheinungen erklären, auch die Abscheidung des Kolloids in konzentrischen Ringen, die also periodisch erfolgt. (Ann. der Physik [4] 18. 628—33. 21/11. [9/10.] 1905. München. Phys. Inst. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

F. Löwe, *Methoden der Refraktometrie*. Mit Hilfe des *Eintauchrefraktometers* nach PULFRICH (Z. f. angew. Ch. 1899. 1168) kann man den Brechungsindex von Lsgg. bequemer u. ebenso genau feststellen wie ihre D. Nach den Messungen von WAGNER (Dissertation Jena 1903) gelingt es, bei reinen Lsgg. Konzentrationsunterschiede von 0,2—0,5% sicher nachzuweisen. Auch für Gemische zweier Lsgg. kann man mit Hilfe empirischer Kurven Gehaltsbest. ausführen, indem man zunächst den Brechungsindex der einen Lsg. misst u. dann seine Veränderung durch Zusatz des zweiten Stoffes bestimmt. Besonders geeignet ist das Verf. zur Eiweißbest. im Blutserum, sowie zur Best. des A.- und Extraktionsstoffgehaltes im Bier. Im letzteren Falle wird nämlich die D. durch Vermehrung des A. vermindert und des Extraktionsstoffes vermehrt. Ferner ist nach MC. CANDLESS (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 33; C. 1904. II. 1074) eine rasche u. sichere Prüfung des Terpentinöls auf Verfälschung durch Petroleum möglich. (Z. f. Elektrochemie 11. 829—31. 24/11. [3/6.\*] 1905. Jena. Vortrag vor der Deutschen Bunsengesellschaft in Karlsruhe.) SACKUR.

D. Negreanu, *Veränderlichkeit der Schmelztemperaturen mit dem Druck; Beziehungen zwischen den absoluten Schmelztemperaturen und den Drucken.* Vf. gibt zunächst eine historische Darst. der früheren Arbeiten über die Abhängigkeit von F. und Druck. Ausgehend von JAMES THOMSON bespricht er die Verss. von Lord KELVIN, BUNSEN, HOPKINS, BATTELLI, DAMIER, DE VISSER u. DEMERLIAC. Aus den von diesen Autoren gegebenen Daten leitet er das folgende Gesetz ab: Das Verhältnis der absoluten Schmelztemperaturen eines festen Stoffes bei zwei verschiedenen Körpern ist konstant u. unabhängig von der Natur des Stoffes. Als Beweis wird u. a. folgende Tabelle gegeben:

Substanz	$T_1$ bei 1 Atm.	$T_2$ bei 100 Atm.	$\frac{T_1}{T_2}$
Benzol . . . . .	278,41	281,004	1,009
Paratoluidin . . . . .	313,111	314,357	1,004
Naphtalin . . . . .	321,173	322,044	1,003
Bromäthyl . . . . .	282,528	284,280	1,006.

Der Mittelwert von 1,006 ist unabhängig von der Natur des Stoffes! Ferner folgt hieraus, daß man die Abhängigkeit des F. jedes Stoffes vom Druck berechnen kann, wenn man sie für einen einzigen kennt. Schliesslich wird dieser empirisch gefundene Satz thermodynamisch mit Hilfe eines CARNOTSchen Kreisprozesses bewiesen. In diesem Beweis steckt allerdings die (vom Vf. nicht ausgesprochene) Annahme, daß die Schmelzwärmen aller Stoffe sich mit dem Druck gleichmäßig verändern. (Bull. Soc. des Sciences de Bucarest 14. 457—71. Sept.-Oktober 1905.)

SACKUR.

J. A. Giffin, *Versuch über die Abhängigkeit des Siedepunktes vom Druck.* In einem Kochkolben wird W. zum Sieden erhitzt, wobei der Dampf durch eine zweimal rechtwinklig gebogene Röhre entweichen kann. Eine weitere Glasflasche mit doppelt durchbohrtem Kork, durch dessen eine Bohrung ein ganz kurzes Glasrohrstück geht, während durch die andere eine Glasröhre bis zum Boden des Gefäßes reicht, wird vollständig bis in die Röhren hinauf mit w. W. gefüllt u. dann auf der Seite der kurzen Röhre mit dem Dampfkolben verbunden. Der Dampf drückt auf das W. u. treibt es zum großen Teil durch die lange Röhre u. durch ein Schlauchstück aus dem Gefäß in eine offene Vorlage. Unterbricht man jetzt das Sieden, so kocht das W. mehrere Minuten lang weiter und noch einmal, wenn man kaltes W. über den Kochkolben gießt. (Z. f. physik.-chem. Unterr. 18. 353. Nov. 1905. School Science and Mathematics V. Nr. 1. Jan. 1905.)

LEIMBACH.

Rudolf Ullrich, *Zur Demonstration des Faradayschen Gesetzes.* Vf. beschreibt einen im wesentlichen dem Zersetzungssapp. von L. MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 850; C. 94. I. 947) nachgebildeten *Apparat*, mit dem sich sowohl die Zers. von HCl, als auch von NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O unter der Einw. des elektrischen Stromes leicht demonstrieren läßt. An Stelle der vertikalen Entwicklungsgefäße wird eine horizontale, 1,5 cm weite, 6 cm lange Röhre verwendet, die durch eine Gipsplatte von ungefähr 2 mm Stärke in 2 Räume getrennt ist, in die bei der HCl- u. NH<sub>3</sub>-Zers. Kohleelektroden, bei der H<sub>2</sub>O-Zers. Elektroden aus Pt reichen. Die beiden Seiten der Entwicklungsröhre tragen je einen Aufsatz angeschmolzen, durch den das Gas entweicht, um mittels eines Dreiweghahnes, dessen eine Durchbohrung zum Füllen des App. dient, in die Sammelröhren geleitet zu werden, die 1 cm weit, 25 cm lang sind, für die Zers. von H<sub>2</sub>O u. NH<sub>3</sub> an der Kathodenseite zu 2, bezw. 3 verbunden sind und durch Heben und Senken eines durch einen Schlauch mit ihnen in Verb. stehenden und die Sperrflüssigkeit enthaltenden Gefäßes das Gas unter immer gleichen Druck zu stellen erlauben. Nach LÜPKE, Grundzüge der Elektro-



chemie 1896. 2. Aufl. S. 9, verwendet man zur HCl-Zers. ein Gemisch von 10 ccm reiner HCl, D. 1,125 mit 50 ccm einer sehr konz. CaCl<sub>2</sub>-Lauge, D. 1,36, zur NH<sub>3</sub>-Zers. ein Gemisch gleicher Teile konz. NaCl-Lsg. und Ammoniak. (Z. f. physik.-chem. Unterr. 18. 344—46. Nov. 1905. Prag. Physik. Inst. d. deutschen technischen Hochschule.)  
LEIMBACH.

## Anorganische Chemie.

R. Luther, *Zur Kenntnis des Ozons* (gemeinsam mit Stuer). Ozon verhält sich bei chemischen Oxydationen gewöhnlich zweiwertig. Die Verss. des Vfs. mit INGLIS (Z. f. physik. Ch. 43. 203; C. 1903. I. 1067) hatten dagegen ergeben, daß Ozon elektromotorisch einwertig in Lsg. geht. GRÄFENBERG hat dagegen eine Theorie aufgestellt, nach der O<sub>3</sub> elektromotorisch sechswertig wirkt (Z. f. anorg. Ch. 36. 355; C. 1903. II. 863). Zur Aufklärung dieser Frage wurde die Gültigkeit des HENRYschen Gesetzes geprüft, d. h. es wurden Verteilungsverss. mit Ozon zwischen der Gasphase und 0,1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angestellt. Die Gehaltsbest. der Lsg. erfolgte durch Oxydation einer Ferrosulfatlsg. u. Rücktitration mittels KMnO<sub>4</sub>. Der spontane Zerfall des O<sub>3</sub> in 0,1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verläuft genügend langsam. Bei 0 u. 20° ergab sich die Gültigkeit des Absorptionsgesetzes. Das Verhältnis  $\frac{C \text{ Lsg.}}{C \text{ Gas}}$  beträgt bei 0° 0,44, bei 20° 0,23. Auch Iridiumelektroden geben, mit O<sub>3</sub> beladen, hinlänglich definierte Potentialwerte. An ihnen verhält sich jedoch das O<sub>3</sub> im Gegensatz zu den Pt-Elektroden nicht ein-, sondern zweiwertig. Die Verhältnisse scheinen hier ähnlich zu liegen wie nach HITTORF beim Chrom, d. h. O<sub>3</sub> verhält sich an Ir-Elektroden passiv, an Pt-Elektroden aktiv.

NERNST hat den Einwand erhoben, daß die Deutung der Potentialwerte durch Diffusionsvorgänge in der Lsg. erschwert oder unmöglich gemacht werden könnte. Wenn ein Diffusionsvorgang an der Ir-Elektrode maßgebend wäre, dann müßte das Oxydationspotential am Ir von der Rührung der Lsg. abhängig sein; dies ist aber nicht der Fall, dagegen ist das Potential am platinieren Pt von der Rührungsgeschwindigkeit stark abhängig. Es steht diese Erscheinung vielleicht im Zusammenhang mit den verschiedenen Formen der Zersetzungskurven an Pt und Ir, die von WESTHAVER gefunden wurden (Z. f. physik. Ch. 51. 65; C. 1905. I. 284). Eine Deutung dieser Verhältnisse scheint noch verfrüht zu sein. (Z. f. Elektrochemie 11. 832—34. 24/11. [3/6.\*] 1905. Leipzig. Vortrag vor der Dtsch. Bunsengesellschaft in Karlsruhe.)  
SACKUR.

F. P. Treadwell u. W. A. K. Christie, *Über die Dichte des Chlorgases*. Um aus einer Gewichtsmenge Cl das entsprechende Volumen berechnen zu können, muß die D. bekannt sein. Da die kritische Temperatur nahe 140° liegt, so war anzunehmen, daß die Ausdehnung des Cl<sub>2</sub> nicht streng den Gasgesetzen folgt. Es wäre dann am richtigsten, die D. der jeweiligen Versuchstemperatur zu wählen. Die Vfs. bestimmten deswegen die DD. bei 10 u. 20°, weil hierfür noch keine Bestst. vorlagen. Das benutzte Gas wurde unter verschiedenen Vorsichtsmaßnahmen aus K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + HCl entwickelt; es enthielt eine geringe, die Verss.-Daten aber nicht beeinflussende Menge Luft. BUNSENS Methode diente zur D.-Best. Zwei Kugeln von gleichem Volumen, einseitig mit einfach durchbohrtem Hahn u. an der anderen Seite mit Patenthahn geschlossen bildeten die Apparatur. Das Volumen betrug 393,80 ccm. Beide Kugeln wurden, mit Luft gefüllt, gegeneinander gewogen, die Differenz notiert. Dann wurde die eine mit Luft, die andere mit Cl<sub>2</sub> gefüllt, wieder gegeneinander gewogen. Bei der Füllung befanden sich die Kugeln im Thermo-

staten. Nach der Wägung wurde das  $\text{Cl}_2$  durch  $\text{NaOH}$ -Lauge absorbiert, das verbleibende Luftvolumen wurde mit Hilfe einer Bürette, welche ebenfalls  $\frac{1}{5}$ -n.  $\text{NaOH}$  enthielt, bei Atmosphärendruck gemessen und nach Reduktion auf die Versuchstemperatur in Rechnung gesetzt. Es wurde gefunden für  $\text{Cl}$   $D_{738}^{20.3}$ . (bezogen auf Luft gleicher Temperatur) 2,4876 u. im Mittel von  $D_{730}^{20.} = 2,488$  u.  $D_{725}^{10.} = 2,489$ .

Das Mol.-Volumen ist bei  $20^\circ = 22039,2$ , bei  $10^\circ = 22030,0$ , bei  $0^\circ = 22021,6$ . Bestimmt man in einer Gasprobe von  $l^\circ$  und  $B$  mm das  $\text{Cl}_2$  durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{Lsg.}$ , so entspricht jeder ccm dieser  $\text{Lsg.}$ , wenn der Vers. bei  $20^\circ$  ausgeführt wurde, 1,1019 ccm  $\text{Cl}$  bei  $0^\circ$  u. 760 mm, 1,1014 bei  $10^\circ$  u. 1,1010 bei  $0^\circ$ . Mit den früher benutzten Werten fielen die Resultate zu hoch aus. (Z. f. anorg. Ch. 47. 446—54. 20/11. [10/10.] 1905. Zürich. Anal.-chem. Lab. d. Polytechn.) MEUSSER.

W. Matthies, *Über die Glimmentladung in den Halogenen Chlor, Brom, Jod.* (Ann. der Physik [4] 18. 473—94. — C. 1905. II. 1771.) W. A. ROTF-Berlin.

H. J. Van Wyk, *Untersuchungen über das System: Überchlorsäure und Wasser.* Vf. berücksichtigt in der Einleitung hauptsächlich die physikalisch-chemischen Kenntnisse, welche über die Überchlorsäure bisher vorlagen, und verweist auf seine Bestst. der Erstarrungspunkte von Mischungen der S. mit W. (Z. f. anorg. Ch. 32. 115). Vorliegende Unters. soll weitere Aufklärungen über die dabei beobachteten Erscheinungen geben.

I. Wasserfreie Überchlorsäure. Bei der Darst. hielt sich Vf. an die Methoden VORLÄNDERS und VON SCHILLINGS und MICHAELS und CONNS. Vf. benutzte einen Destillationskolben von  $\frac{1}{2}$  l mit eingeschliffenem Stopfen und ohne Luft zuführende Kapillare. Das stark verlängerte Seitenrohr geht durch einen Koher und endet mit vertikaler Biegung in einen Fraktionierkolben von 100 ccm. Man kann die Vorlage mit Kautschuk an den Apparat binden, wenn man dafür sorgt, daß Glas an Glas stößt. Die Vorlage wird mit  $\text{NaCl}$ -Eismischung gekühlt. Die Dest. einer Mischung von 100 g  $\text{KClO}_4$  und 350—400 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%) verläuft unter diesen Umständen gefahrlos. Die Wärmezufuhr beim Destillieren geschieht durch ein Ölbad. Wenn man zum zweiten Male destilliert, genügt ein Wasserbad; die Vorlage muß dann aber auf  $-40^\circ$  abgekühlt werden.

II. Gleichgewicht, flüssig-fest. Vergl. hierzu die Kurven des Originals. Die nötigen Mischungen bereitete Vf. einestheils aus reiner S. und andernteils aus dem Monohydrat und Wasser. Die Kurven wurden durch Best. der Anfangs- und Enderstarrungspunkte ermittelt. Überschmelzungen von  $30$ — $40^\circ$  wurden häufig beobachtet. An den Figuren erkennt man, daß viele Mischungen feste Stoffe verschiedener Zus. absetzen können. Es waren sehr viele Impfungsvers. nötig, bis es gelang, einen Einblick in diese Verhältnisse zu gewinnen. Die Zus. der abgesetzten Kristalle wurde durch Analyse ermittelt. Die Schmelzkurve besteht aus 10 Teilen, nämlich 6, welche den Hydraten zugehören, eine der festen Überchlorsäure entsprechende, ferner die Eiskurve und zwei Kurven kontinuierlicher Reihen von Mischkristallen mit je einem Maximum. Die Temperatur des Eutektikums Überchlorsäure — erstes Hydrat — liegt bei  $-102^\circ$ , korrigiert  $-112^\circ$ , wahrscheinlich ganz nahe dem F. der Überchlorsäure. Das Hydrat  $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in langen Nadeln, schmilzt bei  $50^\circ$ . Seine Schmelzkurve erstreckt sich von  $0$ — $63,5$  Mol.-% W. Bei  $-23,6^\circ$  bildet es mit dem zweiten Hydrat ein Eutektikum. Dieses zweite Hydrat  $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist eine kristallisierte, weiße M. mit F.  $-17,8^\circ$  (66,67%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Bei 71 Mol.-% W. treten weniger stabile Kristallisationen auf. Diese gehörten einem neuen Hydrat,  $\text{HClO}_4 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , an. Dessen F. ist  $-29,8^\circ$ , fast zusammenfallend mit dem eutektischen Punkt mit dem Dihydrat  $-30,3^\circ$ . Das Hydrat  $\text{HClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mit 75 Mol.-% W. erstarrt bei  $-43,2^\circ$  und gibt das Eutektikum mit



dem zweiten Hydrat bei  $-46,5^\circ$ . Das Hydrat  $\text{HClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  schm. bei  $-37^\circ$ , es entsteht aus der  $\beta$ -Form durch geringe Abkühlung. Es ist nur während einer geringen Strecke stabil u. bildet bei  $-39,4^\circ$  ein Eutektikum mit dem Dihydrat. — Aus glasartigen, sehr langsam entstandenen Formen der Lsg. scheiden sich Kristallisationen ab, die bei  $-41,4^\circ$  schm. und dem Hydrat  $\text{HClO}_4 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  entsprechen. Die Kurve erstreckt sich von Mischungen mit 76,2 bis zu Mischungen mit 81,2 Mol.-% W. Da die Enderstarrungspunkte zuweilen auf einer kontinuierlichen Kurve lagen, so mußte angenommen werden, daß in diesen Fällen Mischkristalle aus der Fl. abgeschieden wurden. Leider gelang deren Analyse nicht. Im Original werden die Anfangs- und Enderstarrungspunkte der Mischkristallreihe II in einer Tabelle angegeben. In einer Mischung mit 77 Vol.-% W. hatte Vf. nach Aufhebung der Überschmelzung eine bei  $-35,5^\circ$  schmelzende Kristallmasse in kurzen, dicken Stäbchen erhalten. Die zu diesem Punkt gehörende Kurve erstreckt sich von der Zus. 75,4 bis zu 82,3 Mol.-% W. und dehnt sich nach links (75,4% W.) unter die F-Kurve  $\text{HClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  aus, so daß hierdurch das Auftreten einiger eutektischer Punkte zu erklären ist, z. B. bei  $-42,3^\circ$  mit dem  $2\frac{1}{2}$ -Hydrat oder aber zuweilen bei  $-43,8^\circ$  mit dem  $3\beta$ -Hydrat. Vgl. zu diesen ohne Figur schwer verständlichen Auseinandersetzungen die Kurve I des Originals. Das Maximum der Kurve für die Mischkristalle I liegt bei 78 Mol.-% W. Ähnlich wie bei Mischkristallen von  $\text{HgJ}_2$  und  $\text{HgBr}_2$  ist alle Fl. einer geschmolzenen Mischung noch nicht bei der Temperatur erstarrt, bei der dies nach dem Verlauf der beiden Linien, welche die Zus. der Fl. mit dazu gehörendem Stoffangaben, hätte der Fall sein müssen. So hätte z. B. nach den Analysen eine Mischung mit 80 Mol.-% W. bei ca.  $-39^\circ$  ganz kristallisiert sein müssen, es geschah aber erst völlig bei  $-47,2^\circ$ . Der Erstarrungspunkt des W. wird durch hinreichende Mengen  $\text{HClO}_4$  auf  $-54,5^\circ$  erniedrigt. Der Schnittpunkt der Eiskurve mit der der Mischkristalle liegt bei 88,7 Mol.-% W. Außer dem vorstehend genannten und gedeuteten Punkte liegen noch einige Beobachtungen vor, welche noch nicht sichere Erklärung gefunden haben.

III. Siedepunktskurve. Vf. ermittelte in seinen Verss., daß Mischungen mit 61,2%  $\text{HClO}_4$  einen Dampf abzugeben anfangen, der nur 1% S. enthält. Das Maximum der Kpp. wurde in Übereinstimmung mit ROSCOE bei  $203^\circ$  gefunden, die Zus. ist dann ca. die des zweiten Hydrats (72,3% S.). Doch tritt bei dieser Temperatur geringe Zers. ein. Mischungen mit noch höherem Gehalt an S. sieden nicht unzers., sie entwickeln  $\text{O}_2$ , indem der Rückstand sich bräunt. Unter gewissen Bedingungen, bei einem Druck von 18 mm Hg, konnten die Kpp. solcher Gemische jedoch annähernd bestimmt werden. Alle Fl. zwischen  $\text{HClO}_4$  und der Mischung mit Maximal-Kp. sieden unter Ansteigen der Temperatur. Nach Analysen enthielt die übergegangene Fl. 56,3—57,0 Mol.-% Chlorheptoxyd. Beim Sieden zers. sich ein Teil der  $\text{HClO}_4$  in  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  und, da die S. einen Dampf mit weniger W. als sie enthält, abzugeben anfängt, so wird Hydratbildung im Kolben ermöglicht, wodurch der Kp. sich erhöht. Es ist noch nicht erklärt, wodurch die Braunfärbung entsteht.

IV. Spezifische Gewichte der destillierten  $\text{HClO}_4$  sind folgende:

D <sup>4</sup> . korrigiert		Zus. in Gew.-% $\text{HCl}_4\text{O}$	D <sup>4</sup> . korrigiert		Zus. in Gew.-% $\text{HCl}_4\text{O}$
20°	50°		20°	50°	
1,7676	1,7098	100	—	1,7690	90,80
1,7817	1,7259	98,62	—	1,7756	84,81
1,8059	1,7531	94,67	—	1,7619	81,07.

Der mittlere Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  einer S. von 52,46 Mol.-%  $\text{HClO}_4$  zwischen 20 und  $50^\circ$  beträgt 0,0011.

D<sup>50</sup>, des geschmolzenen Monohydrats ist 1,7756:

DD <sup>4</sup> . 20°	verd. Lsgg. 50°	Zus. in Gew.-% HClO <sub>4</sub>	DD <sup>4</sup> . 20°	verd. Lsgg. 50°	Zus. in Gew.-% HClO <sub>4</sub>
1,7386	1,7023	75,59	1,2901	1,2649	39,43
1,5353	1,5007	60,38	1,1778	1,1574	27,07.
1,4078	1,3779	50,51			

Die Kurve der DD. zeigt ein dem ersten Hydrat entsprechendes Maximum.

V. Die Best. der inneren Reibung ergab folgende Tabelle:

Gew.-% HClO <sub>4</sub>	Innere Reibung 20° (in W. 20°)	50° (in W. 50°)	Gew.-% HClO <sub>4</sub>	Innere Reibung 20° (in W. 20°)	50° (in W. 50°)
100	0,76	1,03	76,3	6,21	6,36
95,3	1,88	2,17	58,3	2,51	2,72
94,9	2,00	2,29	48,8	1,69	1,86
84,1	—	6,32	22,7	1,05	1,13

VI. Schlufsbetrachtungen. Dem Vf. erscheint am einleuchtendsten, dafs in jeder Lsg. ein Gleichgewicht zwischen Ionen aller Hydrate, reiner Überchlorsäure und Chlorheptoxyd existiert, welches von einigen natürlich sehr wenig beeinflusst ist. Ist eine Komponente in überwiegendem Mafse vorhanden, so wird ihre Eigenschaft hervorragend die der Mischung bestimmen. Im vorliegenden Falle scheint das erste und zweite Hydrat ziemlich beständig zu sein, da das Maximum der Kpp. bei diesem, das der DD. bei jenem, die größte innere Reibung zwischen beiden liegt. Einige der gefundenen F.-Kurven gehören ganz, andere teilweise zu Gleichgewichten flüssig-fest, wobei die feste Phase metastabil ist. Wegen der experimentellen Anordnungen u. der Beseitigung der auftretenden Schwierigkeiten vgl das Original. (Z. f. anorg. Ch. 48. 1—52. 2/12. [30/9.] 1905. Amsterdam. Univ.-Lab.)

MEUSSER.

Geo. A. Hulett, *Darstellung von Stickstoff aus Luft*. Die Methoden zur Darst. von Stickstoff durch Entfernung des Sauerstoffs aus der Luft sind nicht sehr zufriedenstellend. Gewöhnlich wird für diesen Zweck rotglühendes Kupfer angewendet. Da sich das Kupfer aber bald mit einer Oxydschicht überzieht u. unwirksam wird, besteht keine Sicherheit, dafs aller O entfernt ist. Vf. vermeidet diesen Mifsstand dadurch, dafs er gleichzeitig mit der Luft Wasserstoff über rotglühendes Cu leitet. Der vom Vf. zur Darst. von N verwendete, in Fig. 8 abgebildete App. besteht aus

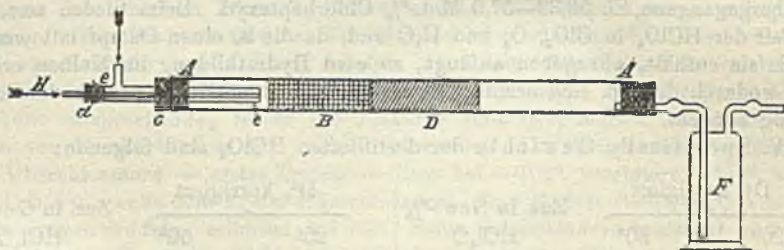


Fig. 8.

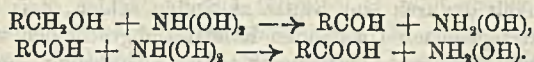
einem gewöhnlichen Verbrennungsrohr A von ca. 2 cm Durchmesser oder mehr. B ist eine ca. 20 cm lange, das Rohr vollkommen ausfüllende Kupferspirale, der eine ca. 20 cm lange Schicht Kupferoxyd oder eine vollkommen oxydierte Spirale D folgt.



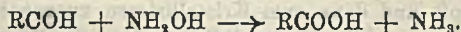
Durch den Kork *c* ist ein doppeltes Zuleitungsrohr für Luft und Wasserstoff eingeführt. Wasserstoff wird durch das enge Porzellanrohr *H* eingeleitet, während die Zuführung der Luft durch das kleine, mit Seitenansatz versehene Verbrennungsrohr *ee* erfolgt. Beide Rohre, die durch den Kork *d* verbunden sind, bilden ein richtiges Knallgasgebläse, das ca. 3 cm von dem Cu entfernt endet u. verstellbar ist. Nachdem Cu und Oxyd auf Rotglut erhitzt worden sind, wird durch das innere Rohr *H* eingeleitet, bis *B* vollkommen blank ist, und *D* reduziert zu werden beginnt. Dann wird Luft zugeführt u. der Strom der beiden Gase so reguliert, daß das Cu mit einer schwachen, nur wenige cm langen Oxydschicht bedeckt bleibt. Der N-Strom, der außer 1% Argon Wasserdampf und CO<sub>2</sub> enthält, wird in der Flasche *F* durch KOH gewaschen. Das Rohr muß etwas geneigt sein, damit das sich kondensierende W. in die Waschflasche abfließen kann. Ist sehr reiner N erforderlich, so muß die Verwendung von Kautschukverbb. u. -stopfen vermieden u. das der Waschflasche entströmende Gas direkt verwendet werden, da es im Gasometer aus der im Absperrwasser gelösten Luft O aufnimmt. Wenn die nötigen Einrichtungen vorhanden sind, kann das Gas in Cylindern komprimiert werden, da es in unbegrenzten Quantitäten hergestellt werden kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1415—18. Nov. [Juni] 1905. Univ. of Michigan.)

ALEXANDER.

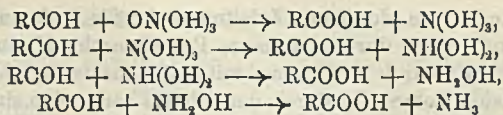
**Angelo Angeli und Francesco Angelico**, *Eine neue Reaktion des Dioxyammoniaks*. Die bisherigen Unterss. (vgl. ANGELI, Reale Accad. dei Lincei [5] 5. 83) hatten ergeben, daß Derivate des Hydroxylamins, RNHOH, sich in den Rest HN:O spalten liessen, bezw. in das Dioxyammoniak, HN(OH)<sub>2</sub>. Wie zu erwarten stand, liefert dieser Rest mit Jodalkylen die entsprechenden Substitutionsprodd. RCH<sub>2</sub>NO oder RCH<sub>2</sub>N(OH)<sub>2</sub>, die sich alsbald in das Oxim RCH:NOH umlagern. Man kocht 1 Mol. des Na-Salzes der Nitrohydroxylaminsäure, gel. in W. u. A., mit 2 Mol. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J am Rückfluschkühler, zers. mit etwas KOH und destilliert im Wasserdampfstrom. Das so gewonnene Oxim wurde in gewohnter Weise durch Kochen der wss. Lsg. mit HCl identifiziert, indem der übergelende Aldehyd durch übliche Rkk. nachgewiesen und der Rückstand zu Hydroxylaminchlorhydrat eingedampft wurde. Man gelangt so von einem primären A. ausgehend durch das entsprechende Jodid zum Aldehyd unter gleichzeitiger Reduktion des Dioxyammoniaks zu Hydroxylamin. Das Dioxyammoniak wirkt demnach oxydierend und ebenso auf Aldehyde, wobei sich Hydroxylamin und die dem angewandten Aldehyde entsprechende S. bildet. Diese beiden Rkk.:



Diese beiden Rkk. bilden eine Analogie mit der bekannten Umwandlung, die gestattet, einen Aldehyd über das Oxim und das Nitril in die entsprechende Säure überzuführen:



Auch die Reduktion der salpetrigen S. zu Dioxyammoniak gelingt, wie sich indirekt auf folgendem Wege zeigen liess: Behandelt man das Rk.-Prod. der Einw. von Stannochlorid auf die Nitrite mit Aldehyden, so erhält man eine Fl., die die Rkk. der Hydroxamsäuren aufweist. Ganz dasselbe Verhalten zeigen nach einiger Zeit die Fl., welche man erhält, wenn man einen in W. l. Aldehyd mit NaNO<sub>2</sub>, und darauf mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt. In beiden Fällen ist die B. der Hydroxamsäure auf das Dioxyammoniak zurückzuführen, das sich in erster Phase bildet und auf den überschüssigen Aldehyd einwirkt. Die beschriebenen Umwandlungen lassen sich nach den folgenden Schemen:



darstellen, wonach ein allmählicher Übergang der  $\text{HNO}_3$  in  $\text{NH}_3$  zu Stande kommt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 411—14. [5/11.\* 1905].) ROTH-Breslau.

Howard W. Doughty, *Darstellung von Phosphordijodid*. Phosphordijodid kann leicht in jeder beliebigen Menge nach der folgenden Methode dargestellt werden: 50 g Jod werden in einer 200 ccm-Flasche mit 4 g rotem Phosphor gemischt u. die Flasche über freier Flamme erhitzt, bis das Gemisch vollkommen geschmolzen ist. Dann wird auf ca.  $60^\circ$  abkühlen gelassen und 2,5 g gelber Phosphor in kleinen Stücken zugesetzt. Wenn der gelbe Phosphor vollständig zugesetzt ist, wird die M. fest. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1444—45. Nov. [19/5.] 1905. Washington. D. C. Bureau of Standards.) ALEXANDER.

E. Jordis, *Erscheinungen bei der Darstellung und Reinigung von Kieselsäuregel*. Bringt man reines Gel in eine Lsg. eines Elektrolyten, so werden beträchtliche Mengen des Salzes vom Gel ab- oder adsorbiert. Umgekehrt gibt elektrolythaltiges Gel an reines W. Salz ab. Durch wiederholtes Waschen in der Kälte erhält man schliesslich ein Washwasser, welches keine gel. Salze mehr enthält. Das zurückbleibende Gel ist jedoch keineswegs rein, sondern gibt in der Hitze an W. noch beträchtliche Mengen von Salz ab. Bei fortgesetztem Laugen in der Kälte nimmt der Abdampfrückstand im Filtrat ständig ab, in der Hitze werden jedoch auffallende periodische Schwankungen erhalten (nach Verss. von Ludewig, Dissertation, Erlangen 1905). Die Adsorption von Salzen durch Gele ist also ein sehr komplizierter Vorgang, dessen Deutung noch ansteht. (Z. f. Elektrochemie 11. 835—36. 24/11. [3/6.\*] 1905. Erlangen. Vortrag. Hauptvers. der Dtsch. Bunsen-Gesellschaft in Karlsruhe.) SACKUR.

O. Bauer, *Beitrag zur Kenntnis des Bariumoxyds und seiner Hydrate*. Die Darstellung eines neuen Hydrats. Ausser den schon bekannten Hydraten,  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 16\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , kann nach Spannungsmessungen LESCOEURS noch ein Hydrat der Zus.  $3\text{Ba}(\text{OH})_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  existieren. Da diese Möglichkeit dadurch eine Stütze zu finden schien, dafs beim Calcinieren des 8-Hydrats unter gewissen Umständen Kristalle abgeschieden wurden, so unternahm es Vf., diese Verb. zu identifizieren. Zur Ausführung der Verss. benutzte Vf. zwei Proben von Barium oxydul. hydric. puriss. crist., welche nicht sehr grofse Verunreinigungen von  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{MgO}$  u.  $\text{Ba}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  enthielten. Es lag nahe, das gesuchte Hydrat dadurch zu erhalten, dafs zu bestimmter entsprechender Konzentration eingedampft und dann zum Kristallisieren ausgegossen wurde. Als geeignetes Mittel, die Konzentration festzustellen, verwandte Vf. die Beziehungen derselben zur Temperatur des Kp. der Lsg., welche an 0,5 kg Bariumhydrat in zwei Versuchsreihen unter Beobachtung der Zeit festgestellt und graphisch im Original verwertet wurden.  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  schmilzt bei  $78^\circ$  (732 mm Hg) unter den Bedingungen des Vers. in 4 Minuten. Dann steigt die Temperatur in 1'30" auf  $103^\circ$  und beginnt bei einem Gehalt von 49%  $\text{BaO}$  zu sieden. Nun verläuft der Prozeß mit wachsender Konzentration stetig, bis bei  $108$ , resp.  $108,5^\circ$  heftiges Aufschäumen eintritt. Bei  $109^\circ$  (61,44%  $\text{BaO}$ ) begann in der konz. sd. Lsg. eine Ausscheidung von Kristallen, die sich ununterbrochen bis zur Erstarrrung der ganzen M. fortsetzte. Von hier ab wird die Zus. der Durchschnittsproben der sich ausscheiden-



den Kristalle unsicher. Die Temperatur der erstarrten M. sinkt nur bei weiterem Erhitzen wieder bis 100°, indem die Kristalle, ohne zu schmelzen, in  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$  übergehen. Dann steigt die Temperatur wieder, und das Monohydrat geht in das ruhig schmelzende  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  über.

Vf. erhitzte nun 3 kg  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  auf 108,5° u. liefs zum Kristallisieren 6 Stunden lang stehen, dann wurde der noch fl. Teil ausgegossen. Die verbleibenden Kristalle bedeckten als Nadeln und Säulen das Innere des Gefäßes. Sie glänzen stark, überziehen sich aber bald mit einem Häutchen von  $\text{BaCO}_3$ , gehören dem rhombischen System an und haben nach der MOH'schen Skala die Härte 2,5. Prisma =  $\infty P$  (NEUMANN), Brachypinakoid  $\infty P\infty$ , Makrodoma =  $P\infty$ . Der Prismenwinkel ergab sich zu 123°, der des Makrodomas zu 74°. Bisweilen konnten Einschlüsse von W. beobachtet werden. Die Analyse von Kristallen, die hiervon frei waren, ergab die Formel  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . In  $\text{CO}_2$ -freiem W. zerfällt das Hydrat in ein weißes Pulver, dessen Löslichkeit dem des 8-Hydrats entspricht. In trockener Luft gehen die Kristalle in  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$  über. In einer Schlufsbetrachtung vergleicht Vf. die Hydratzustände des Ca, Sr, Ba. (Z. f. anorg. Ch. 47. 401—19. 20/11. [29/9.] 1905. Freiberg i/S. Chem. Lab. d. Bergakademie.) MEUSSER.

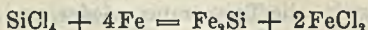
Otto Brill, *Über Atomgewichtsbestimmung von seltenen Erden.* Vf. hat nach einem Vorschlage von NERNST die Mikrowage benutzt, mittlere At.-Geww. von Fraktionen seltener Erden zu bestimmen und der Anwendbarkeit der Wage bei derartigen Bestimmungen nachzugehen.

I. Sulfatmethode. Nach KRÜSS ist die Überführung der sauren Sulfate seltener Erden in wasserfreies Sulfat exakt durchführbar, wenn man die Temperatur zunächst auf 200—220° hält und dann allmählich bis 350° erhitzt. BRAUNER nimmt an, daß sich die sauren Sulfate auch bei höheren Temperaturen nur unvollständig zu n. Sulfaten zersetzen. Vf. suchte nun zunächst zu ermitteln, bei welcher Temperatur Gewichtskonstanz ohne gleichzeitige Zers. des n. Sulfats zu erreichen ist. Es wurden zu diesem Zwecke 2—3 mg saurer Sulfate in einem Tiegelchen aus 0,015 mm dickem Pt-Blech auf der Mikrowage genau abgewogen und dann in einem vertikal gestellten elektrischen Ofen erhitzt. Aus den Verss. ergab sich, daß nach 10—15 Minuten dauerndem Erhitzen bei 360° noch keine Konstanz erzielt wird, sondern erst bei 450°. Dabei verhalten sich Yb, Er, Y, Sa, La, ziemlich gleich und werden dabei nicht weiter zers. Nach den Tabellen erfolgt die Zers. erst von ca. 600° ab und führt bei ca. 800° abermals zur Gewichtskonstanz, welche den basischen Sulfaten entspricht. Es wurden die folgenden dargestellt u. analysiert:  $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ , weisse Nadeln, l. in h. konz. HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ ,  $\text{Sa}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ . Überführung zu Oxyd erfolgt bei 1100°. Die Zersetzbarkeit scheint eine Funktion der Basizität zu sein, und die Reihenfolge mit den Temperaturen in Klammern ist: Yb (900°), Er (950°), Y (1000°), Sa (1050°), La (1150°).

II. Best. des At.-Gew. mit der Mikrowage. In einem größeren Pt-Tiegel wurden 5—6 mg des Oxyds in konz. HCl u. dann mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 360° abgeraucht. 2—3 mg des sauren Sulfats wurden dann im Schälchen der Mikrowage auf 450° erhitzt und gewogen. Dann wurde wieder erhitzt auf 1150° und das Gewicht der gebildeten Oxyde festgestellt. Nach der Tabelle des Originals stimmen die erhaltenen Zahlen mit den entsprechenden der At.-Gew.-Tabelle gut überein. Ebenso bewährte sich die Methode bei Unters. von Gemischen. (Z. f. anorg. Ch. 47. 464—76. 20/11. [11/10.] 1905. Göttingen. Inst. f. phys. Chem.) MEUSSER.

Em. Vigouroux, *Einwirkung des Siliciumchlorids auf Eisen.* Leitet man

Dämpfe von Siliciumchlorid über reduziertes Fe, so tritt etwas unterhalb Rotglut Zers. des  $\text{SiCl}_4$  und B. von *Eisensilicid*,  $\text{SiFe}_3$ , gemäß der Gleichung:



ein. Eisensilicide mit höherem Si-Gehalt bildeten sich unter den vom Vf. gewählten Versuchsbedingungen — die Maximaltemperatur betrug  $1100^\circ$  — nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 828—30. [20/11.\* 1905.]) DÜSTERBEHN.

F. Haber, *Nachweis und Fällung der Ferroionen in der wässerigen Lösung des Ferrocyankaliums*. Ferrocyankalium spaltet bei Bestrahlung mit Sonnenlicht und besonders mit ultraviolettem Licht Ferroionen in so merklichem Maße ab, daß sie analytisch durch Hydroxylionen oder Schwefelnatrium nachgewiesen werden können. Im Dunkeln unterbleibt diese Spaltung, und es tritt kein Na auf. Quantitative Verss. wurden durch Bestrahlung mit einer Quarzlampe in einem Glasgefäß, das für ultraviolettes Licht durchlässig ist, ausgeführt. Stellt man sich, wie üblich, das Gleichgewicht zwischen komplexen Ionen und Einzelionen kinetisch vor, so muß die Zerfallsgeschwindigkeit des Komplexes durch das Licht erhöht werden, während der Zusammentritt der Einzelionen nicht rascher erfolgt als im Dunkeln. Das Licht kann daher nur dann eine merkliche Veränderung des Gleichgewichts hervorrufen, wenn die Bildungsgeschwindigkeit des Komplexes nicht unendlich groß ist. Auch BERTHELOT hatte den Zerfall des Ferrocyankaliums beobachtet, aber nicht die Bedeutung des Lichtes erkannt. (Z. f. Elektrochemie 11. 846—49. 24/11. [3/6.\*] 1905. Karlsruhe. Vortrag. Hauptvers. der Dtsch. Bunsengesellschaft in Karlsruhe.) SACKUR.

F. Battelli u. L. Stern, *Oxydation der organischen Substanzen durch Eisensulfat in Gegenwart von Organauszügen*. Bekanntlich übt Eisensulfat in Ggw. von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , in der Art der Peroxydasen, eine energisch oxydierende Wrkg. aus, während es in Abwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}_2$  keine nachweisbare Wrkg. zeigt. Vf. zeigen, daß Muskelbrei von Pferden das Eisensulfat in Ggw. von O aktivieren konnte, was auf die im Muskel vorhandenen Peroxyde zurückzuführen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 916—18. [27/11.\* 1905.]) RONA.

E. Wedekind, *Magnetische Verbindungen aus unmagnetischen Elementen*. Die vom Vf. dargestellten *Manganboride*  $\text{MnB}$  und  $\text{MnB}_2$ , (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1228; C. 1905. I. 1213) sind ebenso wie die HEUSLERSchen Legierungen ferromagnetisch. Zu quantitativen Verss. mußten die gepressten kristallinen Pulver benutzt werden, weil es nicht gelang, die Substanzen unzers. zu schmelzen. Die Magnetisierungskurve verläuft stetig; der höchste Punkt liegt mehr als halb so hoch wie bei pulverförmigem Fe. *Manganantimonid* ist weniger magnetisch als das Borid; der *Arsenid* ist an sich unmagnetisch, wird aber durch Erhitzen an der Luft magnetisierbar. Auch *Manganwismut*, ferner die *-phosphide*, *-carbide*, *-sulfide* sind magnetisierbar, das *-silicid* dagegen nicht. Alle die genannten Substanzen, die nach dem aluminothermischen Verf. hergestellt wurden, besitzen starken remanenten Magnetismus. Die gepressten Pulver leiten den Strom sehr schlecht, doch muß die Frage, ob wirklich isolierende magnetische Verbb. vorliegen, aufgeschoben werden. Der Magnetismus scheint hier eine Eigenschaft des Moleküls zu sein, wie er beim Fe, Co und Ni eine solche des Atoms ist. (Z. f. Elektrochemie 11. 850—51. 24/11. [3/6.\*] 1905. Tübingen. Vortrag. Hauptvers. der Dtsch. Bunsengesellschaft in Karlsruhe.) SACKUR.

G. L. Voerman, *Über die Löslichkeit von Kaliumpermanganat in Wasser*. Für



die Löslichkeit von  $\text{KMnO}_4$  in W. hat Vf. durch Titration der gesättigten Lsgg. mit Oxalsäure die in der folgenden Tabelle enthaltenen Werte bestimmt:

Temperatur	% $\text{KMnO}_4$ in Lsg.	g $\text{KMnO}_4$ in 100 g $\text{H}_2\text{O}$	Feste Phase	Temperatur	% $\text{KMnO}_4$ in Lsg.	g $\text{KMnO}_4$ in 100 g $\text{H}_2\text{O}$	Feste Phase
-0,18°	0,58	0,58	} Eis	+10°	4,01	4,22	} $\text{KMnO}_4$
-0,27°	0,99	1,01		15°	4,95	5,20	
-0,48°	1,98	2,02		25°	7,00	7,53	
-0,58°	2,91	3,00	Eis und $\text{KMnO}_4$	40°	10,40	11,61	
				50°	14,35	16,75	

(Chemisch Weekblad 2. 766—67. 25/11. 1905.)

LEIMBACH.

**H. Copaux**, *Experimentaluntersuchungen über Kobalt und Nickel*. Die erste Vorbedingung für ein sorgfältiges Studium der Verbb. des *Co* und *Ni* ist die exakte analytische Prüfung auf ihre Reinheit. Das schärfste Mittel, um kleine Mengen *Ni* im *Co* zu erkennen, ist dessen spektralanalytischer Nachweis. Zur völligen Trennung von wenig *Co* und viel *Ni* fällt man beide Metalle wiederholt mit *Nitroso-β-naphtol* aus der Chloridlsg. und löst das *Ni*-Salz in *HCl*. Die Anwesenheit von *Co* wird durch die Blaufärbung der Phosphorsalzperle festgestellt. Die quantitative Trennung erfolgt durch Fällung des *Co* als Nitritdoppelsalz und die Best. auf elektrolytischem Wege. Die Reindarst. der Metalle und die Unters. ihrer physikalischen Konstanten ist bereits früher mitgeteilt worden (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 657; C. 1905. I. 1076). Es wird dann eine Darst. und Beschreibung einiger Salze des *Kobaltis-esquioxids* gegeben, und zwar von  $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{Co}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Co}_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , ferner von einigen Komplexsalzen. Mit Alkalicarbonaten entstehen grüne, unbeständige Doppelverbb., deren Analyse keine übereinstimmenden Zahlen ergab. Durch anodische Oxydation von *Kobaltoacetat* entstand ein grüner, amorpher, in W. und A. l. Körper von der Zus.  $\text{Co}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_{10}\text{Co}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Durch Chlor entsteht aus derselben Lsg. eine Doppelverb. von *Kobaltiacetat* und  $\text{CoCl}_2$ . Auch diese ist ll. in W. und A., wl. in Ä. und Aceton. Das *Ni* kann als zweiwertiges Metall das zweiwertige *Co* dieser Verb. ersetzen. Auch *Manganacetat* wird durch Chlor oxydiert, es entsteht jedoch kein Doppelsalz, sondern reines  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Von den Doppelsalzen des *Kobaltioxalats* wurden die folgenden dargestellt:  $\text{K}_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{Na}_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Schliesslich wurden auch mit *Rb*, *Na* u. *Li* Doppelsalze erhalten und analysiert. Alle diese Salze sind gut kristallisiert und geben ihr W. gleichzeitig mit  $\text{CO}_2$  bei 150° ab. Bei 100° zers. sie sich mit viel W. momentan unter Abscheidung von *Kobaltooxalat*. Das Molekularvolumen der *Kobaltidoppeloxalate* stimmt mit dem der entsprechenden isomorphen Salze des *Al* bis auf etwa  $\frac{1}{500}$  völlig überein, während die Eigenschaften der freien Metalle stark voneinander abweichen. (Ann. Chim. Phys. [8] 6. 503—74. Dez. 1905.)

SACKUR.

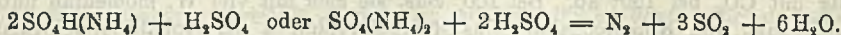
**Henri Moissan**, *Über die Destillation des Kupfers*. Das *Cu* lässt sich im elektrischen Ofen mit Hilfe eines Stromes von 300 Amp. und 110 Volt bereits mit Leichtigkeit destillieren. Kondensiert man den Dampf auf einer innen durch k. W. gekühlten Kupferröhre, so kann man eine filzartige M. von fadenförmigem Kupfer, D. 8,16, erhalten, welches alle Eigenschaften des gewöhnlichen Kupfers zeigt. Bei der Temperatur des Kp. löst das Kupfer Graphit auf und scheidet es beim Erkalten in mehr oder weniger kristallinischer Form wieder ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 853—57. [27/11.\* 1905.]

DÜSTERBEHN.

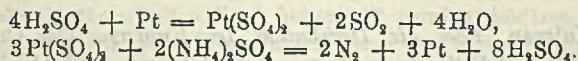
A. Gutbier, *Atomgewicht des Wismuts* (gemeinsam mit Lothar Birkenbach, R. L. Janssen und Hans Mehler). Die internationale Tabelle gibt für das At.-Gew. des Bi den Wert 208,5 an, als Mittel der von R. SCHNEIDER (J. f. pr. Chem. 50. 461; C. 95. I. 149) und A. CLASSEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 938; C. 90. I. 853) gefundenen Werte 208,0 und 209,0. Um diese Unsicherheit zu beseitigen, wurde zunächst eine Atomgewichtsbest. durch Oxydation des Metalls zum Oxyd ausgeführt, mit dem Resultat 208,02 (207,88—208,02). Die Reduktion des Oxyds zu metallischem Bi durch  $H_2$  mißlang, dagegen konnte sie durch  $NH_3$  bei Ggw. von Ag und Quarz und bei 250° ausgeführt werden. Es ergab sich 208,03 (207,92—208,17). Durch Analyse des  $BiBr_3$  durch Best. des Br als AgBr wird 208,05 (207,89—208,24) gefunden. Die Synthese des neutralen Wismutsulfats ist begonnen worden; ebenso werden die Verss., das Oxyd durch  $H_2$  zu reduzieren, mit veränderter Versuchsanordnung fortgesetzt. (Z. f. Elektrochemie 11. 831. 24/11. [3/6.\*] 1905. Erlangen. Chem. Lab. Univ. Vortrag vor d. Dtsch. Bunsengesellschaft in Karlsruhe.) SACKUR.

P. E. Jameson, *Über die Fällung von metallischem Gold*. Während nach den üblichen Methoden zur Fällung von metallischem Gold aus Goldsalzlgg. das Gold als dunkelbraunes, sich schwer setzendes Pulver erhalten wird, entstehen dem AgCl ähnliche, sich sehr leicht absetzende Ndd., wenn in folgender Weise verfahren wird: Eine  $AuCl_3$ -Lsg., die in 30 ccm 1 g Salz enthält, wird mit ca. 5 g  $KNO_3$  in einem Stück versetzt und bevor das  $KNO_3$  sich gelöst hat, 5 ccm konz.  $H_2SO_4$  zugefügt. Wenn die unter starkem Aufbrausen und Entweichen von Stickoxyd sich vollziehende Rk. nachgelassen hat, wird ein anderes, ebenso großes Stück  $KNO_3$  zugesetzt und beständig gerührt, bis die Einw. aufgehört hat. Die schwach blau gefärbte Lsg. ist dann ganz klar und kann von dem in Form dunkelbrauner Klümpchen am Boden befindlichen Nd. leicht dekantiert werden. Der getrocknete Nd. gleicht geglühtem Kadmiumoxyd, ist aber tiefer gelb gefärbt. (Jour. Americ. Chem. Soc. 27. 1444. Nov. 1905. Chicago, Ill.) ALEXANDER.

Marcel Delépine, *Zersetzung des Ammoniumsulfats durch Schwefelsäure in der Hitze in Gegenwart von Platin*. Erhitzt man ammoniumsulfathaltige  $H_2SO_4$  in Ggw. von Platinschwamm oder Platinblättchen, so beobachtet man einen Verlust von N, der um so größer ist, je länger der Vers. dauert, oder je höher bei gleicher Versuchsdauer durch Zusatz von Kaliumsulfat die Temperatur steigt. Wenn eine genügende Menge von Ammoniumsulfat zugegen ist, ändert sich das Gewicht des Pt nicht merklich; die Rk. ist in diesem Falle eine rein katalytische. Der Reaktionsverlauf ist folgender:



Die Aktivität des Platinschwammes ist eine wechselnde. Die Rk. erklärt sich dadurch, daß die  $H_2SO_4$  das Pt angreift und ein Sulfat bildet, welches das Ammoniumsulfat unter Rückbildung von Pt zers.:



Platin darf also in dem *Kjeldahlschen Verfahren* niemals benutzt werden. — Durch diese Rk. finden auch die Beobachtungen von VAN DAM (Rec. trav. chim. Pays-Bas 14. 217; C. 95. II. 1131) ihre Erklärung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 886—89. [27/11.\* 1905.]) DÜSTERBEHN.

Lothar Wöhler, *Oxydation des Palladiums*. Über die Darst. u. Eigenschaften



der *Palladiumoxyde* ist schon berichtet worden (Z. f. anorg. Ch. 46. 323; C. 1905. II. 1079). Es wurden nunmehr ihre Spannungskurven aufgenommen. Palladiumoxydul wurde in einem HERÆUSSchen, vorher evakuierten Röhrenofen erhitzt und der Druck beobachtet, der sich bei konstanter Temperatur einstellte. Bei 685° begann der Druck merklich zu steigen, bei 789° betrug er  $\frac{1}{5}$  Atmosphäre u. bei 877° 771 mm. Durch längeres Erhitzen tritt ein Sintern u. zugleich eine irreversible Änderung der Substanz ein, da man beim Zurückgehen der Temperatur nicht mehr die früheren Gleichgewichtswerte erhält. Diese Veränderung wird als „Degeneration“ bezeichnet. Die neuen Gleichgewichtswerte liegen höher als die normalen. Aus der Reaktionsgleichung  $\text{PdO} \rightleftharpoons \text{Pd} + \text{O}$  u. den Gleichgewichtsdrucken des Sauerstoffs kann die Dissociationskonstante dieser Rk. und aus dieser nach der VAN'T HOFFschen Gleichung die Reaktionswärme berechnet werden. Mit wachsender Temperatur scheint die Bildungswärme abzunehmen, der Mittelwert zwischen 711 und 866° ist 23,5 Kal. Bei der Oxydation von Pd-Schwamm darf die Temperatur von 860° nicht überschritten werden, da bei dieser der Dissociationsdruck etwa 1 Atmosphäre beträgt. Da Moor rascher degeneriert als Schwamm, Folie oder Blech, u. die Oxydationsgeschwindigkeit hierdurch verzögert wird, so wendet man zur Oxydation zweckmäßig Pd-Schwamm an. Beim Pt ist die Erscheinung des Sinterns noch viel bedeutender als beim Palladium. Bei diesem entsteht neben dem Oxyd auch Oxydul; z. B. besteht bei 510° oxydiertes Pt aus 70% Oxydul u. 30% Oxyd. Daher scheint die Oxydation des Pt stets eine unvollkommene zu sein. (Z. f. Elektrochemie 11. 836—44. 24/11. [3/6.\*] 1905. Karlsruhe. Vortrag Hauptversammlung d. Dtsch. Bunsengesellschaft in Karlsruhe.) SACKUR.

**Franz Novak**, *Physikalisch-chemische Studien über Kadmiumlegierungen des bleihaltigen Zinks*. Gewalztes Zn muß für seine Verwendung in der graphischen Industrie gewisse molekulare Struktur, beim Auflösen in SS. eine entsprechend große Rk.-Geschwindigkeit u. trotz Erhitzung u. Ätzung genügende Festigkeit haben und Rekristallisationserscheinungen in geringem Grade zeigen. Da einige Zn-Sorten diesen Ansprüchen genügen, andere nicht, so wollte Vf. den Ursachen nachgehen. Nach Angaben des Vfs. wurde im Hüttenbetriebe das nötige Material hergestellt, und zwar unter Anwendung von Cd, da dessen Konzentrationsänderung nach orientierenden Vers. von großem Einfluß war.

A. Herstellung des Versuchsmaterials. Es wurden Legierungen bis 1% Cd-Gehalt mit bleihaltigem Raffinadezink (ca. 0,8% Pb) und Elektrolytzink (ca. 0,1% Pb) hergestellt und in 2 mm starke Bleche ausgewalzt. Die geschm. Legierung muß in vorgewärmte Formen ausgegossen werden. Gleichmäßige Struktur wird nur erhalten, wenn die Legierung mehrere Male umgeschmolzen wird. Die günstigste Walztemperatur für Zn von 0—0,5% Cd liegt bei 120—130°, von 0,5—1% bei ca. 110°.

B. Reaktionsgeschwindigkeit bei Auflösung des Zn in Säuren. Zuerst werden die bisherigen Anschauungen über die Ursachen der schnellen Auflösung von weniger reinem Zn wiedergegeben, u. hierauf berichtet Vf. über Bestat. der Reaktionsgeschwindigkeiten von Metallproben.  $\alpha$ ) (bei 120° gewalzt) mit  $\frac{1}{10}$ -n. HCl bis zur Erschöpfung der Säure. Als Maß der Geschwindigkeit diente die pro Minute entwickelte Menge  $\text{H}_2$ . Das Zn wurde in Form ausgestanzter, polierter Scheiben angewandt. Hierbei zeigte sich, daß die Zeit, welche bis zum Eintritt des Maximums der Auflösungsgeschwindigkeit verstreicht (Induktionszeit) und die Gesamtdauer der Rk. verlängert, die Reaktionsgeschwindigkeit, mit zunehmendem Cd-Gehalt herabgesetzt wird, durch 1% um mehr als die Hälfte. Vf. nimmt an, daß der Gehalt an Cd eine Überspannung bewirkt, welche die EMK. des Elements Zn-Pb verringert.  $\beta$ ) mit  $\frac{1}{10}$ -n. HCl bei konstantem Gehalt

an HCl. Die Resultate stehen mit den vorigen im Einklang. Die Auflösungs-geschwindigkeit nimmt aber mit der Einwirkungs-dauer der S. allmählich zu.  $\gamma$ ) mit 5%ig.  $\text{HNO}_3$  bei konstanter Konzentration der Säure. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt nach den Tabellen und Kurven des Originals mit zunehmendem Cd-Gehalt. Da  $\text{HNO}_3$  ein Depolarisator für  $\text{H}_2$  ist, kommt die durch Cd verursachte Überspannung nicht zur Wrkg.  $\delta$ ) in 5%ig.  $\text{HNO}_3$  bei konstantem Gehalt mit auf 270° erhitzten Metallproben. Durch eine Reihe von Verss. ermittelte Vf., daß die Kristallisation des Zn zwischen 150—160° beginnt und bei höheren Temperaturen schneller zu Ende geht. Bei den Lösungs-verss. wurde eine Beschleunigung von 6—10% bei dem rekristallisierten Zn beobachtet.  $\epsilon$ ) Der Einfluß von höherem Bleigehalt des Zn auf seine Reaktionsgeschwindigkeit macht sich bei einem Gehalt von  $\frac{1}{2}$ —2% nicht geltend. Das mit Zn gesättigte Pb zeigt aber eine sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit. Es ist also das im hüttenmännischen Betriebe gewonnene Zn mit der Verunreinigung von 2% Pb praktisch für Ätzzwecke sehr wohl brauchbar, während mechanisch beigemengtes Pb schädlich wirkt.

C. Einfluß des Cd-Gehalts auf die kristallische Struktur bleihaltigen Zn. Bleihaltiges Zn zeigt grobkristallinische Struktur, Cd-Zusatz bewirkt Verkleinerung der Kristalle und „gestricktes“ Aussehen. Ätzflächen von bei 120° gewaltem Elektrolytzusatz ohne und mit 0,4% Cd zeigen kein wesentlich anderes Aussehen. Vgl. hierzu die mikrophotographischen Aufnahmen im Original.

D. Einfluß des Cd auf die Härte des Zn. Durch Legierung mit  $\frac{1}{4}$ % Cd wird die Härte des Zn gesteigert, bei  $\frac{1}{3}$ % ist die Härte = der des ursprünglichen Materials, bei mehr als  $\frac{1}{2}$ % wird die Legierung weicher als das ursprüngliche Material. Pb-Gehalt übt innerhalb der Grenzen der festen Lsg. keinen Einfluß auf die Härte aus.

E. Einfluß des Cd auf Dehnung und Zugfestigkeit. Oswald Meyer (Österr. Z. f. Berg-Hütt. 53. 522—27; C. 1905. II. 1576) fand, daß ein  $\frac{1}{4}$ % Cd den Qualitätskoeffizienten  $\left( \frac{\text{Bruchbelastung} \cdot \text{Dehnung durch den Bruch}}{100} \right)$  bedeutend erhöht. Bei 0,5 ist er ca. gleich dem von reinem Zn und nimmt dann immer mehr ab. (Z. f. anorg. Ch. 47. 421—45. 20/11. [2/10.] 1905. Wien. K. K. Graph. Lehr- und Versuchsanstalt.)

MEUSSER.

G. Tammann, *Über Aluminium-Antimon-Legierungen*. WRIGHT und ROCHE haben eine Verb. zwischen Al und Sb gefunden, die über 1000° schm. GAUTIER fand ein Maximum auf der Kristallisationskurve bei 16%, ein zweites bei 68% Al. CAMPBELL u. MATHEWS haben dieses Resultat im wesentlichen bestätigt. Die drei letztgenannten Autoren sind der Ansicht, daß nur die Verb. Al-Sb existiert, weil auf Schmelzen nur diese eine zu beobachten war. Vf. bemerkt hierzu, daß dieser Widerspruch sich durch den Nachweis lösen kann, daß die einzige bisher gefundene Al-Sb-Verb. sich langsam in den Schmelzen aus ihren Komponenten bildet. Er diskutiert zu diesem Zweck die Hauptänderungen bei der Kristallisation linearer Schmelzen, welche durch langsame B. einer Verb. bedingt werden, an einem Diagramm, indem er zuerst den extremsten Fall betrachtet, daß die B.-Geschwindigkeit nahe 0 ist, während die geschm. Stoffe in allen Verhältnissen mischbar sind. Dann wird der Fall besprochen, daß durch genügend langes Verweilen der Schmelzen bei höherer Temperatur die Gleichgewichtskurve erreicht wird. Drittens wird ein dazwischen liegender Fall, u. schließlich werden die Erscheinungen berücksichtigt, daß die geschm. Fl. sich nicht in allen Verhältnissen miteinander mischen.

Im Anschluß hieran folgen nun experimentelle Unters. durch E. Siede. Es wurden 18,4% Al und 81,6% Sb zusammenschmolzen und die Abkühlungskurve



hiervon bestimmt. Dieselbe Mischung wurde wieder bis  $715^{\circ}$  erhitzt, 30 Minuten dabei gehalten und wieder die Abkühlungsgeschwindigkeit ermittelt. Schliesslich wurde das Experiment nach 60 Minuten langem Verweilen bei  $715^{\circ}$  wiederholt. Es fanden sich zunächst zwei Haltepunkte, deren Zeitdauer vom ersten zum letzten Vers. abnahm. Da aber die Abnahme bei  $715^{\circ}$  gering ist, so wurde noch zweimal auf  $1100^{\circ}$  erhitzt. Dadurch verkleinerte sich die Zeitdauer der Kristallisation beim Abkühlen von 109 auf 30 Sekunden. An Stelle der Haltepunkte bei  $654$  und  $624^{\circ}$  fand sich ein Kristallisationsintervall, das sich von  $650$ — $609^{\circ}$  erstreckte. Die geringe Bildungsgeschwindigkeit der Verb. darf hier nicht auf Diffusionsvorgänge in nicht homogenem System geschoben werden, sondern man hat hier den Fall, dass sich die Verb. zweier Metalle an sich sehr langsam bildet. Ähnliche Verhältnisse scheinen bei Al-Sn-Verbb. vorzuliegen. (Z. f. anorg. Ch. 48. 53—60. 2/12. [12/10.] 1905. Göttingen. Inst. f. anorg. Ch.) MEUSSER.

Paul Lebeau, *Untersuchung eines technischen Cuprosiliciums*. Das vom Vf. untersuchte technische Cuprosilicium enthielt an verschiedenen Stellen zwischen 56,33 und 60,36% Gesamtsilicium. Es stellte ein Gemisch von 51,11% freiem Si, 43,97% Kupfersilicid und 3,49% Eisensilicid,  $Si_2Fe$ , dar. Die Zus. des Kupfersilicids entsprach etwa der Formel  $Cu_4Si$ . — Im Gegensatz zu der allgemeinen Annahme erreicht also die Grenze der Verb. zwischen Si und Cu selbst in Ggw. eines Si-Überschusses  $Cu_2Si$  nicht; sie dürfte vielmehr nahe bei  $Cu_4Si$  liegen und 10% gebundenem Si entsprechen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 889—91. [27/11.\* 1905.]) DÜSTERBEHN.

## Organische Chemie.

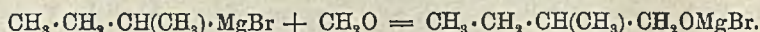
Werner Mecklenburg, *Die Sabatierschen Reaktionen*. Sammelreferat über die Hydrierung von organ. Verbb. mittels Ni. (Naturw. Rundsch. 20. 609—11. 30/11. 1905.) RONA.

Charles Moureu, *Molekulare Refraktion und Dispersion der Acetylenverbindungen*. Die Unterss. wurden an 30 verschiedenen Verbb. ausgeführt. Die Mol.-Refr.  $M$  wurde nach der Formel von LORENTZ und LORENZ berechnet. Die Summe der Atomrefraktionen und eventuell der Äthylenrefraktionen nach CONRADY u. BRÜHL ergibt einen anderen Wert  $C$ , der stets kleiner als  $M$  ist. Die Differenz  $M - C$  gibt mit gewissen Einschränkungen den Einfluss der Acetylenbindung an. Der Einfluss dieser Bindung auf die Molekulardispersion,  $(M_{\gamma} - M_{\alpha})$ , wird durch die Formel  $(M_{\gamma} - C_{\gamma}) - (M_{\alpha} - C_{\alpha})$  wiedergegeben. Im allgemeinen sind die Werte  $M - C$  und  $(M_{\gamma} - C_{\gamma}) - (M_{\alpha} - C_{\alpha})$  je nach der Struktur der Verbb. sehr verschieden. Sie sind am kleinsten beim Önanthyliden und Capryliden, den einfachsten der untersuchten Verbb.; die Wrkg. der Acetylenbindung auf den Lichtstrahl ist hier frei von jedem fremden Einfluss. Daher nimmt Vf. das Mittel der bei diesen beiden KW-stoffen erhaltenen Werte als Normalwerte für die Refraktion, bezw. Dispersion der Acetylenbindung an; es sind dies die Werte 2,319, bezw. 0,169. Alle anderen Verbb. zeigen eine anormale, erhöhte Refraktion und Dispersion, mit Ausnahme des Chloralönanthylidens, welches eine Erniedrigung der Dispersion aufweist. Die Erhöhung der Refraktion und Dispersion wird man aber nicht ausschliesslich der Acetylenbindung zuschreiben dürfen, vielmehr muss man annehmen, dass alle negativen Gruppen des Mol. in gewissem Masse zur Erhöhung beitragen.

Aus den erhaltenen Werten (vgl. Original) lassen sich nachstehende Folgerungen ableiten. Die Erhöhung der Mol.-Refr. wächst sehr beträchtlich in dem Masse, wie die in das Mol. eintretenden Radikale stärker elektronegativer werden. Das unmittel-

bare Angrenzen der negativen Gruppen an die Acetylenbindung scheint die Vorbedingung für ihren Einfluß auf die Erhöhung der Mol.-Refr. zu sein. Die Erhöhungen der Dispersion sind bei den aromatischen Verbb. bedeutend größer als in der Fettreihe. — Am bedeutendsten ist die Erhöhung der Mol.-Refr. beim Diphenyldiacetylen, nämlich 12,856. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 892—95. [27/11.\* 1905.])  
DÜSTERBEHN.

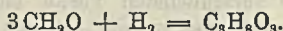
P. Freundler und E. Damond, *Über die Darstellung des racemischen Amylalkohols*. Das von den Vf. ausgearbeitete Verf. besteht in der Kondensation des sekundären Butylmagnesiumbromids mit Trioxymethylen:



Man geht aus vom Methyläthylketon, reduziert dieses nach dem Verf. von SABATIER und SENDERENS bei 140° zum sekundären Butylalkohol, Kp. 99—99,5°, und verwandelt diesen durch PBr<sub>3</sub> in das sekundäre Butylbromid vom Kp. 91—92°. Man mäfsigt die Einw. des Mg auf die äth. Lsg. des Butylbromids durch einen Zusatz von einigen Tropfen CS<sub>2</sub>, trägt dann die theoretische Menge des zuvor im Vakuum bei 100° getrockneten Trioxymethylens auf einmal ein und beendet die Rk. durch 24-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade. Ausbeute 73%; als Nebenprod. erhält man 7% des korrespondierenden Formals, CH<sub>2</sub>(OC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>, Fl., Kp. 205°. — Die kürzlich von BISCHOFF und AHRENS beobachtete verzögernde Wrkg. gewisser Substanzen auf die B. der Mg-Verbb. haben Vf. in mehreren anderen Fällen bestätigt gefunden. So wird z. B. bei der Darst. des *Triphenylcarbinols* die Einw. des Mg auf das Halogenderivat völlig verhindert, wenn man den 65-grädigen Ä. des Handels verwendet, ohne denselben mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt zu haben. Dieser Ä. enthält Aldehyd u. Schwefelverbb., die durch Stehenlassen über Na nicht entfernt werden können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 830—31. [20/11.\* 1905.])

DÜSTERBEHN.

Oechsner de Coninck, *Über die Bildungsweise mehrwertiger Alkohole*. Nach einer Reihe von Autoren ist die B. des Glycerins aus Formaldehyd in den Pflanzenzellen eine durch Fermentwirkung charakterisierte Reduktionserscheinung:



Wie Vf. angibt, kann die *Hydrogenisierung des Formaldehyds*, je nach der Zahl von Formaldehydmolekülen, welche der Wrkg. des naszierenden H unterworfen werden, zu einer ganzen Serie von Alkoholen, von den einfachsten bis zu den höchstwertigen, führen. Mit 1 Mol. Formaldehyd u. 1 Mol. H entsteht *Methylalkohol*: CH<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub> = CH<sub>4</sub>O; mit 2, 3, 4, 5 etc. Mol. entstehen Glykol, Glycerin, Erythrit, Arabit u. deren Isomere. Auf diese Weise gelangt man zu einer homologen Reihe, deren Anfangsglied der Methylalkohol ist, u. deren einzelne Glieder um CH<sub>2</sub>O, das ist um den Gehalt eines Moleküls Formaldehyd differieren: CH<sub>4</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> etc. (Revue générale de Chimie pure et appl. 8. 347. 26/11. 1905. Montpellier.)  
HÖNIGSBERGER.

William A. Noyes u. Howard W. Doughty, *Derivate der Trimethylparakonsäure und der Kampforonsäure*. (Vgl. NOYES, Amer. Chem. J. 33. 356; C. 1905. I. 1374.) NOYES u. PATTERSON (Amer. Chem. J. 28. 228; C. 1902. II. 1035) haben gezeigt, daß Trimethylitamsäureäthylester bei Einw. von PBr<sub>3</sub> unter Abspaltung von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br in Trimethylparakonsäureäthylester übergeht. Da Trimethylitamsäureäthylester u. Trimethylparakonsäureäthylester nahezu denselben C-Gehalt besitzen, und deshalb durch die Analyse zwischen beiden nicht unterschieden werden kann,



haben Vff. den Vers. mit Trimethylitamalsäuredimethylester wiederholt. — *Trimethylitamalsäuredimethylester*,  $C_{10}H_{18}O_2$  (s. nebenstehende Formel) wurde durch Einw. von  $CH_3J$  auf trimethylitamalsäures Ag erhalten. Gelbes Öl,  $K_{P_{12-14}}$  122—127°,  $K_{P_{700}}$  261—265°. Mehrfach wiederholte Verss. durch Einw. von  $HBr$  oder  $PBr_3$  unter wechselnden Bedingungen die  $OH$ -Gruppe des Esters durch  $Br$  zu ersetzen, verliefen negativ. Der Ester bleibt entweder unverändert oder es wird, wie beim Diäthylester, unter Abspaltung von  $CH_3Br$  Trimethylparakonsäuremethylester gebildet. Verss., durch Einw. von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, bezw. Benzoylchlorid ein Acetyl- oder Benzoylderivat zu erhalten, verliefen gleichfalls negativ. Vff. glauben, daß die Reaktionsträgheit der  $OH$ -Gruppe durch deren Stellung im Molekül bedingt wird, da unter günstigen Bedingungen ein Acetylderivat des Trimethylitamalsäureanhydrids (vergl. NOYES, l. c.) erhalten worden ist. Verss., das Acetylderivat des Trimethylitamalsäureanhydrids durch aufeinander folgende Einw. von  $NaOC_2H_5$  und  $C_2H_5J$  in das Acetylderivat des Trimethylitamalsäurediäthylesters überzuführen, schienen zwar in dem gewünschten Sinne zu verlaufen, doch gelang es nicht, ein reines Prod. zu isolieren. Verss., das Anhydrid durch Einw. von  $k. NaOH$  zum  $Na$ -Salz zu verseifen und dieses durch  $C_2H_5J$  in den Diäthylester überzuführen, verliefen ebenfalls negativ.

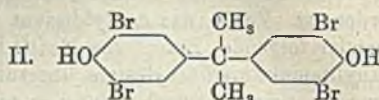
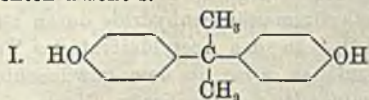
Da es nicht gelang, aus Trimethylparakonsäure Homokampforonsäure zu synthetisieren, wurde versucht, das durch Einw. von  $Na$  auf Trimethylbernsteinsäureester entstehende  $Na$ -Derivat mit Chloressigsäureester zu Kampforonsäure, bezw. mit  $\beta$ -Jodpropionsäureester zu Homokampforonsäure zu kondensieren. Auch diese Verss. führten nicht zu dem gewünschten Resultate.

FITZIG u. MILLER (LIEBIGS Ann. 253. 43) haben durch Kondensation von bernsteinsäurem  $Na$  mit wasserfreiem Chloral und Essigsäureanhydrid Trichlormethylparakonsäure u. aus dieser durch Kochen mit  $Ba(OH)_2$  das  $Ba$ -Salz der Isocitronensäure erhalten. Vff. versuchten, auf analogem Wege vom trimethylbernsteinsäurem  $Na$  ausgehend, zur Trichlortetramethylparakonsäure u. von dieser zur Oxykampforonsäure zu gelangen. Weder mit Chloral, noch mit Parachloral konnten solche Kondensationen bewirkt werden. Entweder wird das Material weitgehend zers., oder die Trimethylbernsteinsäure bleibt unverändert. Bei den Verss. zur Kondensation von trimethylbernsteinsäurem  $Na$  mit Essigsäureanhydrid und Chloral, bei denen keine starke Verkohlung eintrat, wurde immer *Chloraldiacetat* ( $K_{P_{20}}$  113—115°,  $K_{P_{760}}$  222°) erhalten.

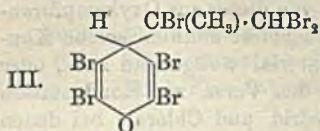
Um Vergleichsmaterial für ihre synthetischen Verss. zu erhalten, haben Vff. bei früheren Unterss. aus *i*-Kampfer dargestellte inaktive Kampforonsäure (vergl. Amer. Chem. J. 27. 430; C. 1902. II. 365) nach der von ASCHAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 20; C. 95. I. 491) bei den aktiven SS. angewandten Methode in inaktive Oxykampforonsäure (Kampforonsäure) übergeführt. — *Chlorid der i-Bromanhydrokampforonsäure*,  $C_9H_{10}O_4ClBr$ . B. 5,1 g *i*-Kampforonsäure werden im Rohr mit 14,6 g  $PCl_5$  versetzt, bis zur Beendigung der Rk. gelinde erwärmt u. nach Zusatz eines mit 3,75 g Brom gefüllten, mit langer Kapillare versehenen Kügelchens das geschlossene Rohr 6 Stdn. lang auf 100° erhitzt. Kristalle (aus Ä.), F. 123—126°. Beim Kochen mit  $W$ . geht das Chlorid allmählich in Lsg. Der über  $H_2SO_4$  im Vakuum getrocknete Verdampfungsrückstand der wss. Lsg. gibt beim Erhitzen auf ca. 160° (20 mm) rasch  $W$ . ab und geht in das *Anhydrid der i-Kampforonsäure*,  $C_9H_{10}O_3$ , über. Weiße, kristallinische M., F. 119—121°,  $K_{P_{20}}$  193—194°, wl. in Ä. Aus dem Anhydrid wird durch Kochen mit wenig  $W$ . u. Eindampfen der Lsg. auf ein kleines Volumen *i-Kampforonsäure* erhalten. Große Pyramiden, F. 190—191° unter teilweiser Sublimation. Wirkt als zweibasische S., da der Laktonting weder beim Kochen mit  $W$ ., noch durch Alkali aufgespalten wird. Dies entspricht dem

von BREDT (LIEBIGS Ann. 299. 131; C. 98. I. 381) bei der aktiven Form beobachteten Verhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1429—35. Nov. [Juni] 1905. Baltimore. JOHN HOPKINS-Univ. Washington. Bur. of Standards.) ALEXANDER.

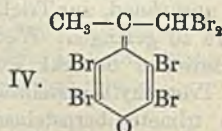
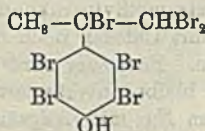
**Th. Zincke**, Über die Einwirkung von Brom und von Chlor auf Phenole. Substitutionsprodukte, Pseudobromide und Pseudochloride. (14. Mitteilung.) **Th. Zincke** u. **M. Grüters**, Über die Einwirkung von Brom auf *p*-Diphenoldimethylmethan: Pseudobromide und Chinone des *p*-Isopropylphenols. (Vgl. C. 1905. II. 1422. 1425. 1434.) Da sich Diphenoldimethylmethan in Phenol u. Isopropylphenol spalten läßt, haben die Vff. diese Verb. untersucht, um so Pseudobromide des Isopropylphenols zu erhalten, was auch gelang. Das Tetrabromid des genannten Körpers spaltet sich bei weiterer Bromierung in Tribromphenol und Pseudobromide des gesuchten Phenols.



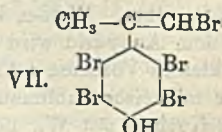
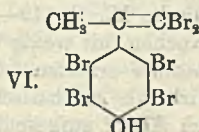
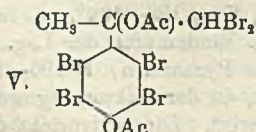
*p*-Diphenoldimethylmethan (I). Ein Gemisch von 210 g Phenol, 30 g Aceton und 21 g konz. HCl wird 3 Tage lang auf 40° erwärmt und dann mit 300 ccm 40%ig. Essigsäure verrührt. Farblose Nadeln oder Prismen aus verd. Eg. F. 152 bis 153°; II. in A., Eg., Ä., Bzl. — Tetrabrom-*p*-diphenoldimethylmethan, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> (II.). Aus voriger Verb. in 5 Tln. Eg. mit 3 Tln. Brom. Prismen oder Spießse aus Eg. F. 162—163°; II. in Ä., Chlf., Bzl., A.; II. in Alkali ohne Zers. Acetylverb. C<sub>19</sub>N<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>. Nadeln aus Eg. F. 169—170°; II. in h. Eg. u. Bzl., zwl. in Ä. u. A. — Dibromdinitro-*p*-diphenoldimethylmethan, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Aus dem Tetrabromid in Eg. mit festen Natriumnitrit in der Kälte. Gelbe Nadeln. F. 176°; II. in A., Ä., Eg., Bzl. Ammoniumsalz u. Alkalisalze sind rot und wl. in W. Acetylverb. C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Gelbe Nadeln aus verd. Eg. F. 196—197°.



oder



*Pseudo-p*-tribromisopropyltetrabromphenol (*Pseudoheptabrom-p*-isopropylphenol), C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>OBr<sub>7</sub> (III.). Aus vorstehendem Tetrabromid mit Brom ohne Lösungsmittel bei 100°. Das daneben entstehende Tribromphenol wird mit h. Bzn. extrahiert. Nadeln oder Prismen aus Bzl. + Bzn. F. 182—183° unter Zers.; II. in h. Eg. und h. Bzl., zwl. in Ä. Liefert in Aceton mit W. sofort Hexabromchinon. Mit Essigsäureanhydrid in der Kälte entsteht die normale Heptabromacetylverb., in der Hitze eine Pentabromacetylverb. — Acetylheptabrom-*p*-isopropylphenol, C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>7</sub>. Farblose Nadeln aus A. F. 166°; zll. in Eg., Bzl., zwl. in A., unl. in Alkali. Liefert mit alkoh. KOH ein Hexabromisopropenylphenol (s. unten). — *p*-Dibromisopropylidentettabromchinon (*Hexabromisopropylidenchinon*), C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>OBr<sub>6</sub> (IV.). Aus dem Heptabromid in 5 Tln. Aceton beim allmählichen Versetzen mit 3 Tln. W. Gelbe Nadeln oder Prismen aus Bzl. + Bzn. F. 185°; II. in Chlf. und Bzl., zwl. in Ä. u. Bzn. — 1-Dibrom-2-acetoxy-*p*-isopropyltetrabromphenolacetat, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>6</sub> (V.). Aus vor-

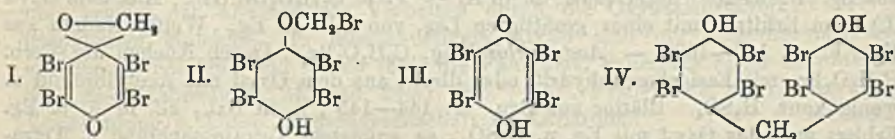




stehendem Hexabromchinon mit Essigsäureanhydrid und etwas konz.  $H_2SO_4$  bei gewöhnlicher Temperatur. Prismen aus verd. A. F. 144—145°; ll. in Bzl. und A., zwl. in Bzn. u. Ä. Liefert bei der Verseifung nicht den zugehörigen Phenolalkohol, sondern Hexabromisopropenylphenol. Der zugehörige *Phenolalkohol*,  $C_9H_6O_2Br_6$ , entsteht in geringer Menge aus dem Chinon in Eg. mit  $H_2SO_4$ . Er bildet Nadeln vom F. 114—117° und spaltet sehr leicht W. ab. — *p-Dibromisopropenyltetrabromphenol* (*Hexabrom-p-isopropenylphenol*),  $C_9H_4Br_8O$  (VI.). Durch Verseifung des obigen Heptabromacetats in alkoh. Lsg. oder aus dem Chinon mit alkal. Zinnchlorürslg. in der Kälte. Farblose Nadeln aus Eg. F. 134—135°; ll. in Ä., zll. in A., Eg., Bzl., wl. in Bzn. Na-Salz, wl. in Alkali. Mit HBr in Eg. entsteht wieder das Pseudoheptabromid. *Acetylverb.*,  $C_{11}H_6O_2Br_8$ . Monokline Prismen aus Bzn. F. 114—115°; zll. in Ä., A., Eg. — *p-Bromisopropenyltetrabromphenol* (*Pentabrom-p-isopropenylphenol*),  $C_9H_5OBr_5$  (VII.). Aus Hexabromisopropylidenchinon beim Stehen in Acetonlsg. oder aus dem Hexabromchinon in Eg. beim Erwärmen mit Zinnchlorür. Nadeln aus Eg. F. 88—89°; ll. in h. A., Eg., Bzn. Liefert ein gut kristallisierendes Na-Salz. Mit Brom entsteht das Heptabrompseudobromid zurück. Mit  $HNO_3$  entsteht ein kristall. Prod., das beim Erhitzen Stickoxyde abspaltet. *Acetylverb.*,  $C_{11}H_7O_2Br_8$ . Monokline Prismen aus Bzn. F. 126—127°; ll. in h. Eg. und A. Entsteht aus dem Heptabrompseudobromid oder Hexabromchinon beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Bei der Verseifung entsteht das oben beschriebene Bromisopropenyltetrabromphenol. (LIEBIGS Ann. 343. 75—99. 4/11. [31/7.] 1905. Marburg. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Th. Zincke u. K. Böttcher, *Über Tetrabrom-p-kresolpseudobromid*. (15. Mittheilung.) Die Arbeit bezweckt die weitere Aufklärung von Derivaten des Tetrabrom-p-kresolpseudobromids (LIEBIGS Ann. 320. 212; C. 1902. I. 652). Die Resultate stehen mit denjenigen von AUWERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 425; C. 1902. I. 638) in gutem Einklang und zeigen, dafs das Oxyd von der Formel I. bei der Addition von HBr nicht die Sauerstoffbindung, sondern die Kohlenstoffbindung löst und ein Prod. von der Formel II. liefert. Analog wirkt  $H_2SO_4$  unter B. des Chinons III., Acetylbromid etc. Die Formeln der früher beschriebenen Halogenacetylderivate (LIEBIGS Ann. 320. 197. 230; C. 1902. I. 652. 655) sind dementsprechend zu ändern.

*Oktribromdiphenolmethan*,  $C_{13}H_4Br_8O_2$  (IV.). Aus Tetrabrom-p-kresolpseudobromid



beim Lösen in 5% iger Natronlauge und Fälln mit S. oder aus Tetrabrom-p-oxybenzylalkohol beim Erhitzen auf 200°. Nadelchen oder Blättchen aus Tetrachloräthan. F. 280—281°. — *Acetylverb.*,  $C_{13}H_8O_4Br_8$ . Nadeln aus Bzl. F. 278—279°. — *Tetrabrom-p-oxybenzylacetone*,  $C_{10}H_8O_3Br_4$  (V.). Aus dem Pseudobromid in Acetonlsg. mit Alkali. Entsteht auch aus der folgenden Acetessigesterverb. beim Kochen mit Barytwasser. Farblose Nadeln aus Bzl. + Bzn. F. 175—176°; ll. in Bzl., h. A. und Eg., wl. in Bzn. Na-Salz. Schuppen; ll. in W., wl. in Lauge. — *Acetylverb.*,  $C_{12}H_{10}O_3Br_4$ . Nadeln aus Bzn. F. 181—182°; zll. in A. und Eg. — *Tetrabrom-p-oxybenzylacetessigestere*,  $OH \cdot C_6Br_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5$ . Aus 10 ccm Acetessigestere in 50 ccm Bzl. mit 0,5 g Na und 10 g Tetrabrompseudobromid in Bzl. beim Kochen. Nadeln aus Bzl. + Bzn. F. 117—118°; ll. in den meisten Lösungsmitteln.

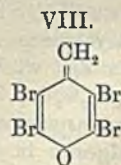
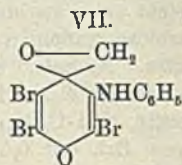
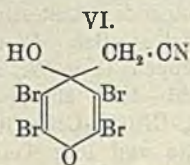
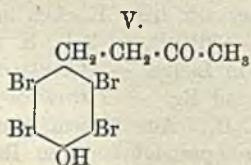
*Tetrabrom-p-oxybenzylanilin*,  $OH \cdot C_6Br_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Aus dem Pseudobromid



in 25 Tln. Bzl. mit 2 Mol. Anilin in Bzl.-Lsg. in der Kälte. Weiße Nadeln aus Bzl. + Bzn. F. 120—122°; sil. in Ä., ll. in Eg. und Bzl., l. in Soda u. Alkali. — *Tetrabrom-p-oxybenzylcyanid*,  $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{Br}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ . Aus 10 g Pseudobromid in 100 ccm Aceton mit 5 g KCy in 50 ccm W. + 100 g Aceton beim Stehen. Nadeln aus Eg. F. 214—216°; zll. in h. A., Eg., Bzl. Liefert mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die zugehörige S., mit  $\text{HNO}_3$  ein Chinol neben Oxalsäure. — *Acetylverb.*,  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_4\text{O}_2\text{N}$ . Kristalle aus A. F. 183—184°. — *Chinol*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NBr}_4$  (VI.). Aus vorstehendem Cyanid beim Erwärmen mit 4 Tln.  $\text{HNO}_3$  (D. 1,51). Gelbliche Nadeln aus Eg. oder Prismen aus Toluol. F. 209—211°; zwl. in Ä., A., Eg., Bzl., swl. in Bzn. — *Tetrabrom-p-oxyphenyllessigsäure*,  $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{Br}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ . Aus dem Cyanid beim Erhitzen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3 : 2) auf 170—180°. Nadeln aus Eg. F. ca. 265° unter Zers.; ll. in A. und Eg. — *Acetylverb.*,  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_4\text{O}_4$ . Kristalle aus Eg. F. 250 bis 255°. Na-Salz, wl. in Lauge. — *Methylester*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_4\text{O}_4$ . Mit Hilfe von HCl dargestellt. Nadeln aus Methylalkohol. F. 220—221°; zll. in h. A. und Eg. Na-Salz, ll. in W., wl. in Lauge. — *Acetylverb.*, Nadeln aus Bzn. F. 159°. — *Säureamid*,  $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{Br}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CONH}_2$ . Entsteht aus dem Cyanid bei kürzerer Einw. der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Prismen. Na-Salz, wl. in Lauge. — *Tetrabrom-p-oxybenzylnitrit*,  $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{Br}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{ONO}$ . Aus dem Pseudobromid in 10 Tln. Aceton und 0,5 Tln.  $\text{KNO}_2$  in 5 Tln. W. Nadeln aus Bzl. + Bzn. F. 143° unter Zers.; ll. in Ä., zwl. in Eg., A., Bzl., swl. in Bzn. Beim Kochen mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  u.  $\text{NaOH}$  geht es in Tetrabrom-p-oxybenzylmethyläther über. — *Acetylverb.*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{NBr}_4$ . Blättchen aus A. F. 172—173°; ll. in h. A. u. Eg. — *Tetrabrom-p-oxybenzylmerkaptan*,  $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{Br}_4\cdot\text{CH}_2\text{SH}$ . Aus dem Pseudobromid mit der dreifachen Menge einer alkoh.  $\text{NaSH}$ -Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur. Nadeln oder Prismen aus Bzn. F. 152°; ll. in A., Ä., Eg., Bzl. Liefert beim Erhitzen mit Br und Eg. wieder das Pseudobromid. — *Diacetylverb.*,  $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{O}_5\text{Br}_4\text{S}$ . Kristalle aus Bzn. F. 132—133°; ll. in Bzl. u. h. A. — *Tetrabrom-p-oxybenzylsulfid*,  $(\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{Br}_4\cdot\text{CH}_2)_2\text{S}$ . Entsteht in geringer Menge neben dem Merkaptan. Kristallpulver. F. ca. 255° unter Zers.; ll. in Alkali.

Zur Umwandlung des früher (l. c.) beschriebenen *Pentabromtoluchinols* in das Oxyd (I.) löst man in k. A., versetzt mit überschüssiger Sodalsg. und fällt nach  $\frac{1}{2}$  Stde. mit W. Läßt man auf das Pentabromtoluchinol Anilin in der Kälte einwirken, so entsteht anscheinend eine Verb.  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_2\text{NBr}_5$  (VII.). Gelbe Blättchen aus Eg. F. ca. 209° unter Zers.; ll. in A. — *Verb.*  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}_5$  (II.). Aus dem Oxyd (I.) beim Erhitzen mit einer gesättigten Lsg. von HBr in Eg. Weiße Nadeln aus Eg. F. ca. 150—160°. — *Acetylverbindung*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{Br}_5$ . Durch Kochen der Verb.  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}_5$  mit Essigsäureanhydrid oder direkt aus dem Oxyd mit Acetyl bromid u. wenig konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Blätter aus Bzn. F. 144—145°; ll. in Bzl., zll. in A. u. Eg. Erhitzt man das Oxyd mit Eg. u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so entstehen Tetrabromchinon u. Tetrabromhydrochinon nebeneinander.

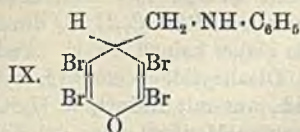
Spaltet man aus dem Tetrabrompseudobromid HBr ab, am besten durch Schütteln der Bzl.-Lsg. mit wasserfreiem Natriumacetat, so entsteht eine Verb., die *Tetrabrommethylenchinon*,  $\text{C}_7\text{H}_2\text{OBr}_4$  (VIII.), oder ein Polymeres desselben darstellt. Amorphes,



weißes Pulver; swl. in den meisten Lösungsmitteln. Wird durch  $\text{HNO}_3$  zu Tetrabrombenzochinon oxydiert. Mit HBr in Eg. entsteht wieder Tetrabrompseudobromid,



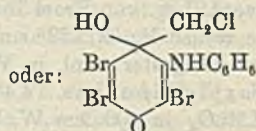
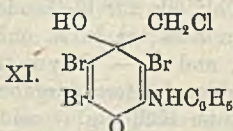
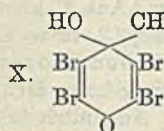
mit Alkali in Acetonlag. Tetrabrom-*p*-oxybenzylalkohol u. Tetrabrom-*p*-oxybenzyl-



aceton. Mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei  $100^\circ$  entsteht Tetrabrom-*p*-oxybenzylmethyläther, mit Essigsäureanhydrid Tetrabrom-*p*-oxybenzylacetat. Bei der Einw. von Anilin entsteht neben dem oben beschriebenen, normalen Anilid beim Erwärmen ein *isomeres Anilid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ONBr}_4$ . Gelbliche Nadeln

aus Bzl. F. 203—204°; wl. in Eg. und A. Vielleicht hat es die Formel IX.

*Tetrabrom-*p*-kresolpseudochlorid*,  $\text{C}_7\text{H}_3\text{Br}_4\text{ClO}$ , entsteht aus Tetrabrom-*p*-oxybenzylalkohol mit HCl und verhält sich analog dem Pseudobromid. Nadeln aus Bzn. + Bzl. F. 174°; ll. in Bzl. und h. Eg. — *Acetylverb.*,  $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}_4\text{Cl}$ . Nadeln. F. 180—181°; ll. in A., Eg., Bzl. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Diacetat des Tetrabrom-*p*-oxybenzylalkohols. Kocht man das Pseudochlorid mit Eg. und Natriumacetat, so entsteht anscheinend eine *isomere Form der Monoacetylverb.* vom F. 159—160°. — *Tetrabromchlorotoluchinol*,  $\text{C}_9\text{H}_5\text{Br}_4\text{ClO}_2$  (X.). Aus dem Pseudochlorid beim Erwärmen mit 10 Thn.  $\text{HNO}_3$ . Gelbliche Nadeln aus Bzn. + Bzl. F. 175—176°; zll. in den meisten Lösungsmitteln. — *Acetylverb.*,  $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3\text{Br}_4\text{Cl}$ . Mit Acetylchlorid dargestellt. Nadeln aus Bzn. F. 154—155°. Mit Alkali oder Soda entsteht das schon beschriebene Oxyd. Mit Anilin entsteht ein *Anilid*,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{NBr}_3\text{Cl}$  (XI.). Gelbrote Nadeln aus Toluol. F. 180—181°; ll. in A., zll. in



Eg., zwl. in Bzl. (LIEBIGS Ann. 343. 100—129. 4/11. [31/7.] 1905. Marburg. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

H. Bechhold, *Eigenartiges Verhalten von Hexabromdiresorcin in alkalischer Lösung*. Die genannte Substanz oxydiert sich, in wenig Alkali gel., sehr rasch an der Luft zu einem blauviolettten Farbstoff; in einem Überschuß von verd. Alkali nimmt sie jedoch keinen Sauerstoff auf. Hierfür gibt es zwei Erklärungsmöglichkeiten: entweder man nimmt eine Umlagerung der Enol- in die Ketoform an, oder man erklärt das abweichende Verhalten durch die Oxydationsfähigkeit der eingespaltenen Moleküle. In überschüssigem Alkali sind nur Hexadibromresorcinanionen vorhanden, und diesen fehlt die Fähigkeit, Sauerstoff rasch aufzunehmen. (Z. f. Elektrochemie 11. 845—46. 24/11. [3/6.\*] 1905. Frankfurt a. M. Vortrag Hauptversammlung d. Dtsch. Bunsengesellschaft in Karlsruhe.) SACKUR.

A. Thiel, A. Schumacher u. H. Roemer, *Zur Kenntnis der sauren Funktion des aromatischen Hydroxyls*. (Vorläufige Mitteilung.) Wie IMBERT und ASTRUC (C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 35; C. 1900. I. 370) gezeigt haben, reagiert Salicylsäure bei der Titration einbasisch, *p*-Oxybenzoesäure zweibasisch, *m*-Oxybenzoesäure unscharf, aber mehr als einbasisch. Die Vff. ziehen daraus den Schlufs, dafs die gröfsere oder geringere Nähe eines Carboxyls das aromatische Hydroxyl mehr oder weniger an Acidität schwächt. Die Vff. haben nun durch Leitfähigkeitsbest. gefunden, dafs *Orcylaldehyd* zweibasisch ist u. gefärbte alkal. Lsgg. gibt, *Orsellinsäure* sich ebenso verhält, dagegen die isomere *p*-*Orsellinsäure* (*Orcincarbonsäure*) einbasisch reagiert und farblose Alkalisalze liefert. Hieraus ist zu schliessen, dafs in der *p*-*Orsellinsäure* beide Hydroxyle in *o*-Stellung zum Carboxyl stehen, in der *Orsellinsäure* aber nur das eine Hydroxyl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3860—62. 9/12. [24/10.] 1905. Münster [Westf.]. Univ.-Lab.) PRAGER.





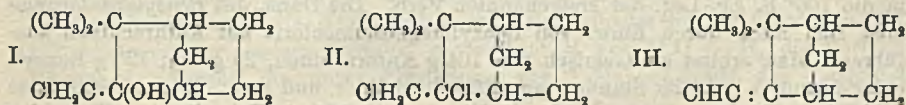


fl. Prod.,  $K_{p_{25}}$ , 97—99° nach wiederholter Fraktionierung, entspricht in seiner Zus. der Formel  $C_{10}H_{15}Cl$ , ist aber ein Gemisch, dessen Bestandteile sich durch fraktionierte Dest. nicht isolieren lassen. Das feste Reaktionsprod. besteht aus den beiden *Verbb.*  $C_{10}H_{15}Cl_2$  und  $C_{10}H_{15}\cdot HClO$ , die wohl oberflächlich durch Kristallisation aus Methylalkohol getrennt — die erste ist darin schwerer, die andere ll. —, aber dadurch nicht völlig rein erhalten werden können. Erhitzt man das Gemisch von  $C_{10}H_{15}Cl_2$  und  $C_{10}H_{15}\cdot HClO$  2 Stdn. lang mit 20%iger KOH, so bleibt die Verb.  $C_{10}H_{15}Cl_2$ , F. 139—140°, unverändert, während  $C_{10}H_{15}\cdot HClO$  in einen fl. Körper übergeht. Dieser gibt eine kristallin. Bisulfiddoppelverb., aus der sich eine *Verb.*  $C_{10}H_{15}O$ ,  $K_{p_{13}}$ , 82—84° (in H-Atmosphäre),  $D_0^\circ$ , 0,9571,  $D_{15}^\circ$ , 0,9284, abscheiden läßt. Unter gewöhnlichem Drucke sd. sie bei 208—210°, verwandelt sich aber in der Vorlage alsbald in eine feste Säure  $C_{10}H_{15}O_2$ , F. 118°. Dieselbe S. entsteht, wenn man die Verb.  $C_{10}H_{15}O$  mit NaOH erhitzt oder sie bei Ggw. von W. durch atmosphärischen O oxydiert; sie ist identisch mit der *Isokampfenilansäure* BREDTS. Die Verbindung  $C_{10}H_{15}O$  ist isomer mit dem Kampfenilanaldehyd, weshalb Vf. sie *Isokampfenilanaldehyd* nennt; die Isomerie dieser beiden Aldehyde ist von derselben Art, wie diejenige der Pinolglykole, nämlich cis-cis-trans.

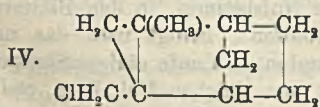
Aus dem Gemisch von  $C_{10}H_{15}Cl_2$  u.  $C_{10}H_{15}\cdot HClO$  erhält man neben der Verb.  $C_{10}H_{15}Cl$  das *Acetat des Chlorhydrins*  $C_{10}H_{15}\cdot HClO$ , F. 52,5°, wenn man es 6 Stdn. lang mit Acetanhydrid auf 140° erhitzt. Dieses Acetat liefert beim Verseifen ein *Oxyd*  $C_{10}H_{15}O$ ,  $K_{p_{20}}$ , 99—100,5°,  $D_0^\circ$ , 0,9372,  $D_{15}^\circ$ , 0,9254, das mit  $NaHSO_3$  eine kristallisierte Doppelverb. eingeht, aus der sich der fl. *Isokampfenilanaldehyd* abscheiden läßt.

Was nun die Struktur dieser *Verbb.* angeht, so hält Vf. die Verb.  $C_{10}H_{15}\cdot HClO$  zweifellos für ein Derivat des Kampfens (*Chlorhydrin des Kampfenylglykols*), entstanden durch Anlagerung von HClO an die Doppelbindung des Kampfens. Da der Körper  $C_{10}H_{15}Cl_2$  durch Einw. von Ag-Acetat in den Essigester des Chlorhydrins, F. 52,5°, überführbar ist, so ergibt sich daraus einmal, daß auch er ein Chlorderivat des Kampfens sein muß, u. zweitens, daß die Anlagerung von HClO an das Kampfen in der Weise erfolgt, daß die OH-Gruppe an das tertiäre C-Atom zu stehen kommt. Diesen beiden *Verbb.* wären also die Formeln I. und II. zu geben.

Die bei der Einw. von HClO auf Kampfen gleichfalls entstehenden *Verbb.*  $C_{10}H_{15}Cl$  sind nach Ansicht des Vfs. keine primären, sondern sekundäre Reaktionsprodd., entstanden entweder durch  $H_2O$ -Abspaltung aus  $C_{10}H_{15}\cdot HClO$ , resp. durch HCl-Abgabe aus  $C_{10}H_{15}Cl_2$ . Es liegen in ihnen drei Isomere vor, ein *Monochlor-*



*kampfen* (III.), ein *Monochlorcyklen* (IV.) u. eine Monochlorverb. noch unbekannter Struktur. Vf. schließt dies aus den Ergebnissen verschiedener Rkk., nämlich der Reduktion der Chlorverb.  $C_{10}H_{15}Cl$  mittels Na und A. — dabei bleibt ein Teil



der Cl-*Verbb.* unverändert, der andere liefert Cyklen u. Kampfen, letzteres nachgewiesen durch seine Oxydationsprodd. *Kampfenilon* u. *Kampfenilsäure* —, der Oxydation mittels  $KMnO_4$  — auch hierbei bleibt ein in alkoh. Lsg. mit  $AgNO_3$  nicht reagierender Teil,  $D_0^\circ$ , 1,0498,  $D_{17}^\circ$ , 1,0347, unverändert, der andere liefert *Kampfenilon*, sehr geringe Mengen eines nicht flüchtigen, neutralen Prod., F. 205°, *Dehydrokampfenilsäure* u. *Kampfenilsäure* —, der Einw. von Na-Acetat bei 140° —

das dabei entstehende Estergemisch,  $Kp_{10}$ . 106—110°, gibt beim Verseifen ein Gemisch kristallisierter Alkohole  $C_{10}H_{16}O$ , F. 45—50°, das beim Oxydieren mit  $KMnO_4$  neben sehr wenig Dehydrokampfenilsäure u. einer fl. S. zwei neutrale Verb. vom F. 205—207°, resp. 150° liefert —, sowie schliesslich der Einw. von Essigsäure bei Ggw. von  $H_2SO_4$  auf den in alkoh. Lsg. nicht mit  $AgNO_3$  reagierenden Anteil der Chlorverb., wobei, analog der B. von Isorneol aus Kampfen und Cyklen, der Ester des Chlorhydrins erhalten wird. Aus letzterem Ergebnis zieht Vf. den Schluss, dass Kampfen und Isorneol gleiche Struktur haben müssen. (Anz. Akad. Wiss. Krakau 1905. 491—500. [5/6.\* 1905.]) HELLE.

A. Haller u. Padova, *Über die Benzyliden-derivate des Anthrons oder Anthranols*. Das Anthranol,  $C_{14}H_{10}O$ , vermag sich in Pyridinlg. unter dem Einfluss von Piperidin mit Benz-, Anis- und m-Nitrobenzaldehyd zu kondensieren. — *Benzylidenanthron*,  $CO\langle(C_6H_5)_2\rangle C:CH\cdot C_6H_5$ , durch 6-stdg. Erhitzen von 17,5 g Anthranol, 9,5 g Benzaldehyd, 60 ccm Pyridin und 30 Tropfen Piperidin am Rückflusskühler, Eintragen der h. Reaktionsfl. in verd. HCl (2 Vol. konz. S. + 1 Vol. W.), Behandlung der abgeschiedenen M. mit 200 ccm Aceton, wobei 3 g Anthrachinon ungel. bleiben, Ausfällen der Acetonlg. durch 200 ccm Eiswasser und Umkristallisieren des Prod. aus A. Ausbeute 36%. Gelbe Nadeln, F. 126—127°, l. in A., Chlf., Bzl., unl. in Lg. Als Nebenprod. entsteht in geringer Menge eine Verb. vom F. 233—236°, die wahrscheinlich mit dem Dianthron von DIMROTH identisch ist. — *p-Methoxybenzylidenanthron* (*Anisylidenanthron*),  $CO\langle(C_6H_5)_2\rangle C:CH\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$ , hellgelbe Nadeln aus A. oder Eg., F. 140,5—141,5°, weniger leicht l. in A., Eg., Chlf., Essigester und Bzl. als die vorhergehende Verb., unl. in Lg.; Ausbeute 22%. — *m-Nitrobenzylidenanthron*,  $CO\langle(C_6H_5)_2\rangle C:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ , Kristalle aus Bzl., F. 165,5 bis 166,5°, ziemlich leicht l. in h. Chlf., Bzl., Eg. und Pyridin, wl. in A. und Holzgeist, unl. in Lg. und PAe.

Die Verb.  $C_{14}H_{10}O$  ist also eine tautomere Verb., da sie sich unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen nicht wie das Anthranol,  $C_6H_4\left\langle\begin{array}{c} CH \\ COH \end{array}\right\rangle C_6H_4$ , sondern wie dessen Isomeres, das Anthron,  $CO\langle(C_6H_5)_2\rangle CH_2$ , verhält. Das Anthranol eignet sich daher sehr zur Darst. von Verb. vom Typus des Benzylidenanthrons, Verb., die sonst nur mit Hilfe der Haloidester der entsprechenden Alkohole zu erhalten wären. — Die Abspaltung von W. aus dem Benzylloxanthron zwecks Darst. von Benzylidenanthron gelingt leicht durch Einleiten von HCl-Gas in die 100° h. Eg.-Lsg. der erstgenannten Verb. Die Darst. des *Benzylloxanthranols* lässt sich auch durch Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Anthrachinon ausführen. Man erhitzt ein Gemisch von 104 g Anthrachinon, 25 g Mg, 125 g Benzylchlorid und 5 l Ä. 30 Stunden am Rückflusskühler und zers. die Reaktionsmasse nach dem Entfernen des Ä. durch Eiswasser. Weisse Kristalle aus Holzgeist, F. 146°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 857—61. [27/11.\* 1905.]) DÜSTERBEHN.

Brissemoret und R. Combes, *Über das Juglon*. Entgegen der bisher geltenden Ansicht ist das Juglon in allen grünen Organen des Nussbaumes, in den Blättern, Zweigen und der Fruchtschale, präformiert enthalten. Bringt man das unverletzte Organ sogleich in Chlf., so löst sich das Juglon im Laufe einiger Stunden mit goldgelber Farbe. Verd. man diese Lsg. mit dem gleichen Vol. PAe., stellt sie 24 Stunden beiseite, filtriert und dunstet sie ein, so kristallisiert das Juglon in rotgelben Nadeln. — Die Verbreitung des Juglons in der Familie der Juglandeeen ist eine sehr grosse; gefunden wurde es in *Juglans regia*, *J. nigra*, *J. cinerea*, *Carya olivaeformis* und *Pterocarya caucasica*. Mit Hilfe von wässriger  $NH_3$

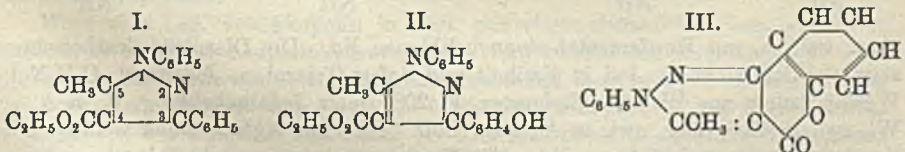


und verdünnter Kupferacetatlg. liefs sich das Juglon nachweisen im Bast der Zweige von *Juglans regia*, *J. nigra*, *J. cinerea* und *Pterocarya caucasica*; es fehlt dagegen in den Zweigen von *Carya olivaeformis*, *C. amara* und *C. porcina*. Beim Trocknen der Zweige verschwindet das Juglon nicht. In den Blättern findet sich das Juglon im Parenchymgewebe, und zwar bei *Juglans regia*, *J. nigra*, *Pterocarya caucasica* und *Carya olivaeformis*, es fehlte dagegen in den Blättern von *Carya amara* und *C. porcina*. Beim Trocknen der Blätter verschwindet das Juglon. Das Mesocarpium der Früchte von *Juglans regia* und *J. nigra* erwies sich ebenfalls als juglonhaltig, während die Früchte von *Carya porcina* u. *C. amara* frei von Juglon waren. Beim Trocknen der Fruchtschale verschwindet das Juglon. In der Wurzel von *Juglans regia* findet sich das Juglon im Bast, vor allem im Rindenparenchym.

Ebenso wie die Rinde von *Juglans cinerea* ihre abführende Wirkg. dem Juglon verdankt, ist letzteres auch an der hautrötenden Wirkg. der frischen Wurzelrinde des Nufsbaumes beteiligt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 838—40. [20/11\*. 1905].)

DÜSTERBEHN.

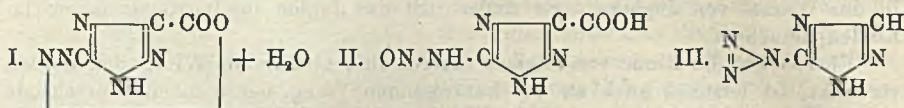
**Gaetano Minunni**, *Neue allgemeine Methode zur Synthese der Derivate des Pyrazols*. Mitbearbeitet von **Vassallo**, **Ciusa** und **Lazzarini**. Bei früheren Verss. erhielt Vf. bei 3stünd. Erhitzen von 5 g Benzalphenylhydrazon und 5 g Acetessigester im Paraffinbade bei 195—205° eine *Verbindung*, F. 140°. Auch später gewann Vf. bei Anwendung desselben Acetessigesters eine Verb. wohl der Formel  $C_{21}H_{16}O_2N_2$ , aus A. glänzende Blättchen, F. 140—140,5°, unl. in W., l. in A., Ä., Lg., Amylalkohol, sll. in Essigester, Bzl. und Chlf., unl. in konz. HCl, ll. in konz.  $H_2SO_4$  unter Rotfärbung; geht beim Erhitzen mit konz. KOH-Lsg. in eine weisse Verb., aus A. Kristalle, F. 112—113°, und mit Brom in Chlf.-Lsg. in eine weisse Verb., aus A. lange, weisse Nadeln, enthaltend 20,5% Br, F. 160°, über. Mol.-Gew. gef. kryoskopisch in Benzollsg. 305 und 308, ber. für  $C_{21}H_{16}O_2N_2$  328. Bei Anwendung eines anderen Acetessigesters, der aber aus derselben Fabrik stammte, liefs sich die Verb., F. 140°, nicht gewinnen. Überhaupt war das Benzalphenylhydrazon ebenso wie die Hydrazone anderer Aldehyde (*m*-, *p*-Nitrobenzaldehyd, Salicylaldehyd, *p*-Tolylhydrazon des Benzaldehyds) nicht direkt in Rk. mit dem Acetessigester zu bringen, dagegen geht in allen diesen Fällen die Kondensation glatt bei Ggw. von Chlorzink vor sich. So liefert Benzalphenylhydrazon mit Acetessigester u.  $ZnCl_2$  bei 130—135° den bereits durch KNORR u. BLANK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 932) beschriebenen *Äthylester* der *5-Methyl-1,3-diphenylpyrazol-4-carbonsäure* (Formel I.), der zur entsprechenden S., F. 194°, verseift wurde. Ganz analog verläuft auch die Kondensation von Salicylhydrazon bei Ggw. von  $ZnCl_2$  mit Acetessigester, indem zunächst unter Austritt von  $H_2O + H_2$  die Verb. der Formel II. entsteht, die unter Abspaltung von 1 Mol.  $C_2H_5OH$  das Laktone



*5-Methyl-1-phenyl-3-oxyphenylpyrazol-4-carbonsäure* ergibt. Mit alkoh. KOH liefert das Laktone die freie S., die beim Erhitzen oder bei Einw. von Säurechloriden leicht das Laktone zurückbildet. — Die Phenylhydrazone von *m*- u. *p*-Nitrobenzaldehyd bilden analog mit Acetessigester die *Äthylester* der *5-Methyl-1-phenyl-3-(m- oder p-nitrophenylpyrazol-4-carbonsäure*. — Die angegebene Kondensationsmethode, die vor dem KNORR-BLANKSchen Verf. den Vorzug der allgemeinen Anwendbarkeit

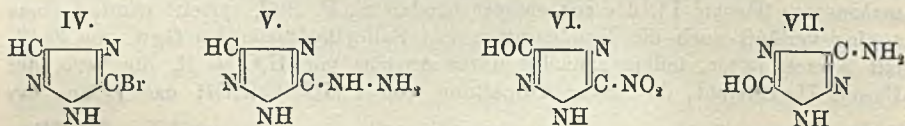
und leichteren Durchführbarkeit hat, will Vf. auch auf andere Alkylacetessigester und Ketonsäuren ausdehnen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 414—20. [5/11.\* 1905.] Sassari. Chem. pharmaceut. u. toxikolog. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

W. Manchot u. B. Noll, *Über Derivate des Triazols*. Für die *Diazotriazolcarbonsäure*,  $C_2H_3N_3O_3$ , ist früher (THEILE, MANCHOT, LIEBIGS Ann. 303. 33; C. 98. II. 1257) die Konstitution I. eines inneren Anhydrids angenommen worden. Diese Formel kann nicht richtig sein, weil auch der Ester der Amidotriazolcarbonsäure eine analoge Diazoverb. liefert, bei der eine solche Anhydridbildung ausgeschlossen ist. Nach allen Eigenschaften halten die Vff. jetzt die Formel II. für die



richtige. Mit den Halogenwasserstoffen entstehen die entsprechenden Halogen-triazole. Aus diesen läßt sich durch NaOH kein Halogen abspalten, wohl aber bei der Brom- und Jodverb. mit naszierendem Wasserstoff. Die Halogen- u. Hydroxy-triazole lassen sich nicht bromieren, doch läßt sich das Hydroxytriazol nitrieren. Aus Brom- und Jodtriazol entsteht mit HNO<sub>3</sub> Triazolnitrat und Halogen. Die bei den Triazolinen ausgeprägte Tendenz, an Kohlenstoff gebundene größere Gruppen oder Atome abzustofsen, versuchen die Vff. aus der räumlichen Lagerung der Atome zu erklären. Bei der Reduktion liefert die Diazotriazolcarbonsäure unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung Triazyldiazin, und dieses mit HNO<sub>2</sub> Triazylazimid (III).

Die Darst. der *Diazotriazolcarbonsäure* (II.) geschieht am besten folgendermaßen. 12 g amidotriazolcarbonsaures Na werden in 200 ccm W. + 45 ccm konz. HCl gelöst und bei -3 bis -4° mit einer Lsg. von 12 g NaNO<sub>2</sub> versetzt. Die trockne S. zers. sich beim Reiben unter heftigem Knall. — *Diazotriazolcarbonsäure-äthylester*, C<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (Konstitution analog II.). Aus 1,5 g Aminotriazolcarbonsäure-ester in verd. HCl und 0,7 g NaNO<sub>2</sub>. Etwas explosiver als die S. Für das schon früher (l. c.) beschriebene *Chlortriazol* ist nachzutragen, daß bei ihm weder durch naszierenden Wasserstoff, noch durch HNO<sub>3</sub> Cl-Abspaltung eintritt (vgl. unten). — *Bromtriazol*, C<sub>2</sub>N<sub>3</sub>H<sub>2</sub>Br (IV.). 6 g Diazosäure werden mit wenig W. angerührt und mit 20 ccm rauchender HBr übergossen. Säulen aus Bzl. oder W., F. 188—189°, ll. in W., l. in Bzl. u. Ä. Liefert mit Natriumamalgam Triazol. Gibt mit AgNO<sub>3</sub>



einen weißen, mit Kupferacetat einen hellblauen Nd. Die Diazotriazolcarbonsäure setzt aus Jodkaliumlsg. Jod in Freiheit und liefert Triazol u. *Jodtriazol*, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>3</sub>J. Weiße Nadeln aus W. oder Essigester, F. 208° unter Jodabscheidung, ll. in A. u. W., zwl. in Essigester, swl. in Ä., Bzl., Chlf. Gibt mit AgNO<sub>3</sub> einen weißen, mit Kupferacetat einen hellblauen Nd. Mit Natriumamalgam entsteht Triazol. — *Oxytriazolcarbonsäure*, deren B. schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 2444; C. 98. II. 1050) beschrieben worden ist, entsteht auch aus der Diazosäure mit Eg. Zuerst entsteht die orangefarbene, wasserfreie S., deren Nadeln allmählich in die Kristalle der wasserhaltigen Säure übergehen. Reduziert man Diazotriazolcarbonsäure in einer Kältemischung mit Zinnchlorür und HCl, so entsteht *Triazyldiazin* (V.). Das Chlorhydrat C<sub>2</sub>N<sub>3</sub>H<sub>2</sub>Cl bildet weiße Nadeln vom F. 224°; sll. in W. Wird aus der



Lsg. durch absol. A. gefällt, wl. in verd. A., Essigester, Bzl. und Chlf. — Pikrat,  $C_8H_8N_6O_7$ . Hellgelbe, glänzende Nadeln aus W., F. 165°. — *Benzaltriazylhydraton*,  $C_9H_8N_6$ . Nadeln aus sehr verd. A., F. 225,5—226°, ll. in A., swl. in W., zwl. in Bzl. u. Ä. — *Salicyltriazylhydraton*,  $C_9H_8N_6O$ . F. 259°, ziemlich leicht zersetzlich, ll. in W., wl. in A. — *Acetophenontriazylhydraton*,  $C_{10}H_8N_6H_{11}$ . Kleine Tafeln aus sehr verd. A., F. 276°. — *Acetontriazylhydraton*, F. 216°. — *Triazylazimid* (III.),  $C_2H_2N_6$ . Aus dem salzsauren Hydrazin in verd. HCl mit  $NaNO_2$  in einer Kältemischung. Kristalle aus Bzl., F. 121—122°, ll. in A. und W., zwl. in Chlf. u. Bzl.  $AgNO_3$  gibt ein explosives Silbersalz.

*Oxynitrotriazol* (VI.),  $C_2N_4H_2O_3$ , entsteht, wenn man Oxytriazol mit rauchender  $HNO_3$  übergießt. Kristalle aus Essigester. Zers. sich bei ca. 250°, ohne zu schm., ll. in A., W. und Eg., swl. in Ä., Chlf., Bzl. — Ag-Salz,  $C_2N_4HO_3Ag$ , hellgelber, krist. Nd., lichtbeständig. Verpufft beim Erhitzen. — *Aminoocytriazol* (VII.). Aus 2,6 g Oxynitrotriazol durch Reduktion mit 6 g Sn u. 120 ccm konz. HCl. — Chlorhydrat,  $C_2N_4H_5OCl$ . Kristalle vom F. 196°, ll. in W. u. A., wl. in Chlf. u. Bzl. — Silbersalz. Rot. Zers. sich beim Erwärmen unter Silberspiegelbildung. — Pikrat,  $C_8N_7H_7O_8$ . Hellgelbe Nadeln aus W., F. 204°, ll. in W. u. A., swl. in Bzl. (LIEBIGS Ann. 343. 1—27. 4/11. [28/9.] 1905. Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

**Ernst Schmidt, Über das Skopolamin und Skopolin.** Nachdem durch die Arbeiten WILLSTATTERS über das Tropin die von EYKMAN aufgestellte Skopolinformel sehr zweifelhaft geworden war, versuchte Vf. zunächst, und zwar ohne Erfolg, die Ggw. einer CO-Gruppe im Skopolin nachzuweisen. Es gelang weder, das Skopolin mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Semicarbazid oder Aminoguanidin in Rk. zu bringen, noch eine event. vorhandene CO-Gruppe zur CHO-Gruppe zu reduzieren, noch durch Einw. von Benzaldehyd ein Dibenzalscopolin zu erhalten. Bei der Verarbeitung dieser Reaktionsprodd. erhielt Vf. bisweilen Skopolingold- und -platin-doppelsalze, die in Aussehen und Zus. von den gewöhnlichen Gold- und Platindoppelsalzen abwichen.  $C_8H_{13}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$ , glänzende, blättrige Kristalle, bezw. beim langsamen Verdunsten der Lsg. grofse, rhombische Tafeln, F. 225—226°. ( $C_8H_{13}O_2N \cdot HCl$ )<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, rotgelbe, wasserfreie Prismen, F. 228°.

Bei der erschöpfenden Methylierung des Skopolins stiefs Vf. auf ein von LUBOLD seinerzeit (Arch. der Pharm. 236. 11; C. 98. I. 1194) nicht beobachtetes *Methylskopolin*, welches beim langsamen Verdunsten der äth. Lsg. des dickflüssigen Methylskopolins in farblosen Nadeln vom F. 69—70° auskristallisierte;  $C_9H_{15}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , glänzende, federbartartige Kristalle, F. 154°.

Wird *Skopoligenin*, gemengt mit der 15—20-fachen Menge Zinkstaub, in einer H-Atmosphäre der trockenen Dest. unterworfen, so treten anscheinend die gleichen Zersetzungsprodd., brennbare, Bromwasser entfärbende KW-stoffe u. Pyridin, auf, wie beim Tropigenin.

Wird eine Lsg. von Skopolin in Chlf. mit einer ebensolchen Lsg. von Brom versetzt, so resultiert Skopolinhydrobromid. Wird zerriebenes Skopolin unter einer Glasglocke der Einw. von überschüssigem Bromdampf ausgesetzt, so entsteht in der Hauptsache ein Gemisch von Skopolin- u. Skopoligeninhydrobromid. Durch 6-stdg. Erhitzen von 2 g Skopolin mit 5 ccm W. u. 2 ccm Brom im Rohr im Wasserbade wird Skopoligeninhydrobromid, Skopolinhydrobromid und anscheinend ein Bromsubstitutionsprod. des Skopolins, farblose Kristalle aus A., F. 110—113°, erhalten. — Wird Skopolin mit der vierfachen Menge HJ, D. 1,9, und etwas rotem P 3—4 Stunden auf ca. 150° erhitzt, so bildet sich neben Skopolinhydrojodid das Hydrojodid des *Hydrojodskopolins*,  $C_8H_{14}O_2NJ \cdot HJ$ , farblose, zwl. Kristalle aus W., F. 196°. Wurde jedoch die Einw. der HJ bei 190—200° vorgenommen, so entstand neben einem petroleumartig riechenden KW-stoff u. Methylamin *Hydroskopolidin*,  $C_8H_{15}N$ ,

eine flüchtige, stark narkotisch riechende Base, die mit dem Hydrotropidin eine gewisse Ähnlichkeit hat, mit demselben aber nicht identisch zu sein scheint.  $(C_8H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ , rotgelbe, durchsichtige Prismen.  $C_8H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , gelbe, federbartartige Kristalle, F. 204—206°, zwl. in k. W. — Wird Skopolin mit der vierfachen Menge bei 0° gesättigter HBr 6 Stdn. auf 130° erhitzt, so entsteht das analoge Hydrobromid des *Hydroskopolinbromids*,  $C_8H_{14}O_2NBr \cdot HBr$ , farblose, säulen- oder tafelförmige Kristalle aus verd. A., F. 202° unter Zers., zwl. in W. und A. Durch 2-stdg. Kochen dieses Hydrobromids mit Essigsäureanhydrid wurde ein Diacetylderivat erhalten;  $C_8H_{13}O_2N(C_2H_3O)_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , goldgelbe, tafelförmige, durchsichtige Kristalle aus A., F. 187°. Durch die Einw. des HBr ist also in dem Mol. des Skopolins eine zweite Hydroxylgruppe gebildet worden. Durch Reduktion des Hydroskopolinbromids mittels Zn u. verd.  $H_2SO_4$  entsteht *Hydroskopolin*;  $C_8H_{15}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , lange, häufig zu Büscheln vereinigte Nadeln, F. 200—201°, sl. in W. Acetylderivat,  $C_8H_{13}O_2N(C_2H_3O)_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , gelbe, durchscheinende Warzen oder Blättchen aus verd. A., F. 184—185°. Benzoylderivat,  $C_8H_{13}O_2N(C_7H_5O)_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , gelbe, durchsichtige, warzenförmige Gebilde aus A., F. 200—201°.

Durch 5-stdg. Erhitzen des Hydrobromids des Hydroskopolinbromids mit der 10-fachen Menge 5%ig. HCl auf 190° wird Skopolin unter Abspaltung von HBr regeneriert. Durch Einw. von  $PBr_3$  auf das genannte Hydrobromid u. Reduktion des entstandenen Tribromids durch Zn und verd.  $H_2SO_4$  erhielt Vf. in geringer Menge eine anscheinend mit dem oben beschriebenen Hydroskopolidin,  $C_8H_{15}N$ , identische Verb. — In Berührung mit der 10-fachen Menge 30%ig.  $H_2O_2$  geht das Skopolin im Laufe einiger Tage in ein wenig beständiges *Oxyd*,  $C_8H_{13}O_3N$ , über; farblose, kompakte, zum Teil tafelförmige Kristalle, F. 122° unter Gasentw., ll. in W., schwerer in Ä., macht aus KJ-Lsg. Jod frei, oxydiert  $SO_2$  momentan zu  $H_2SO_4$ .  $C_8H_{13}O_3N \cdot HCl$ , Nadeln, die sich bei 120° rot färben, bei 132—135° unter Aufschäumen schm. — Bei der Oxydation mittels  $CrO_3$  in schwefelsaurer Lsg. auf dem Wasserbade liefert das Skopolin neben  $CO_2$  und Methylamin Skopoligenin und *Pyridinmethylchlorid*,  $C_5H_5N \cdot CH_2Cl \cdot AuCl_3$ , nadelförmige, schwach glänzende Kristalle, F. 250—251°, kaum l. in k. W.  $(C_5H_5N \cdot CH_2Cl)_2PtCl_4$ , tafelförmige Kristalle, F. 210—212°. (Arch. der Pharm. 243. 559—83. 6/11. u. 28/11. 1905. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

H. Stuedel, *Zur Kenntnis der Thymusnucleinsäuren*. III. Mitteilung. In früheren Verss. (Ztschr. f. physiol. Ch. 42. 165 und 43. 402; C. 1904. II. 662 und 1905. I. 554) hat Vf. gefunden, daß bei der Hydrolyse der Nucleinsäuren reichlich Pyrimidinbasen entstehen. Bei deren nahen Beziehungen zu den Purinkörpern ist mehrfach die Ansicht ausgesprochen, daß die Pyrimidine sekundär bei der Spaltung aus den Purinen hervorgingen. Solch eine Entstehung hat sich aber direkt nie nachweisen lassen. Vf. hat nun  $\alpha$ -Thymusnucleinsäure so energisch mit  $H_2SO_4$  gespalten, daß alle Purinkörper zerstört wurden, aber dabei keine Vermehrung der Pyrimidinfraktion konstatieren können.

Vf. macht noch darauf aufmerksam, daß die bisher von SCHEDEBERG angegebene Formel der Thymusnucleinsäure,  $C_{40}H_{58}N_{14}O_{28}P_4$ , insofern den Tatsachen Gewalt antut, als die Unterbringung der bekannten Spaltungsprodd. in derselben unmöglich ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 332—36. 20/11. [2/10.] 1905. Heidelberg. Physiolog. Inst.)

NEUBERG.

## Physiologische Chemie.

Berthelot, *Untersuchungen über die in den Geweben lebender Pflanzen enthaltenen unlöslichen Alkaliverbindungen*. I. Versuche über Gramineen. Aua-



lysen verschiedener Arten von *Festuca* ergaben 72,2% in W. unl. und 27,8% l. Teile. Auf 100 Teile organische Substanz kamen 23,3 Asche (5,95  $K_2O$ , 2,56  $CaO$ , 5,38  $SiO_2$ , 0,76 Tonerde, Phosphor u. ähnl., 8,65 Kohlensäure u. verschiedene Verbb.) bei dem l. Bestandteil; bei dem unl. Teil 4,21 Asche (0,13  $K_2O$ , 0,62  $CaO$ , 2,31  $SiO_2$ , 0,41 Tonerde, Phosphor etc., 0,74 Kohlensäure u. verschiedene Verbb.). Die Zus. der organischen Substanz war sowohl bei dem l. wie beim unl. Teil übereinstimmend und entsprach nahezu der Formel  $C_{24}(H_2O)_{15}H_7N$ . — Wurde der unl. Teil 1. mit einer verd. Lsg. von K-Acetat, 2. mit einer von Ca-Acetat teils in der Kälte, teils in der Wärme behandelt, so konnte im 1. Falle bedeutende Zunahme des unl.  $K_2O$  (etwa um die Hälfte des schon vorhandenen) u. des l.  $CaO$  (etwa um  $\frac{1}{3}$  des  $CaO$  im unl. Teil) konstatiert werden; im 2. Fall verlor die organische Substanz fast  $\frac{3}{4}$  ihres  $K_2O$ , während sie eine ungefähr äquivalente Menge  $CaO$  fixierte.

II. Versuche über Holzkohle. Auf 100 g der sorgfältig ausgelaugten Substanz kamen 1,61 g Asche (0,083 g  $SiO_2$ , 0,679 g  $CaO$ , 0,156 g  $K_2O$ , 0,792 g Fe, Tonerde etc.). Nach Behandlung von 10 g bei 110° getrockneter Holzkohle mit verd. HCl in der Kälte wie in der Wärme blieb ein unl. Rückstand (9,86, bezw. 9,82 g) mit 1,6 g Asche; diese enthielt 0,085 g  $SiO_2$ , 0,0276 g  $K_2O$ , 0,2 g  $CaO$  bei Maceration in der Kälte, 0,084 g  $SiO_2$ , 0,018 g  $K_2O$ , 0,004 g  $CaO$  bei Behandlung in der Wärme. Die Beobachtungen zeigen die Anwesenheit von unl. K-Verbb. von Säuren, wie sie in den Huminsubstanzen u. lebenden Pflanzen enthalten sind, die sogar der Einw. der starken Mineralsäuren widerstehen. — Wurde mit verd. HCl und mit W. gründlich gewaschene und getrocknete Holzkohle mit K-Acetat und Ca-Acetat teils in der Kälte, teils in der Wärme behandelt und der unl. Teil analysiert, so konnte nach Einw. von K-Acetat eine Vermehrung des unl.  $K_2O$  (in der Kälte um die Hälfte, bei Maceration in der Wärme weniger, aber doch nachweisbar) konstatiert werden, neben einer Zunahme des l.  $CaO$ . Mit Ca-Acetat hingegen wird ein Teil des  $K_2O$  l., des  $CaO$  unl.

Die Resultate, die den allgemeinen Gesetzen des chemischen Gleichgewichtes entsprechen, stimmen auch mit den bei abgestorbenen Blättern und frischem Heu gefundenen überein (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 433; C. 1905. II. 1282). (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 793—802. 20/11.\* 1905.) RONA.

Paul Requier, *Über die Gegenwart von Saccharose in der Scammoniaurzel*. In den Waschwässern des aus 1 kg trockner Scammoniaurzel dargestellten Scammonins (J. Pharm. Chim. [6] 20. 148; C. 1904. II. 1226) konnte Vf. 5 g Saccharose isolieren und die Ggw. von 33,60 g dieses Zuckers nachweisen. (J. Pharm. Chim. [6] 22. 435—38. 16/11. 1905.) DÜSTERBEHN.

Paul Requier, *Über die Gegenwart von Saccharose in der frischen Scammoniaurzel*. (Vgl. vorsteh. Ref.) In 100 g frischer Wurzel fand Vf. 0,745 g reduzierende Zucker, ausgedrückt als Glucose, und 1,872 g Saccharose. Da die frische Wurzel bei 105° 72,45% W. verlor, so entsprechen die beiden Werte, auf getrocknete Wurzel berechnet, 2,707% Glucose und 6,802% Saccharose. Die frische Wurzel enthält also bedeutend mehr Saccharose als die trockne. Da der wss. Auszug der frischen Wurzel eine grössere Ablenkung nach rechts zeigte, als dem Glucose- und Saccharosegehalt entsprach, eine Tatsache, die bei der trocknen Wurzel gewöhnlich nicht beobachtet worden ist, so dürfte die frische Wurzel andere Polysaccharide enthalten, auf welche 1%<sub>00</sub>ig.  $H_2SO_4$  nicht invertierend wirkt. (J. Pharm. Chim. [6] 22. 492—94. 1/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

G. Baudran, *Chemische Oxydasen, die in Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd wirksam sind*. Im Gegensatz zu den früher mitgeteilten Körpern (C. r. d. l'Acad.



des sciences 141. 330; C. 1905. II. 774) wirken die in dieser Arbeit erwähnten Verbb. nur in Ggw. von  $H_2O_2$  auf das Guajakol; sie verhalten sich wie die Anaeroxydasen. Wirksam sind gefunden worden die Chlorate, Bromate, Jodate, die Alkalisalze der Hypochlorite, -bromite, -jodite (0,5 g Salz auf 30 ccm 1%ig. wss. Guajakollsg. und 10 ccm durch  $CaCO_3$  neutralisiertes  $H_2O_2$ ). Die Lsg. nimmt eine grünlichgelbe Farbe an mit reichlichem Nd. — Nach Zufügen von einem Tropfen Salz- oder Schwefelsäure ist die Farbennuance rot, der Nd. wird granat. — Die Alkaliphosphate u. -sulfate verhalten sich ebenso. — Die Salze der aromatischen Säuren oder Fettsäuren reagieren ebenfalls in Ggw. von  $H_2O_2$ . Für diese Verbb., wie für die Chloride, Jodide, Bromide hat Vf. beobachtet, daß ein wenig W., das  $HgJ_2$  enthielt, die Umwandlung des Guajakols beschleunigte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 891—92. [27/11.\*] 1905.)

RONA.

J. Reynolds Green und Henry Jackson, *Weitere Beobachtungen über die Keimung der Ricinussamen (Ricinus communis)*. Der größte Teil des in den Endospermzellen aufgespeicherten Reservematerials der Ricinussamen besteht aus dem Ricinusöl, dessen Menge von 50—80% schwankt. Auch Proteine finden sich, unter anderen ein in 10% Kochsalzlg. lösliches Phytoglobulin. Ferner enthält das Endosperm das sogenannte Globoid, das aus einem Doppelposphat von Calcium und Magnesium besteht und offenbar noch organische Phosphorverbb. einschließt. In den Samen finden sich drei bei der Keimung der Samen tätige Enzyme, eine Protease, eine Lipase und ein Labferment. Die Eiweißkörper werden durch ersteres in Peptone und diese in Asparagin übergeführt, das Ricinusöl durch die Lipase in Fettsäuren und Glycerin gespalten. Schließlich finden sich in den Samen neben den genannten Prodd. noch Lecithin, Invert- und Rohrzucker. Von diesen Prodd. nimmt der wachsende Embryo auf, was er braucht. Der Lecithingehalt der Samen kann ganz bedeutend ansteigen. Die Rk. des Saftes ist sauer, und zwar bedingt durch Spuren von Phosphorsäure u. unbekannte organische Säuren. (Proc. Royal Soc. London 77. Serie B. 69—85. 30/11. [18/5.\*] 1905.)

ABDERHALDEN.

O. Treboux, *Die Keimung der Moossporen in ihrer Beziehung zum Lichte*. Die Frage, ob die Moossporen im Dunkeln keimen, wurde bisher teils verneint, teils die Möglichkeit der Keimung im Dunkeln an die Ggw. von Traubenzucker in der Nährlsg. geknüpft. Verss. des Vfs., die er mit 24 Moosarten unter aseptischen Kautelen anstellte, ergaben, daß die Keimung der Moossporen bei Lichtabschlufs nicht nur in Ggw. von Traubenzucker, sondern auch ohne solchen vor sich geht. — Bei fast allen Arten übte das hell diffuse Licht einen beschleunigenden Einflufs auf den Beginn der Keimung und die Entw. der ersten Keimungsstadien aus. Besonders ausgeprägt war der Unterschied zwischen Licht- u. Dunkelkultur bei den zuckerfreien, geringer, zuweilen kaum vorhanden, bei den zuckerhaltigen Lsgg. Einen merklichen Vorsprung zeigten zuckerhaltige Nährlsgg. gegenüber den anorganischen, schon in 0,02%iger Lsg., wahrscheinlich auch bei noch schwächerer Konzentration. Die anorganischen zuckerfreien Nährlsgg. wirken günstiger als dest. W., dest. W. häufig günstiger als Leitungsw. (vermutlich hemmt der hohe  $CaCO_3$ -Gehalt des Leitungswassers). Die verschiedene Rk. der Lsg. beeinflusst die Keimung nur ausnahmsweise. Das schwach saure Substrat wurde von Sphagnum u. Dicranella cerviculata bevorzugt, was wohl mit der Rk. ihres Standortes, der Moore, zusammenhängt. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 23. 397—401. 22/11. [17/10.] 1905. Char-kow. Botan. Inst.)

RONA.

F. W. T. Hunger, *Neue Theorie zur Ätiologie der Mosaikkrankheit des Tabaks*. Entgegen den bisherigen Annahmen, daß die Mosaikkrankheit des Tabaks durch



Mikroorganismen oder durch oxydierende Enzyme hervorgerufen wird, sieht Vf. sie als eine Stoffwechselerkrankung an, die autonom hervortreten kann und zugleich künstlich übertragbar ist. Vf. betrachtet den Virus der Mosaikkrankheit als ein Toxin, das beim Stoffwechsel in den Zellen stets ausgeschieden wird, in normalen Fällen wirkungslos ist, bei zu stark gesteigertem Stoffwechsel angehäuft wird und die mosaikartige Buntblättrigkeit hervorruft. Aus der Diffundierbarkeit des Krankheitsagens durch Pergamentpapier schließt Vf. auf seine Übertragbarkeit von Zelle zu Zelle. Vf. schreibt ihm außerdem eine „physiologisch-autokatalytische Wrkg.“ zu, d. h. das primär durch äußere Reize produzierte Phytotoxin wäre fähig, beim Eindringen in normale Zellen eine physiologische Kontaktwrkg. auszuüben mit dem Erfolg, daß sich dort sekundär dasselbe Toxin bildet. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **23**. 415—18. 22/11. [26/10.] 1905. Utrecht [Holland]. Botan. Inst. der Univ.)  
 RONA.

Hugo Fischer, *Zur Verteilungsfrage*. Entgegnung auf die Einwände von A. NATHANSON (Ber. Dtsch. botan. Ges. **22**. 556; C. 1905. I. 618) gegen die Mitteilung des Vfs. über die Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln als physiologisches Prinzip (Ber. Dtsch. botan. Ges. **22**. 484; C. 1905. I. 266). (Ber. Dtsch. botan. Ges. **23**. 361—64. 22/11. [23/9.] 1905.)  
 RONA.

Jules Lefèvre, *Über das Anwachsen des Trockengewichts der grünen Pflanzen, die bei Licht, in Abwesenheit von Kohlensäure, in einem künstlichen, Amide enthaltenden Nährboden gezogen werden*. Beweise, daß das in früheren Verss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 211 u. 664; C. 1905. II. 558 u. 1608) festgestellte Wachsen grüner Pflanzen bei Licht in Abwesenheit von CO<sub>2</sub> auf Amide enthaltendem Nährboden eine wirkliche Synthese ist, liefern Bestst. des Trockengewichtes derselben vor und nach ihrer Entw. unter der Glocke. Das Trockengewicht hatte sich nach 10—14-tägigem Verweilen auf amidiertem Boden verdreifacht, während auf nicht amidiertem Boden keine Gewichtszunahme zu konstatieren war. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 834—36. [20/11.\* 1905].)  
 RONA.

Max Koernicke, *Über die Wirkung von Röntgen- und Radiumstrahlen auf pflanzliche Gewebe und Zellen*. Vf. berichtet im Anschluß an frühere Unterss. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **22**. 148; C. 1904. I. 1280; Ber. Dtsch. botan. Ges. **23**. 324; C. 1905. II. 1271) über die Wrkg. der Röntgen- u. Radiumstrahlen auf die Wurzeln von *Vicia Faba*, *Pisum sativum* u. die Blütenknospen von *Lilium Martagon*. Aus den gewonnenen Resultaten sei hervorgehoben, daß je nach dem Grade der Bestrahlung und Entw. des Versuchsobjekts verschieden starke schädigende Wrkg. der Radiumstrahlen auf die sogen. chromatischen Bestandteile des Kernes der Zellen der bestrahlten Objekte zu konstatieren war. Die Kerne der vegetativen Zellen waren viel widerstandsfähiger als die Pollenmutterzellen; eine Schädigung des Cytoplasmas war in keinem Fall erkennbar. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **23**. 404—15. 22/11. [21/10.] 1905. Bonn. Botan. Inst.)  
 RONA.

J. Aug. Hammar, *Ist die Thymusdrüse beim Frosch ein lebenswichtiges Organ? Einige experimentelle Untersuchungen*. Nach ausgedehnten Untersuchungen kommt Vf. zu dem Resultate, daß die Thymus beim Frosche ebensowenig wie bei den Säugern ein lebenswichtiges Organ ist. (PFLÜGERS Arch. **110**. 337—49. 4/12. 1905.)  
 ABDERHALDEN.

Gustave Loisel, *Giftigkeit der Samenflüssigkeit und allgemeine Betrachtungen über die Giftigkeit der Produkte der Genitälindrüsen*. Die Prodd. der Testikel sind, wie bereits für die Ovarienprodd. nachgewiesen wurde (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 730; C. 1905. II. 1808), giftig. Injektion von Sperma des Hundes wirkt auf  
 X. 1.

Hasen tödlich; Samenfl. der Schildkröte, frei von Spermatozoen, wirkte ebenfalls giftig. Die auf eine Reihe der verschiedensten Tierarten ausgedehnten Unterss. weisen darauf hin, daß die Sekrete der Genitalorgane allgemein giftig sind. Die durch Eier herbeigeführten Vergiftungserscheinungen müssen zum größten Teil auf Ggw. von Toxalbuminen, in geringem Maße von Neurin, und bei Froscheiern auf Ggw. von Alkaloiden zurückgeführt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 910—12. [27/11.\* 1905.]) RONA.

N. C. Paulesco, *Die Milz und die Gallensekretion*. Vergleichende Verss. über die Zus. der Galle bei Hunden vor u. nach Entfernung der Milz zeigten, daß die Milz gar keinen bemerkbaren Einfluß auf die Zus. der Galle ausübt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 846—47. [20/11.\* 1905.]) RONA.

C. Delezenne, *Über die Rolle der Salze bei der Aktivierung des Pankreassaftes. Spezifität des Calciums* (vergl. S. 64). Die zur Aktivierung des Pankreassaftes nötigen kleinsten Dosen von  $\text{CaCl}_2$  sind scheinbar sehr bedeutend, etwa 6—9‰ entsprechend, doch wird die Hauptmenge davon zur Umsetzung der im Saft vorhandenen Alkalicarbonate und Phosphate verwendet, und nur der Überschuss des löslichen Ca-Salzes ist bei der Aktivierung beteiligt. Die direkt wirksame Menge von  $\text{CaCl}_2$  ist oft weniger als 1‰. — Bei stärkeren Konzentrationen verlangsamt sich die Verdauung, um bei 10—20‰ ganz aufzuhören; die Verhältnisse liegen hier also ähnlich wie bei der Rolle der Calciumsalze bei der Koagulation des Blutes. — Wurde  $\text{CaCl}_2$  durch  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  ersetzt, so konnte nach 12—14 Stdn. gar keine, nach viel längerer Zeit manchmal eine späte und unvollständige Verdauung konstatiert werden, die aber zu unregelmäßig auftritt, um sie mit Sicherheit auf die Wirkung dieser Salze zurückführen zu können. Den Ca-Salzen muß daher eine spezifisch aktivierende Wirkung auf den Pankreassaft, wie auf die Gerinnung des Blutes, zugeschrieben werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 914—16. [27/11.\* 1905.]) RONA.

W. Sawjalow, *Zur Frage nach der Identität von Pepsin und Chymosin*. Gegen PAWLOWS Behauptung der Identität von Lab und Pepsin hat HAMMARSTEN eingewendet, daß die Gesetze für die Wirkungsweise der beiden Fermente verschieden sind; denn beim Pepsin ist die Intensität der Wrkg. der Quadratwurzel, beim Chymosin der ersten Potenz der Fermentkonzentration proportional. Vf. zeigt nun mit der Methode von GRÜTZNER, daß auch für Pepsin bei kurzen Zeitintervallen die Intensität der Verdauung der ersten Potenz der Fermentkonzentration proportional ist. Die angeführte andersartige Behauptung gilt nur für den Fall der Prüfung mit METTSchen Röhren und kommt hier durch die Zweiphasigkeit des Systems zu Stande, indem durch eine Teilung des Pepsins zwischen Wasser und Eiweißgel anomale Verhältnisse geschaffen werden.

Auch ein anderer Einwand gegen die Identität der beiden Enzyme, die Behauptung, daß Lab im Gegensatz zu Pepsin bei neutraler Rk. wirken könne, ist hinfällig; denn die Milch enthält Monokaliumphosphat, das durch Dissociation —  $\text{HPO}_4$ -Ionen liefert; diese genügen aber auch, die Pepsinwrkg. zu ermöglichen.

Vf. pflichtet PAWLOWS Ansicht, daß die Labwrkg. eine Umkehrung der Pepsinwrkg. sei, nicht bei; er hält die Labung für die erste Phase der Hydrolyse und tatsächlich besitzt ja das Molkeeiweiß Albumincharakter. Demnach ist die Labung identisch mit der Pepsinwirkung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 307—31. 20/11. [29/9.] 1905.) NEUBERG.

Fritz Sachs, *Über die Nuklease*. Durch Verss. mit  $\alpha$ -Thymusnuklein-



säure stellt Vf. fest (conf. NAKAYAMA, Ztschr. f. physiol. Ch. 41. 348; C. 1904. I. 1532), daß Trypsin ohne Wrkg. ist; wenn käufliche Trypsinpräparate gelegentlich spalten, so ist dieses auf einen Gehalt derselben an *Nuklease* zurückzuführen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß im Pankreassaft die Nuklease durch das sich bildende Trypsin zerstört wird; damit im Einklange steht, daß hier neben dem an sich nicht proteolytisch wirkenden Nukleaseenzym bald auch ein eiweißspaltendes nachweisbar ist. Die Nuklease wird durch alkalische Rk. deutlich geschwächt, sie wirkt am besten bei schwach saurer Rk., wie sie auch im frischen Pankreasextrakt herrscht.

Ein Trockenpräparat von Nuklease erhält man, wenn man Pankreaspreßsaft mit Ammoniumsulfat sättigt und den Nd. mit A.-Ä. trocknet. — Das Enzym findet sich in der Kalbsbathmus, im Hundepankreas (auch bei neugeborenen Tieren), wahrscheinlich in der Kalbsniere, aber nicht im Muskel und Blut vom Rinde. Die Wrkg. des Enzyms beruht in der Abspaltung von Nukleäbasen aus Nukleänsäuren und kommt bemerkenswerter Weise auch mit erhitzter Fermentlsg. zu Stande, so daß die Nuklease zu den thermostabilen Enzymen zu gehören scheint. (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 337—53. 20/11. [11/10.] 1905. Heidelberg. Physiol. Inst.) NEUBERG.

Antoine Pizon, *Untersuchungen über eine angenommene Ovulase in den Spermatozoen.* J.-B. PIÉRI führte die Segmentation des Eies auf die Wrkg. eines l. Fermentes, der Ovulase, zurück (Arch. de Zoologie exp. 7. 1399). Genaue Unterss. des Vfs. konnten jedoch die Angaben von PIÉRI nicht bestätigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 908—10. [27/11.\* 1905.]) RONA.

G. Malfitano, *Über den Einfluß der Salze, die innig mit den Eiweißkörpern und den diastatischen Stoffen verbunden sind, bei der Proteolyse.* I. Milzbrandprotease (C. r. d. l'Acad. des sciences 131. 295; C. 1900. II. 642), die Gelatine sehr rasch verflüssigte, war auf einen Würfel von gekochtem Hühnereißweiß kaum wirksam. Erhitzte man jedoch diesen Würfel während 30 Minuten auf 100—110° in einer physiologischen NaCl Lsg., so wurde sie von demselben Proteasenpräparat langsam aufgelöst, während das Kochen des Eiweißwürfels in einer der physiologischen NaCl-Lsg. äquimolekularen CaCl<sub>2</sub>-Lsg. diesen nicht nur gegen die Protease, sondern auch gegen einen sehr aktiven, Kinase enthaltenden Pankreassaft resistent machte. Im ersten Fall verliert, im zweiten absorbiert der Eiweißwürfel Calcium. — Koaguliertes Serumalbumin wird leichter von der Protease verdaut als Ovalbumin. Ersteres enthält mehr l. Salze als letzteres, was den Unterschied in der Wirksamkeit der Protease nach Vf. bedingt. — II. Die Art, wie Milzbrandprotease sich gegen verschiedene Eiweißkörper verhält, entspricht der einer Mischung von Kinase mit sehr wenig Pankreassaft. — Einfluß des NaCl u. des CaCl<sub>2</sub> bei der Herst. der Protease auf ihre Wirksamkeit zeigt ebenfalls, wie die Beziehungen zwischen der organischen Materie und den Salzen die Proteolyse beeinflussen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 912—14. [27/11.\* 1905.]) RONA.

L. Hugouenq u. Albert Morel, *Untersuchungen über die Bildung des Hämoglobins beim Embryo.* Das Hämatogen, das Vf. als ein embryonales Hämoglobin betrachten, ist weder ein Nukleoalbumin, noch ein Nuklein u. liefert bei der Säurespaltung weder Purinsubstanzen noch Kohlehydrate. Es enthält 0,57% S, nicht wie die frühere Annahme (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 165; C. 1905. I. 1397) nur Spuren davon. — Durch länger dauernde Einw. von verd. HCl und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhält man 1. NH<sub>3</sub>, flüchtige, stickstoff- u. schwefelhaltige Verb., die die Hälfte des Gesamt-N enthalten, 2. Aminosäuren (30% des Gesamt-N entsprechend), und zwar 18% Mono- und 11% Diaminosäuren und eine eisenhaltige Huminsubstanz, die die

Hälfte des Fe und  $\frac{1}{4}$  des Stickstoffs des Hämatogens enthält; 3. ein unlösliches C, H, O, S, N, P, Fe u. vielleicht Mg u. Ca enthaltendes, amorphes, schwarzbraunes Pigment (7% des Hämatogens) von höherem Fe-Gehalt als das Hämatogen. — Man könnte das Hämatogen zu den Paranukleinen rechnen. — Während der Entw. wandelt es sich wahrscheinlich in Hämoglobin um, enthält jedoch außer Eiweiß und einem Fe-haltigen Pigment eine Reserve von S, P, Ca u. Mg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 848—49. [20/11.\* 1905.]) RONA.

Ladislaus v. Rhorer, *Zur Frage der Köppeschen Theorie der Salzsäureabsonderung*. Vf. nimmt Stellung zu der von KÖPPE vertretenen Ansicht, daß die HCl des Magensaftes aus dem NaCl der Nahrung infolge Undurchlässigkeit der Magenwand für Cl-Ionen stammt. (PFLÜGERS Arch. 110. 416—20. 6/12. 1905. Budapest. Chem. Inst. der Kgl. ungar. tierärztl. Hochschule.) ABDERHALDEN.

H. Guillemard und R. Moog, *Einfluss großer Höhen auf den Stoffwechsel*. Stoffwechselverss. in Chamonix und auf dem Mont Blanc — während eines Aufenthaltes von 5 Tagen in 4810 m und von 3 Tagen in 3050 m Höhe — ergaben zunächst bedeutend verminderte Urinausscheidung während der 2 ersten Tage auf dem Gipfel, darauffolgend abundante Ausscheidung und Rückkehr zur Norm nach dem 5. Tage. Für die anorganischen und organischen Bestandteile des Harns ließe sich ebenfalls eine anfängliche Retention konstatieren, verhältnismäßig stärker für die ersteren, was für eine Wasservermehrung in den Geweben spricht. Der Gesamt-N wie der Harnstoff werden anfangs auch zurückgehalten, entweder infolge mangelhafter Ausscheidung der N-haltigen Endprodd. des Stoffwechsels oder durch Fixierung des N in einer ausnutzbaren Form, was wohl mit der Neubildung von Hämoglobin zusammenhängt. Es ist jedoch bemerkenswert, daß der Harnstoff-N relativ schneller abnimmt als der Gesamt-N, so daß größere Mengen unvollständig oxydierter N-haltiger Substanzen ausgeschieden werden. Namentlich der N, der in Form von alkaloidähnlichen Substanzen eliminiert wird, erfährt beim Übergang in die Höhe eine rapide und bedeutende Steigerung. — Einige Symptome der Bergkrankheit sind wohl auf die vorübergehende Intoxikation infolge mangelnder Diurese zurückzuführen. Die Harnsäureausscheidung zeigt keine charakteristischen Veränderungen; in der Ebene wie in der Höhe schwankte die Menge um dasselbe Mittel. — Nach 4—8 Tagen erfolgt eine allmähliche Rückkehr der erwähnten Veränderungen zu den normalen Verhältnissen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 843 bis 846. [20/11.\* 1905.]) RONA.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

Hans Huber, *Weitere Versuche mit photodynamischen, sensibilisierenden Farbstoffen (Eosin, Erythrosin). Prüfung der Wirkung des Tageslichtes auf die Lebensfähigkeit und Virulenz von Bakterien, auf Toxine und Antitoxine und auf das Labferment*. (Vgl. E. METTLER, Arch. f. Hyg. 53; 79; C. 1905. II. 1037.) Die bakterizide Wrkg. des Tages-, bezw. Sonnenlichtes auf Bouillonkulturen oder Aufschwemmungen von Streptokokkus pyogenes und Diphtheriebacillen ist eine geringe. Die Wrkg. des Lichtes wird aber bedeutend erhöht, wenn den Fl. geringe Mengen (1‰) sensibilisierender Farbstoffe, Eosin oder Erythrosin, zugesetzt werden. Das Tageslicht wirkt nicht nur schädigend auf die Lebensfähigkeit, sondern auch auf die Virulenz von Bakterien; durch vorherigen Zusatz von Eosin oder Erythrosin zu den Bakterienaufschwemmungen war diese Schädigung eine bedeutendere. Die



keimtötende und virulenzschwächende Wrkg. des Lichtes gingen Hand in Hand; es wurde wiederholt beobachtet, daß exponierte, sensibilisierte Kulturen nicht mehr virulent waren, obschon sie noch entwicklungsfähige Mikroben enthielten. Ähnlich wie gegenüber virulenten Kulturen war die giftzerstörende Wrkg. des Tageslichtes gegenüber ungefärbtem Diphtherie- und Tetanustoxin eine beschränkte, während sensibilisierte Giftlsgg. in ziemlich kurzer Zeit ihre Giftigkeit für Versuchstiere einbüßten. Die sensibilisierenden Antitoxine von Diphtherie und Tetanus verloren am Lichte ebenfalls bald ihre spezifischen Eigenschaften.

Labferment büßte nach mehrstündiger Exposition am Tageslicht nur wenig von seiner milchgerinnenden Eigenschaft ein; wurde aber die Lablsg. mit Eosin und Erythrosin versetzt, so trat nach kurzer Belichtung eine deutliche Verlangsamung der Gerinnung ein. Durch Rubinglas filtriertes Tageslicht hatte die bakterizide und giftzerstörende Wrkg. auch bei mehrtägiger Exposition fast gänzlich verloren; die sensibilisierten Lsgg. wurden ebensowenig beeinflusst als die nicht gefärbten. Die geringen Unterschiede lassen sich auf eine auch während der Exposition im Dunkeln wahrzunehmenden chemischen Einw. des betreffenden Farbstoffs zurückführen. Das vom Vf. geprüfte „rote Licht“ hatte also weder eine bakterizide, noch eine giftzerstörende Wrkg. gezeigt.

Das durch verd. Eosin- bzw. Erythrosinlsgg. filtrierte Licht wirkte auf ungefärbte und auf sensibilisierte Fll. nicht intensiver als das Tageslicht; die Wrkg. des unveränderten Tageslichtes war vielmehr kräftiger als die Wrkg. des durch einen sensibilisierenden Farbstoff filtrierten. — Die schädigende Wrkg. des Lichtes war viel stärker bei Luftzutritt als unter Luftabschlus. Dies gilt auch für die mit photodynamischen Farbstoffen gefärbten Lsgg. Wurden sensibilisierte Aufschwemmungen von Bakterien oder Lsgg. von Labferment bei Luftabschlus am Lichte exponiert, so war die Schädigung derselben nicht stärker als in den ähnlich exponierten, nicht gefärbten Lsgg. (Arch. f. Hyg. 54. 52—88. Zürich. Bakt. Abt. d. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

H. v. Tappeiner, *Bemerkungen zur Abhandlung von E. Mettler über die bakterizide Wirkung des Lichtes auf gefärbte Nährböden*. Vf. stellt einige Angaben METTLERS (Arch. f. Hyg. 53. 79; C. 1905. II. 1037) richtig, die sich teils auf dessen Literaturzusammenstellung beziehen, teils auf Tatsachen, die durch die Unterss. des Vfs. u. seiner Mitarbeiter bereits Aufklärung gefunden haben. Es unterliegt keinem Zweifel, daß es bei dem gegenwärtigen Stande der Unters. nicht zulässig ist, von der Auffassung der photodynamischen Erscheinung als Sensibilisierung wie von einer erwiesenen Tatsache zu sprechen; Vf. glaubt es als gerechtfertigt, die an seinem Institute entdeckte Lichtwrkg. bis zur Klärung ihrer Beziehungen zu Fluoreszenz u. Sensibilisation mit dem nichts präjudizierenden Namen photodynamische Wrkg. zu belegen. Die Bemerkungen gelten nur für Bakterien. Für Enzyme dürfte die Frage nach Unterss. von JODLBAUER und Vf., die noch veröffentlicht werden sollen, entschieden sein. Es wird an einem Vers. mit Invertinlsg. gezeigt, daß das Ferment in H Atmosphäre durch Sonnenlicht nicht geschädigt wird, wohl aber ist die Schädigung bei Ggw. von O unverkennbar. Es werden also Enzyme durch Licht nur bei Ggw. von O merkbar geschädigt werden, also unter denselben Bedingungen, wie Anwesenheit von fluoreszierenden Stoffen. Die Wrkg. dieser Substanzen besteht daher in einer Steigerung dieser Schädigung und kann als Sensibilisierung im weiteren Sinne des Wortes bezeichnet werden. Die Steigerung ist allerdings eine sehr große, denn bei Zusatz von Eosin unter denselben Bedingungen (Ggw. von O, und durch Glas und W. filtriertes Sonnenlicht) war das Invertin nach  $\frac{1}{4}$  Stde. nicht bloß deutlich geschädigt, sondern fast völlig (zu  $\frac{2}{3}$ ) vernichtet. (Arch. f. Hyg. 54. 49—52.)

PROSKAUER.

Otto Huntemüller, *Vernichtung der Bakterien im Wasser durch Protozoen*. Diese auf Veranlassung von EMMERICH ausgeführte Arbeit sollte die Angabe desselben bestätigen, daß im W. befindliche *Typhusbacillen* durch Protozoen vernichtet werden (Z. f. Unters. Nahr.-Genusm. 8. 77; C. 1904. II. 721). Vf. stellte seine Verss. hauptsächlich mit Flagellaten an. Nicht allein Typhusbacillen, sondern auch andere Bakterien werden von den Flagellaten verzehrt, u. letztere vermehren sich dabei bedeutend im W. Die im W. verimpften Typhuskeime wurden durch die Protozoen entweder völlig vernichtet oder so dezimiert, daß sie nur noch schwer im W. nachzuweisen waren. Sogar Flagellatensporen sollen sich auf Zusatz von Typhusbacillen — der mkr. Beobachtung zufolge — sofort zu Flagellaten entwickelt haben. Vf. führt die Vernichtung der Typhuskeime im W. nicht auf das Überwuchern und die Konkurrenz der Wasserbakterien zurück, sondern hauptsächlich auf die Tätigkeit der Protozoen. Ob u. welchen Einfluss hierbei Licht u. Osmose ausüben, soll noch näher untersucht werden. (Arch. f. Hyg. 54. 89—100. Hoya a/Wes.)  
PROSKAUER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. C. Houston, *Infektion von Schalthieren und dem Wasser des Themse-Ästuariums*. (Schluß zu Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. 37. 33; C. 1905. II. 909.) Vf. beschreibt den Nachweis von *B. enteritidis sporog.* in Austern. Bei Tiefseeaustern aus Tiefseewasser, welches fern von jeder Verunreinigung durch Abwasser ist, fehlten *Bakt. coli* und *Bac. enteritidis sporog.* entweder ganz, oder es waren diese Mikroben sehr selten nachweisbar. Das W., sowie die Austern eines Flusses mit Ästualmündung, wie beim Helfordflusse, können die erwähnten Bakterien in größerer Menge enthalten. Von Vf. werden Normen für die zulässige Anzahl dieser Bakterien in den Austern angegeben.

Es wurden Austern englisch-holländischen, portugiesischen Ursprungs, Bluepoint- und Burnham-Austern untersucht. Alle enthielten *Bakt. coli* oder coliartige Mikroorganismen und den *Bac. enteritidis sporog.* Eine Auster kann von einem relativ reinen Orte stammen, aber im Augenblicke der Unters. können die wenigen anfänglich vorhandenen Mikroorganismen genaueter Art sich aus irgend einem Grunde vermehrt haben. Andererseits kann eine Auster von einer verunreinigten Bank stammen, aber zur Zeit der Unters. kann eine Verminderung der vorhandenen coliartigen Mikroben eingetreten sein. Schließlich kann die Auster unter gesundheitlich günstigen oder ungünstigen Verhältnissen gehalten worden sein; sie kann in reinem oder schmutzigem W., vermischt oder unvermischt mit Mehl oder anderen Stoffen, gelegen haben. Alle diese Gesichtspunkte sind bei der Bewertung der bakteriologischen Ergebnisse zu berücksichtigen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. 37. 134—41. [Referaten-Abtlg.] London. Kgl. Abwässerkommission.)  
PROSKAUER.

R. Hilgermann, *Wasserstoffsuperoxyd als Reinigungs- und Desinfektionsmittel im Friseurgewerbe*. Als geeignet erwies sich für die Zwecke des Friseurgewerbes eine 5%ige Lsg. von  $H_2O_2$ , in der die Bürsten 30 Minuten lang verbleiben; sodann werden sie mit einem ebenso behandelten Kamme ausgebürstet. (Arch. f. Hyg. 54. 40—48. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.)  
PROSKAUER.

H. Rühle, *Nahrungsmittelchemie*. Bericht über Fortschritte im 2. Halbjahr 1905. (Chem. Ztschr. 4. 511—17. 15/11. 1905. Stettin.)  
WOY.

F. Reiss, *Hat der Molkereibetrieb von der Unverträglichkeit des Chlorcalciums mit der Milch Akt genommen?* Wie schon mehrfach beobachtet und mitgeteilt



worden ist, übt  $\text{CaCl}_2$  auf Milch einen die Gerinnung stark beschleunigenden Einfluss aus, ohne daß diesem Umstande gebührende Beachtung im Molkereibetriebe geschenkt würde. Bei den Kühlvorrichtungen für Milch wird nun vielfach als Salzlsg.  $\text{CaCl}_2$  verwendet, u. es besteht die Gefahr, daß bei Undichtigkeiten  $\text{CaCl}_2$  in die Milch hineingelangt. Vf. empfiehlt daher die Ersetzung der  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. durch eine Kochsalzlsg. (Milch-Ztg. **34**. 575. 25/11. 1905. Berlin. Vortrag auf dem Internationalen Milchkongress Paris 1905.)  
Wox.

**J. Kaufmann**, *Untersuchungen über das scharfe Abrahmen der Milch bei verschiedenen Temperaturen*. Es ist eine bekannte Tatsache, daß k. Milch sich nicht so scharf abrahmen läßt, wie auf etwa  $40^\circ$  angewärmte Milch. Anfragen bei 43 dänischen Meiereien ergaben, daß die Anwärmungstemperatur von  $30-68^\circ$  schwankte, im Gesamtdurchschnitt  $43^\circ$  betrug. Besondere Verss. über die Wrkg. des Anwärmens haben ergeben, daß die Entrahmung mit steigender Temperatur immer vollkommener wird. Mit Rücksichtnahme auf die Käsebereitung wird bemerkt, daß man, weil sich auch aus pasteurisierter Milch Käse herstellen läßt, ohne Bedenken ein Vorwärmen bis zu  $60^\circ$  anwenden kann. (Milch-Ztg. **34**. 575—76. 25/11. 1905. Dänisches Versuchs-Lab.)  
Wox.

**P. Soltzien**, *Zur Frage der Verwertung alter Butter*. Vf. beschreibt die Herat. sogen. Prozessbutter, wie sie seit 1901 in Amerika üblich ist, u. erwähnt besonders das patentierte Verf. der „Französischen Gesellschaft zur Konservierung der Butter“. In wieweit solche und ähnliche Prodd. als reine Fabrikate zu gelten hätten oder besonders zu deklarieren wären, bedarf noch der Aufklärung u. Vereinbarung. (Berliner Markthallen-Ztg.; Seifensiederzeitung **32**. 940—41. 29/11. 1905.) ROTH-Breslau.

**P. Pollatschek**, *Über das Gelbfärben der Speisefette*. Im Anschluß an verschiedene gerichtliche Verhandlungen bespricht Vf. das Gelbfärben der Speisefette und vertritt die Ansicht, daß eine Gelbfärbung der Kokosbutter deklariert werden muß, damit eine Nahrungsmittelverfälschung nicht vorliegt. Butterähnliche Prodd. aus Kokosfett würden unter das Margarinegesetz fallen und müßten Sesamölzusatz und den roten Streifen erhalten. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **12**. 285—87. Dezember 1905.)  
ROTH-Breslau.

**W. P. H. Van den Driessen Mareeuw**, *Die Jodzahl von Maripavet*. In Übereinstimmung mit Werten, die er bereits im Jahre 1900 veröffentlicht hat, denen aber von LEWKOWITSCH (Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse II. 316 u. 317) Zahlen von BASSIÈRE vorgezogen worden sind, stellt Vf. als Jodzahl für Maripavet, ein aus Früchten von Palma Maripa ausgepressten und in Westindien als Butter benutztes Fett, 17,25 fest, als Jodzahl für die Fettsäuren 12,15. Der große Unterschied gegenüber der Jodzahl BASSIÈRES 9,49 erklärt sich wohl damit, daß BASSIÈRE entweder ein anderes Fett oder ein altes Muster untersucht hat. Zum Schlusse macht Vf. Prioritätsansprüche auf die Best. der D. von Maripavet geltend. (Pharmaceutisch Weckblad **42**. 948—51. 18/11. [18/10.] 1905. Utrecht. Pharmaceut. Chem. Lab der Reichs-Univ.)  
LEIMBACH.

**Friedrich Peters**, *Über den Verlust des Fischfleisches beim Dünsten*. Der Gewichtsverlust beim Dünsten weist beträchtliche Schwankungen auf, nicht bei den einzelnen Individuen, wohl aber bei derselben Art, wie z. B. der Vergleich bei zwei Verss. mit Karpfen bewies. Der Durchschnittswert für den Verlust betrug 30,18%. In Verlust geht hauptsächlich W.; von der Trockensubstanz gehen zu einem Teil in Ä. l. Stoffe verloren, und zwar nur bei fettarmen Fischen. Einen

Einfluss des Fettgehaltes auf die GröÙe der Gewichtsabnahme lieÙen die Verss. ebensowenig erkennen, wie die von FERRATI (Arch. f. Hyg. 19. 317). (Arch. f. Hyg. 54. 101—6. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Fr. Kutscher, *Über Liebigs Fleischextrakt*. (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 10. 528—37. 1/11. 1905. — C. 1905. II. 1549.) WOY.

Joseph Belser, *Studien über verdorbene Gemüsekonserven*. Vf. hat 34 verschiedene Gemüsekonserven, die verdorben waren, untersucht. Die Bombagen wurden durch Mikroorganismen verursacht, was sich in 27 Fällen direkt durch die Kulturen, in 7 Fällen durch die mkr. Unters. nachweisen lieÙ; in letzteren waren wahrscheinlich die Organismen abgestorben. Von den 34 verdorbenen Dosen waren 16 undicht; die Undichtigkeit befand sich in den meisten Fällen an der Übergangsstelle von seitlicher Lötnat und Falz. Es gelang, aus den Proben 20 verschiedene Bakterienarten zu züchten, wovon 12 identifiziert wurden. In 9, resp. 12 der 18 dicht befundenen bombierten Büchsen waren mehr oder weniger hitzebeständige Mikroben als Ursache der Bombage aufzufinden gewesen, die wohl die Sterilisation in irgend einer Weise überdauert hatten. Für Erbsen kamen von den Dauerform bildenden Mikroben namentlich Bac. amylobacter in Betracht, daneben Bac. acidi lact. HÜPPE u. Bac. brassicae acidae neben einigen unbekanntem, in ihrem Wachstum coliähnlichen Organismen. Ein nicht näher identifiziertes Bakterium wurde wiederholt in Bohnen gefunden u. scheint namentlich für diese gefährlich zu sein. Auffallend war die immer vorhandene, wenn auch zuweilen geringe Steigerung des Säuregehaltes in bombierten Gemüsekonserven. Während gute keimfreie Bohnen- und Erbsenbüchsen pro 10 ccm Inhalt 0,95—1,30 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH beanspruchten, schwankte in verdorbenen Büchsen der gleichen Gemüseart die Acidität von 1,05 bis 8,66 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. — Bakterien, welche für Mäuse giftige Stoffe erzeugen, fanden sich in der Brühe der Konserven nicht vor; damit war auch die Abwesenheit des Bac. botulinus und Proteus erwiesen. Ein allerdings nicht toxisch wirkender Stamm von Bac. botulinus wuchs zwar in Bohnenbrühe nicht, wohl aber in Erbsenbrühe. Der Proteus vulgaris wuchs und erzeugte Toxine in beiden Konserven.

Die Lebensdauer der Bakterien, welche die Bombage verursachen, ist eine sehr verschiedene. Sie können in ihren eigenen Stoffwechselprodd. zugrunde gehen. Der Gasdruck verdorbener Gemüsekonserven ist manchmal ein sehr hoher (bis 2,1 Atm.). Das Verderben der Konserven beruht in sehr vielen Fällen auf Undichtigkeit der Büchsen. — Die Gase, die sich bei der Bombage bilden, bestanden hauptsächlich aus CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>; die gefundene O-Menge dürfte der beim Verschlusse der Büchsen zurückgebliebenen Luft entstammen, ebenso ein Teil des N-Gehaltes. Der andere Teil des letzteren aber ist als Prod. der Bakterientätigkeit anzusehen.

Vf. ermittelte schließlichs die Maximaltemperatur in den Gemüsekonserven während der Sterilisation im Autoklaven. Die hauptsächlichsten Gründe für das Verderben der Konserven liegen darin, einmal, dass die Temperaturen im Inneren der Büchsen gelegentlich nicht die notwendige Höhe erreichen, dann, dass die Verderber durch Undichtigkeit der Dosen von außen hereindringen, und ferner, dass es Mikroben gibt, die gegen hohe Temperaturen sehr widerstandsfähig sind. Nicht unmöglich ist es schließlichs, dass die chemische Zus. der Gemüse (z. B. größere oder geringere Acidität) auf ihre schwierigere oder leichtere Sterilisierbarkeit mit von Einfluss ist. (Arch. f. Hyg. 54. 107—48. Zürich. Hyg.-bakter. Lab. d. Eidgen. Polytechn.) PROSKAUER.

C. Fleischmann, *Schleimigwerden der Limonade*. Wenn Limonade u. Sirupe



nach einiger Zeit schleimig werden, so rührt das nach Ansicht des Vfs. daher, daß der verwendete Zucker gebläut war u. nicht von bester Qualität. Ultramarinfreier Zucker in kleinen Kristallen und der sog. fl. Fruchtzucker liefert Limonaden und Sirupe, die nicht schleimig werden. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. 43. 608. 4/11. 1905. Zürich.)

LEIMBACH.

Thomann, *Schleimigwerden der Limonade*. Die Ansicht, die FLEISCHMANN (s. voranst. Ref.) zur Erklärung des Schleimigwerdens von Limonade ausgesprochen hat, will Vf. nicht ohne weitere Verss. gelten lassen. Das Schleimigwerden rührt von Pilzarten, vorzüglich Bakterien her und ist ein Gärungsprozess, wie er bei einer ganzen Reihe von Nahrungs- u. Genussmitteln, z. B. Milch, Wein, Bier, ferner bei Saccharose, Glucose, Lävulose u. Laktose beobachtet worden ist. In die Limonaden können die Schleimbildner aus dem Zucker selbst gekommen sein; jedenfalls sind sie in den Zuckersäften der Fabriken vielfach aufzufinden. Ferner aber können sie während oder nach der Herst. der Limonade aus der Luft kommen oder aus den Bürsten, mit denen die Gefäße gereinigt wurden, oder sie können auch in dem zur Limonade verwendeten W. gewesen sein. Vorsichtsmaßregeln sind demnach Verwendung einer anderen Zuckersorte, gründliche Reinigung oder Wechsel des Herstellungsraumes, Auskochen der Flaschen und Bürsten, Filtration des W. durch ein BERKEFELDSches Filter. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. 43. 645—46. 25/11. 1905. Bern.)

LEIMBACH.

### Agrikulturchemie.

A. Müntz u. E. Lainé, *Untersuchungen über intensive Nitrifikation*. Als ein höchst ergiebiges Verf. für eine intensive Nitrifikation behufs Gewinnung von Salpeter erwies sich die Berieselung von Tierkohle, die mit nitrifizierenden Organismen versetzt worden war, mit einer 7,5‰ Ammoniumsulfatlsg. Bei dieser Konzentration der Ammoniumsulfatlsg. gewann man auf 10 edm Tierkohle nahe bei einer Temperatur von 30° täglich 8,1 g Salpeter, während bei einer Konzentration von 10‰ nur 6,22 g erhalten wurden. Daraus läßt sich für ein Tierkohlenlager von einem Hektar Oberfläche und 2 m Höhe bei methodischer Berieselung mit 7,5‰ Ammoniumsulfatlsg. die tägliche Menge des gewonnenen Salpeters auf 16000 kg berechnen; für 1 Jahr auf 5—6000000 kg. — Die Unannehmlichkeit der zu großen Verdünnung (8—9‰) der so gewonnenen Salpeterlsg. läßt sich möglicherweise umgehen, indem man die Lsg. wieder mit derselben Menge Ammoniumsulfat versetzt u. sie wieder einmal oder mehrere Male zur Berieselung benutzt. — Weitere Verss. über die Menge des gebildeten Salpeters mit verschiedenen Erdsorten unter Hinzufügen von Ammoniumsulfat (1—2 auf 1000) bei 15—22° in einem geschlossenen Raum unter zeitweiligem Umrühren ergaben, daß diese je nach der Erdsorte sich ändert. Mischung von gleichen Teilen Gartenerde und Humus mit 2‰ Ammoniumsulfat ergab pro Tag pro kg 0,350 g Nitrat, guter Humus mit 1‰ Ammoniumsulfat 0,630 g. — Der Maximalgehalt an Salpeter der verschiedenen untersuchten Erdarten betrug zwischen 27—33 g pro kg. — Die Unterss. zeigen, daß man mit Hilfe von Ammoniumsulfat viel ergiebigere und schneller produzierende Salpetergruben errichten kann als vordem. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 861—67. [27/11.\* 1905.] )

RONA.

A. D. Hall u. N. H. J. Miller, *Der Einfluß des Pflanzenwachstums und der Düngung auf die Retention von Basen durch den Boden*. Die in ausgedehnten Tabellen niedergelegten Beobachtungen führen im wesentlichen zu folgenden Resultaten: *Ackerland*, welches mehr als 1‰ CaCO<sub>3</sub> enthält, verliert normalerweise dieses Salz durch Wasserdrainage, u. zwar ca. 800—1000 lbs. pro Ar u. pro Jahr.

Der Verlust wird durch Verwendung von ammoniakalischen Düngemitteln vergrößert, verringert durch  $\text{NaNO}_3$ . Beim Wachstum der Pflanzen kehren neutrale Salze der Basen in den Boden zurück. Calciumoxalat und andere organische Calciumsalze, welche bei der Verwesung der Pflanzen zurückbleiben, werden durch Bakterientätigkeit in  $\text{CaCO}_3$  übergeführt. (Proc. Royal Soc. London 77. Serie B. 1—32. 30/11. [11/5.\*] 1905.)  
 ABDERHALDEN.

Julius Stoklasa, *Unter welchen Umständen wirkt eine Kalidüngung proteinvermindernd auf die Braugerste?* Vf. wendet sich in sehr scharfer Weise gegen die von REITMAIR (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 8. 863; C. 1905. II. 1821) vertretene Auffassung, verweist auf seine langjährigen Forschungsergebnisse, die vielfach von anderer Seite Bestätigung gefunden haben, und berichtet über neuere Verss., die zum Teil noch veröffentlicht werden sollen. Entgegen der Behauptung REITMAIRS glaubt Vf. zu dem Satz berechtigt zu sein, daß ihm der Nachweis einer proteinvermindernden direkten Wrkg. des  $\text{K}_2\text{O}$ , namentlich in Verb. mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ , gelungen ist. Vf. tritt schließlic der Ansicht REITMAIRS, daß die Beobachtung von Kalimangelercheinungen auf freiem Felde noch nicht sichergestellt sei, entgegen. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 8. 957—82. November. 1905. Prag. Chem.-physiol. Vers.-Stat.)  
 MACH.

O. Reitmair, *Der Proteingehalt der Gerste und die Kalidüngung.* Die in letzter Zeit aufgetauchte Meinung, daß  $\text{K}_2\text{O}$ -Düngung bei gewissen Pflanzen, wie Gerste, durch Qualitätsverbesserung allein wirken könnte, und ein Ausbleiben der Ertragssteigerung kein Grund für die Unterlassung der  $\text{K}_2\text{O}$ -Düngung sei, hat eine größere Reihe von Feldverss. veranlaßt. Bei diesen Verss. hat sich, ebenso wie bei einigen von MAHNER ausgeführten, über deren Ergebnisse Vf. ebenfalls berichtet, eine proteinvermindernde Wrkg. der  $\text{K}_2\text{O}$ -Düngung nicht gezeigt, vielmehr war das Gegenteil der Fall; nur eine Erhöhung des Korngewichts wurde regelmäsig beobachtet. Die durch  $\text{K}_2\text{O}$  erzeugten Ertragssteigerungen sind in mehreren Fällen recht hoch; trotzdem ist die Proteinverminderung ausgeblieben. Auch bei Vegetationsverss. hat Vf. keine proteinvermindernde Wrkg. des  $\text{K}_2\text{O}$ , dagegen eine sehr deutliche Wrkg. der  $\text{P}_2\text{O}_5$  feststellen können. Obwohl nun REIMANN in Schlesien (Ill. landw. Ztg. 1905. Nr. 28) in 5 Verss. ausnahmslos eine proteinvermindernde Wrkg. des  $\text{K}_2\text{O}$  beobachtet hat, selbst in einem Falle, bei dem eine Ertragerhöhung durch  $\text{K}_2\text{O}$ -Düngung nicht eintrat, betont Vf., daß die Erntequalität von vielen anderen Vegetationsfaktoren mehr abhängig ist als von der Düngung, u. daß noch mancherlei Verss. nötig sind, um den Anteil, den eine bestimmte Düngung an den Qualitätsänderungen der Ernteprodd. nimmt, sicher formulieren zu können; bezüglich der proteinvermindernden Wrkg. des  $\text{K}_2\text{O}$  ist man jedenfalls noch nicht so weit.

Gegenüber den Einwänden STOKLASAS (s. vorst. Ref.) bemerkt Vf., daß sie den Kern der früheren Ausführungen des Vfs. gar nicht berühren, da Vf. nur hat dar- tun wollen, daß eine proteinvermindernde Wrkg. des  $\text{K}_2\text{O}$  nicht unter allen Um- ständen zu erwarten ist, u. daß, je höher der Nährstoffgehalt des Bodens ist, desto mehr auch die Wahrscheinlichkeit sinkt, eine erhebliche Proteinverminderung durch  $\text{K}_2\text{O}$ -Düngung erzielen zu können. Für die Beobachtung von Kalimangelercheinungen auf freiem Felde ist STOKLASA den strikten Beweis auch jetzt schuldig ge- blieben. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 8. 983—1014. Nov. 1905. Wien. Abt. für Pflanzenbau an d. landw.-chem. Vers.-Stat.)  
 MACH.



## Mineralogische und geologische Chemie.

P. Tschirwinski, *Über Anapait und andere Mineralien aus den Erzschieben der Halbinseln Kertsch und Taman*. 1. *Anapait* beschrieb SACHS (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1902. 18—21; C. 1902. I. 496) von der Halbinsel Taman, Vf. erhielt dorthin bis 0,5 cm messende Kristalle, die einzeln auf eisenschüssigem, oolithischem Kalkstein sitzen, ferner kristallinische Krusten und Trümer auf und im Kalkstein. Härte  $3\frac{3}{4}$ . Reine Kristalle brausen in S. nicht. Vf. betrachtet den Anapait als Doppelsalz von Vivianit u. Ornithit:  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Vivianit) +  $2[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  (Ornithit) =  $3[\text{FeCa}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  (Anapait). — 2. *Basisches Eisenoxydphosphat* (neues Mineral?) von Kutschuk-Eltigen und Nowy Karantin auf der Halbinsel Kertsch. In Hohlräumen eines eisenschüssigen Orthoklases sitzen büschelige und stengelige Aggregate u. einzelne Kriställchen von hyacinthbrauner Farbe, Glasglanz, in Splintern durchscheinend. Härte 3,5, Strich schmutzgelb. Vor dem Lötrohr leicht zu schwarzer, glänzender Kugel schmelzend. In HCl ll., in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  swl., in  $\text{HNO}_3$  unl. Vf. hält das Mineral für rhombisch. Zus. 47,71%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 38,87%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 14,07%  $\text{H}_2\text{O}$ , danach die merkwürdige Formel  $100[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}] + 18[\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ . — 3. *Baryt* war in Nowy Karantin das Versteinerungsmaterial von Baumzweigen, 4. *Brauneisenerz* öfter dasjenige von Muscheln, Baumzweigen und Knochen. (Annuaire géol. et min. d. l. Russie 7. 28—34; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. II. 199—200. 1/11. 1905. Ref. Doss.) HAZARD.

F. Ammon, *Beiträge zur Kenntnis der Speckstein- und Pseudophitbildung*. Der *Speckstein* bildet bei Göpfersgrün-Thiersheim plattige Überzüge oder derbe, knollige MM., wo Phyllit und Kalk in Berührung mit Granit stehen, meist zwischen Kalk und völlig zersetztem Phyllit. Die allmähliche Umwandlung von Kalk in Steatit zeigt ein Aufschluß in der Emilienzeche. Dasselbst besteht der Wuusiedeler Urkalk aus 97,40%  $\text{CaCO}_3$ , 1,50%  $\text{MgCO}_3$ , 0,30%  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,60%  $\text{SiO}_2$ , durch 7 Analysen wird die allmähliche Umwandlung illustriert, bis zu dem reinen Steatit, der aus 61,64%  $\text{SiO}_2$ , 1,61%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 28,96%  $\text{MgO}$ , 2,39%  $\text{CaO}$ , 4,54%  $\text{H}_2\text{O}$  besteht. Die Hauptmasse des Thiersheimer Specksteins ist aus veränderten Phylliten hervorgegangen, auch dieser Übergang wurde schrittweise durch Analysen verfolgt. Der frische Phyllit hat folgende Zus. (die Zus. des vom Speckstein kaum noch zu unterscheidenden Nachbargesteins deselben sind daneben in Klammern gesetzt): 63,24% (59,70)  $\text{SiO}_2$ , 20,43% (6,15)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6,45% (1,55)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1,49% (27,48)  $\text{MgO}$ , 2,73%  $\text{CaO}$ , 3,26%  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ , 3,00% (4,99)  $\text{H}_2\text{O}$ . Der Granit lieferte die Mg-Lsgg. für die Steatitbildung, ehe der Kalk zu Steatit wird, findet erst eine Dolomitisierung statt. — Die Entstehung des *Pseudophits* geht, wie analytisch belegt wird, am Kontakt zwischen Kalk und Granit so vor sich, daß erst Dolomitisierung und dann die den Pseudophit hervorrufende Infiltration stattfindet, die Herkunft der Tonerde ist aber dabei nicht erklärt. (N. Jahrb. f. Mineral. 1905. II. 214—18. 1/11. 1905. Erlangen. Ref. MILCH.) HAZARD.

L. Colomba, *Zeolithe der Kronprinz Rudolf-Insel*. In Mandeln einiger Basalte fand sich: 1. *Heulandit* in bis 2 cm breiten und 3 cm langen Kristallen der Zus. 1., aus der Vf. die Formel  $\text{H}_{10}\text{Ca}_2(\text{Al}_2)\text{Si}_{11}\text{O}_{36} + 7\text{H}_2\text{O}$  berechnet. — 2. *Stilbit* in blättrigen Aggregaten der Zus. 2. und demnach der Formel  $\text{H}_6\text{Ca}_2(\text{Al}_2)\text{Si}_{11}\text{O}_{33} + 10\text{H}_2\text{O}$ :

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (mit Sp. $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	Summe
1.	58,47	17,78	7,10	0,65	15,71	99,71
2.	54,21	18,60	8,67	0,41	18,71	100,60.

(Osservazioni scientifiche eseguite durante la spedizione polare di S. A. R. Luigi Amedeo di Savoia, Duca degli Abruzzi. Milano 1903; Z. f. Kristall. 41. 279—80. 17/10. 1905. Turin. Ref. ZAMBONINI.)  
ETZOLD.

O. B. Böggild, *Einige Mineralien aus dem Nephelinsyenit von Julianehaab, Grönland, (Erikit u. Schizolith).* (Über den Erikit s. C. 1905. I. 1611.) Die neue Unters. des *Schizoliths* ergab folgendes: Triklin, 1,10613 : 1 : 0,98629,  $\alpha = 90^\circ 11'$ ,  $\beta = 94^\circ 45' 45''$ ,  $\gamma = 103^\circ 7' 15''$ ; vollkommene Spaltbarkeit nach (100) und (001); Härte 5—5,5, D. 3,089. Farbe rosenrot oder gelblich bis dunkelbraun. Bei Kangerdluarsuk, dem in Rede stehenden Fundort, liegt der Schizolith, begleitet von Mikroklinmikroperthit, Steenstrupin, Zinnwaldit u. Aegirin, im Albit des Sodalithsyenitpegmatits als ältester Bestandteil. Die angegebene Analyse führt auf die Formel  $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{RO} \cdot (\text{Na}, \text{H})_2\text{O}$ , welche der des Pektoliths analog ist, ebenso steht das Mineral dem Wollastonit nahe. Andere Analysen ergaben bis 0,7%  $\text{TiO}_2$  u. bis 1,5%  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ :

$\text{SiO}_2$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{MnO}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$
51,44	2,40	2,01	11,69	20,53	0,13	9,50	2,25

(Meddelelser om Grönland 26. 93—139; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. II. 185—88. 1/11. 1905. Ref. BAUER.)  
HAZARD.

B. Lotti, *Über das Bauzitlager vom Colle Carovenzi, nahe Pescosolido (Bez. Sora).* Das Lager am linken Liriufer ist wachsartigen Kalken des Urgonians regelmäÙig eingeschaltet, mit oolithischen Eisenlagern innig verknüpft, also ein mit seiner Umhüllung gleichzeitig entstandener epigener Absatz. D. 3,22—3,45. Eine Probe enthielt 0,86 hydr. W., 12,25 geb. W., 2,52  $\text{SiO}_2$ , 1,27  $\text{TiO}_2$ , 24,12  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,71  $\text{FeO}$ , 58,40  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (Rassegna Mineraria 18. 163—65; Z. f. Kristall. 41. 279. 17/10. 1905. Rom. Ref. ZAMBONINI.)  
ETZOLD.

Axel Hamberg, *Mineralogische Studien. 22. Ein Vorkommen von Triplit und ungewöhnlich großen Turmalinen bei Skruppetorp im Kirchspiel Godegård in Östergötland.* In einem Pegmatitgang fand sich in Begleitung riesiger Turmaline brauner, großer Triplit, der nach SAHLBORN die unten angegebene Zus. hat. Positive Doppelbrechung, Härte 5. Das ansitzende sekundäre, blaue Phosphat ist jedenfalls Vivianit, der aus dem Triplit entstanden ist.

$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{MnO}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$
2,16	3,40	20,48	32,60	0,80	1,33	0,33	0,98
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	F	$\text{SiO}_2$	Summe	ab O	Summe	
1,25	32,33	6,96	0,11	102,73	2,93	99,80	

(Geol. Fören. i. Stockholm Förhandl. 26. 77—80; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. II. 189—90. 1/11. 1905. Ref. BAUER.)  
HAZARD.

B. Lewis Cousens, *Über eine in Transvaal entdeckte radioaktive Substanz und Versuche mit ihr.* Das radioaktive Erz wurde im Alluvium gefunden, hauptsächlich aus Töpferton bestehend, mit gröÙerer Kieselerde zusammen vorkommend. Die Wrkkg. auf die photographische Platte waren ungleich, so daÙ Vf. zu dem Schlusse kommt, daÙ sie von Strahlen herrühren, die aus einer kleinen Menge entwickelter Emanation oder ihren Prodd. kommen, die zurückgehalten wird, wenn man das Präparat in einem geschlossenen GefüÙ aufbewahrt, während sie sonst in die Luft verstreut. Zu demselben Schlusse führen Verss. mit dem Elektroskop. Das Ergebnis der chemischen Unters. veranlaÙt den Vf. zu glauben, daÙ die radioaktive



Substanz *Radium* ist, worauf auch das V. deutet. Die Theorie RUTHERFORDS, daß Radium ein Prod. langsamer Umwandlung aus Uranium ist, will Vf. nicht annehmen, weil er in der Umgebung seines Erzes keine Spur Uran nachweisen konnte; er sieht im Radium vielmehr ein Umwandlungsprod. aus *Titanium*. Einzelheiten der Unterss. müssen im Original nachgelesen werden. (Chem. News 92. 203—6. 3/11. 215—19. 10/11. 1905.)

LEIMBACH.

## Analytische Chemie.

K. Nowack, *Über die Grenzen der Verwendbarkeit des Malachitgrünagars zum Nachweise der Typhusbacillen im Stuhle*. Nach den Unterss. eignet sich Malachitgrünagar für die Fälle, in denen der Typhusbacillennachweis in sehr keimreichen Bakteriengemischen geführt werden soll, wo das Verhältnis der Typhusbacillen zu den Begleitbakterien sehr ungünstig, nicht aber die absolute Zahl der Typhusbacillen eine zu geringe ist. Für die Fälle, bei denen nur auf einige wenige und vielleicht sogar noch dazu geschädigte Typhusbacillen in der Aussaatmenge gerechnet werden kann, ist der Malachitgrünagar nicht geeignet, selbst dann nicht, wenn Begleitbakterien in geringer Menge vorhanden sind. Die Typhuskolonien sind auf Malachitgrünagar nicht von anderen Kolonien zu unterscheiden. Vf. verwandte das Malachitgrün Nr. 120 der Höchster Farbwerke in einer Konzentration von 1 : 2000 bis 2500, wie sie auch schon JORNS und KLINGER (Inaug.-Diss., Straßburg 1904) empfohlen hatten. (Arch. f. Hyg. 53. 374—96. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.)

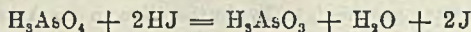
PROSKAUER.

E. Ebler, *Allgemeiner Trennungsgang ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff*. Vf. bespricht die Vorschläge, welche gemacht worden sind,  $H_2S$  aus der Analyse als Gruppenfällungsmittel auszuschalten, und kommt zu dem Resultate, daß diese doch im wesentlichen die Trennung auf die Eigenschaften der Sulfite stützen u. dadurch auch die Nachteile dieser Trennung mit in den Kauf nehmen. Grundlage des von ihm vorzuschlagenden Trennungsganges bildet das verschiedene Verhalten der Metalle mit  $NH_3$ , komplexe Kationen zu bilden. Bei der praktischen Durchführung müssen Sn u. Sb als unl. Metazinn-, bezw. Antimonsäure zuerst beseitigt werden, weil sie durch  $NH_3$  nur teilweise gefällt werden. Arsensäure ist zuvor durch Dest. als Trichlorid oder Methylester oder durch Reduktion mit HJ und  $NH_2 \cdot NH_2 \cdot 2HCl$  zu beseitigen oder unschädlich zu machen. Schliesslich muß die Oxydation der Manganosalze durch Zusatz eines Hydrazin- oder Hydroxylaminsalzes hintan gehalten werden. Letzteres ist vorzuziehen, weil Fe dann vollständig als Hydroxyd mit  $NH_3$  fällt. Bei Anwesenheit von Edelmetallen, namentlich von Pd, ist der nachstehend skizzierte Gang nicht anwendbar:

Etwa 1 g der in W. oder  $HNO_3$  l. Substanz übergießt man in Porzellanschale mit  $HNO_3$  u. raucht bis zur Trockne ab. Dies Verf. wird bis zur Beseitigung von allem Cl wiederholt. Ist ein Gemenge nur in Königswasser l., so verwendet man dies zuerst u. beseitigt dann wieder Cl durch Abdampfen mit  $HNO_3$ . Substanzen, die in Königswasser nur teilweise l. sind, behandelt man mit diesem. Den bleibenden Rückstand untersucht man nach gebräuchlichen Methoden. Komplexe Cyanverbb. werden durch Erhitzen des Gemenges mit  $HCl-HNO_3$  im ERLLENMEYERSchen Kolben mit angeschliffenem Luftkühler  $\frac{1}{2}$  Stde. lang zers. Das Filtrat wird wie oben behandelt. Sind im Rückstande noch Cyanverbb., so müssen diese durch Eindampfen mit  $H_2SO_4$  und dann mit  $HNO_3$  völlig beseitigt werden. Der bleibende Rückstand kann nach Behandlung mit h. verd.  $HNO_3$  enthalten:  $BaSO_4$ ,  $SrSO_4$ ,  $CaSO_4$ ,  $PbSO_4$ ,  $PbCl_2$ ,  $AgCl$ ,  $SnO_2$ ,  $SbO_2$ ,  $SiO_2$  und geglühte Oxyde. Das Filtrat F wird mit dem ersten  $F_1$  vereinigt. Ein hierbei entstehender Nd. wird abfiltriert und mit dem zu-

erst erhaltenen Hauptrückstand  $Nd_1$  vereinigt, der beim Abrauchen mit  $HNO_3$  verblieben ist. Dieser enthält gegebenenfalls Metazinn- oder Metaantimonsäure, das  $F_1$  die Metalle als Nitrate.  $Nd_1$  hält bisweilen hartnäckig Cu, Pb, Bi und anderes zurück. Er wird zweckmäßig mit  $S + Na_2CO_3$  geschmolzen; mit W. behandelt, bleiben die Metalle als Sulfide.

Entfernung von  $H_3PO_4$  u.  $H_3AsO_4$ . Das Filtrat  $F_1$  prüft man zunächst in der Kälte mit gesättigter Ammoniummolybdatslg. auf  $H_3PO_4$ , dann durch Erwärmen auf Arsensäure. Ist keines von beiden vorhanden, so fällt man Ag mit HCl und behandelt das Filtrat  $F_2$  direkt zur Abscheidung der Hauptgruppe  $Nd_3$  mit  $NH_3$  und Hydroxylaminchlorid. Anwesende Phosphorsäure wird mit  $HNO_3$  u. Sn entfernt und Ag darauf mit HCl beseitigt. Ist  $H_3AsO_4$  vorhanden, so bringt man das  $H_3PO_4$ -freie Filtrat  $F_1$  zur Trockne, spült es mit konz. HCl in einen Fraktionierkolben, gibt 50 ccm Methylalkohol hinzu und in die Vorlage konz.  $HNO_3$ . Dann sättigt man die alkoh. Lsg. durch Einleiten von HCl und destilliert. Den verbleibenden Rückstand behandelt man zur Fällung der Gruppe  $Nd_3$  mit  $NH_3$  und  $NH_4OH \cdot HCl$ . Statt der Dest. kann man auch nach der Gleichung:



in Ggw. von Hydrazinchlorid reduzieren (um J zu binden). Wegen der Einzelheiten vgl. das Original.

Die Lsg.  $F_3$  kann Fe, Pb, Bi, Al, Cr, Hg, Mn, Zn, Cd, Cu, Ni, Co, As, Mg, Ba, Sr, Ca, K und Na enthalten. Man versetzt sie mit 10 ccm  $NH_4OH \cdot HCl$  (1:5), übersättigt mit konz.  $NH_3$  und erhitzt bis zum Verschwinden des Geruches, dann filtriert man den  $Nd_3$  ab und wäscht mit h. W.  $Nd_3$  enthält  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_2$ ,  $Cr(OH)_3$ , Hg,  $Bi(OH)_3$ ,  $Pb(OH)_2$ .  $F_3$  enthält farbloses Cuproammoniumchlorid, Ni, Co, Mn, Cd, Zn, Mg als komplexe  $NH_3$ -Verbb. (As als  $NH_4$ -Arsenit), Ba, Sr, Ca, K, Na als Cl-Verb. War  $H_3AsO_4$  reduziert worden, so wird Hg als Metall erhalten, Cu als farbloses Cu-Ammoniumsals.

Behandlung von  $Nd_3$ . Dieser wird in  $HNO_3$  gel., mit konz.  $NH_3$  übersättigt, gekocht, filtriert, gewaschen.  $Nd_4$  enthält Fe, Pb, Bi, Al, Cr als Hydroxyde, Filtrat  $F_4$  Hg.  $F_4$  erwärmt man mit 5 ccm  $NH_4OH \cdot HCl$  zur Abscheidung von Hg als Metall.  $Nd_4$  wird in HCl gel., bis zur Verteilung der freien S. zur Trockne eingedampft, Rückstand mit W. aufgenommen. Beim Filtrieren bleibt  $Nd_5$  als  $BiOCl$ . Das  $F_5$  enthält  $PbCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $CrCl_3$ . In  $F_5$  wird Pb als Sulfat abgeschieden. Das bleibende Filtrat  $F_6$  gießt man in ein Gemenge von 20 ccm 20%ige NaOH u. 20 ccm 3—4%ig.  $H_2O_2$  und erwärmt die Fl.  $\frac{1}{4}$  Stde. auf dem Wasserbad. Fe fällt als  $Fe(OH)_3$  aus ( $Nd_7$ ). Im Filtrat  $F_7$  bleibt  $Na_2CrO_4$  und  $Al(NaO)_3$ . Dieses kocht man, bis zum Verschwinden des  $NH_3$ -Geruches; dadurch fällt Al. Das Filtrat  $F_8$  wird angesäuert, mit Hydroxylaminchlorid gekocht und schließlic nach Reduktion des Chromats zu Chromisalz durch  $NH_3$  gefällt.

Behandlung von  $F_8$ . Durch Ansäuern fällt aus der farblosen Lsg. Cu-Salz mit  $NH_4J$  oder  $NH_4CNS$ . Das salzsaure Filtrat  $F_9$  macht man mit  $NH_3$  ammoniakal., gibt h. Schwefelammon hinzu und erwärmt es. Der  $Nd_{10}$  enthält Sulfide von Mn, Cd, Ni, Co und Zn, das Filtrat  $F_{10}$  Ba, Sr, Ca, Mg, K, Na eventuell  $As(SNH_4)_3$ .  $Nd_{10}$  wird in HCl, event. unter Zusatz von  $HNO_3$  gel., durch Abdampfen entsäuert und in ein Gemenge von 20 ccm 20%ig. NaOH und 20 ccm 3—4%ig.  $H_2O_2$  eingetropt. Fällung ist  $Ni'$ - oder  $Ni''$ -Hydroxyd,  $MnO(OH)_2$ ,  $Co(OH)_3$  und  $Cd(OH)_2$ . Alkal. Filtrat  $F_{11}$  enthält nur Zn.  $Nd_{11}$  löst man in konz. HCl und gießt in ein Gemenge von  $H_2O_2 + NH_3$ . Fällung  $Nd_{12}$  enthält Mn. Filtrat  $F_{12}$  wird durch Kochen von  $NH_3$  befreit, mit  $HNO_3$  versetzt, eingedampft, von  $NH_4$ -Salzen befreit. Rückstand löst man in wenig HCl, versetzt mit Na-Acetat und fällt Co mit  $KNO_2$ . In der Lsg. bildet man mit KCN die Salze  $K_2Cd(CN)_4$ ,  $K_2Ni(CN)_4$ ,  $K_2Co(CN)_6$  in



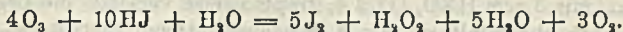
alkal. Lsg. Davon trennt man Cd durch Schwefelammonium, im Filtrat weist man Co und Ni in bekannter Weise nach. Über die Modifikation bei Ggw. von As u. sonstige Einzelheiten ist das Original zu Rate zu ziehen. (Z. f. anorg. Ch. 48. 61 bis 85. 3/12. [18/10.] 1905. Heidelberg. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

F. P. Treadwell u. E. Anneler, *Zur quantitativen Bestimmung des Ozons.* Die Vff. haben durch vielfache Verss. die gravimetrische Best. des O<sub>3</sub> nach LADENBURG und QUASIG nachgeprüft und mit den Resultaten in Beziehung gesetzt, welche durch saure und neutrale KJ-Lsg. erhalten werden. Die KJ-Lsg. wurde dabei nach TECLU in die gewogenen Glaskugeln gepresst und alsdann nach dem Ansäuern mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> titriert.

I. Bei Bestimmungen des O<sub>3</sub> mit neutraler KJ-Lösung wurden z. B. folgende Werte durch Wägung und Titration in ( ) in Vol.-% O<sub>3</sub> gefunden: 1,63 (1,59), 5,04 (5,13), 4,26 (4,30), 4,46 (4,48), 3,29 (3,34).

II. Bestat. nach LADENBURG und QUASIG durch Überführung des O<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>-Gemenges zeigen größere Differenzen: 7,11 (6,66), 6,99 (5,84), wenn man das Gas langsam durch KJ-Lsg. leitet. Bei schnellem Durchleiten werden die Differenzen klein, z. B. 6,81 (6,81), 6,31 (6,39). Der ersteren Methode erkennen die Vff. den Vorzug zu.

III. Bestimmungen mit saurer KJ-Lösung führten, wie BRUNK, LADENBURG u. QUASIG schon zeigten, zu viel zu hohen Resultaten: 4,93 (7,72), 3,71 (5,32), 6,23 (8,37). Die beiden letzteren Autoren begründeten diese Erscheinung durch die Annahme von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-B. nach der Gleichung:



Die Vff. konnten mit Titansulfat dessen B. nachweisen.

IV. Verhalten des O<sub>3</sub> zu KBr in saurer Lsg. entspricht der Gleichung: O<sub>3</sub> + 2HBr = H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub> + Br<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde nicht beobachtet. Die Analysen gaben z. B. folgende Resultate: 5,20 (5,16), 7,94 (5,70), 3,24 (2,77). Die titrierten Werte sind durchweg geringer. KBr kann daher weder in saurer, noch in neutraler Lsg. für KJ verwendet werden.

V. Best. mit arseniger S. nach SORÉ-THÉNARD. Die Lsg. der As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde ebenso wie oben in die Kugel gepresst, nach einiger Zeit herausgelassen und titriert. Bei Gasgemischen mit wenigstens 4% O<sub>3</sub> sind sie so genau wie nach der KJ-Methode, bei niedrigerem O<sub>3</sub>-Gehalt sind sie zu hoch. Die Absorption geht nur langsam von statten. Die Methode ist ebenso wie die sonst brauchbare mit Natriumbisulfid umständlich und nicht zu empfehlen. Vgl. hierzu das Original und für die praktische Ausführung TREADWELL, Lehrbuch, Bd. II, 3. Aufl., S. 497. (Z. f. anorg. Ch. 48. 86—97. 2/12. [21/10.] 1905. Zürich. Chem.-analyt. Lab. d. Polytechn.) MEUSSER.

Otto Huber, *Beitrag zur titrimetrischen Bestimmung von Sulfaten mit Benzidinchlorhydrat neben Thiosulfaten, Sulfiten u. Sulfiden.* Vf. hat das Verf. von MÜLLER und DÜRKES (Z. f. anal. Ch. 42. 477; C. 1903. II. 964) unter genauer Innehaltung der vorgeschriebenen Bedingungen nur unter Verwendung von KOH statt NaOH, nachgeprüft und die Genauigkeit des Verf. in den angegebenen Grenzen bestätigt gefunden. Zur direkten Best. von SO<sub>3</sub> neben Thiosulfat, Sulfid und Sulfid ist das Verf. nicht verwendbar, da auch diese Verbb. mit Benzidinchlorhydrat reagieren. Eine Best. der SO<sub>2</sub> nach Beseitigung oder Umwandlung der anderen Formen, also auf indirektem Wege ist zu ungenau, die durchschnittlichen Abweichungen betragen 2,26%. Bei dem Verf. selbst wirkt die noch immerhin sehr große Löslichkeit des Benzidinsulfats störend, während die von MÜLLER u. DÜRKES angeführten Adsorp-

tionserscheinungen auf das Resultat als weniger ausschlaggebend in Betracht kommen dürften. (Chem.-Ztg. 29. 1227—29. 29/11. 1905.) Wox.

Charles E. Caspari u. Leo R. A. Suppan, *Eine rasche Methode für die Bestimmung von Arsenitrioxyd*. Die bekannte Methode zur Best. von  $As_2O_3$ , wonach man das Sesquioxid mit Hilfe von Na-Bicarbonat in W. löst und das entstehende Na-Arsenit mit Jod zu Na-Arseniat oxydiert, haben Vff. weniger zeitraubend zu gestalten gesucht u. schlagen drei Wege vor, auf denen die Unters. rasch und sicher zum Resultat führt. 1.  $As_2O_3$  wird w. in verd. HCl gelöst und mit einem leichten Überschuss von NaOH versetzt. Der NaOH-Überschuss wird mit n.  $H_2SO_4$  neutralisiert, zur neutralen Lsg. aber eine gesättigte  $NaHCO_3$ -Lsg. gegeben. Schliesslich wird mit einer Jodlösung von bekanntem Titer oxydiert. 2.  $As_2O_3$  wird warm in verd. NaOH gelöst, die Lsg. abgekühlt und mit n.  $H_2SO_4$  neutralisiert, mit einem Überschuss von gesättigter  $NaHCO_3$ -Lsg. versetzt u. wie gewöhnlich mit Jod titriert. 3.  $As_2O_3$  wird in einer gesättigten  $NaHCO_3$ -Lsg. ad. gelöst, die Lsg. abgekühlt und zur Umwandlung von gebildetem Carbonat in Bicarbonat mit n.  $H_2SO_4$  versetzt, dann aber mit einem Überschuss von gesättigter  $NaHCO_3$  gemischt, um schliesslich wieder mit Jod titriert zu werden. Vff. selbst halten die zweite Methode für die bequemste; genau sind sie alle drei. (Pharmaceut. Review 23. 334—38. November. [21/8.] 1905. St. Louis.) LEIMBACH.

A. Kleine, *Chrom- und Manganbestimmung*. Bei Stahl werden 5 g Späne in einem 500 ccm-Erlenmeyerkolben in 50 ccm HCl, D. 1,12, in der Wärme gel., zum Kochen erhitzt, mit 3 ccm  $HNO_3$ , D. 1,4, tropfenweise versetzt, die Lsg. zur Sirupdicke eingedampft, abgekühlt, mittels Ä.-Scheideapp. nach ROTHE das Fe entfernt, die zur Trockne verdampfte Lsg. mit 10 ccm  $H_2SO_4$  (1:10) aufgenommen, mit h. W. in einen 500 ccm-Kolben gespült, nach Zusatz von 150 ccm Ammoniumpersulfat (60 g im Liter W.) 15—20 Minuten gekocht, durch ein Asbestfilter abfiltriert und der Nd. mehrmals mit k. W. gewaschen. Zu dem Filtrat fügt man je nach der vorhandenen Menge Chrom mit einer Pipette 5—50 ccm  $FeSO_4$ -Lsg. (50 g  $FeSO_4$  in 800 ccm W. und 200 ccm  $H_2SO_4$ ) und titriert den Überschuss des letzteren mit  $KMnO_4$ -Lsg. zurück. Zum Vergleich titriert man ein gleiches Vol.  $FeSO_4$ -Lsg. mit W. verd., ebenfalls mit  $KMnO_4$  und findet aus der Differenz diejenige Menge Fe, die durch die vorhandene Chromsäure in Oxyd übergeführt ist. Den Cr-Titer der  $KMnO_4$ -Lsg. erfährt man aus dem Fe-Titer  $\times 0,31$ . — Bei Roheisen und swl. Chromstahl löst man 5 g mit 50 ccm HCl, D. 1,19, setzt 5 ccm  $HNO_3$ , D. 1,4, hinzu u. behandelt die von  $SiO_2$  abfiltrierte, zur Sirupdicke eingeengte Lsg. weiter im Schüttelapp. wie oben. — Bei Stahl mit hohem Cr-Gehalt wird man natürlich das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen auffüllen und davon einen bestimmten Teil zur Best. benutzen. Der Nd. (*Mangansuperoxydhydrat*) wird mit dem Asbestfilter im Kolben mit 10 ccm  $H_2SO_4$  (1:3) und etwa ebensoviel Oxalsäurelsg. (47,5 g Oxalsäure in 2 l W. werden mit einer Mischung von 3200 ccm W. und 800 ccm  $H_2SO_4$ , D. 1,84, vermennt) gel., mit h. W. auf 200—300 ccm aufgefüllt, umgeschüttelt, behufs Lsg. event. nochmals mit Oxalsäure versetzt u. mit  $KMnO_4$  titriert. Ebenso titriert man eine gleich grosse Menge Oxalsäure, wie zur Lsg. des Nd. erforderlich gewesen, nach dem Verdünnen mit h. W. direkt mit  $KMnO_4$ -Lsg. u. findet so aus der Differenz  $\times$  dem Titer der  $KMnO_4$ -Lsg. auf Mn den Gehalt an Mn. Man muss, wie LEDEBUR angegeben, den Titer der  $KMnO_4$ -Lsg. auf Fe mit 0,501 multiplizieren, um den Titer auf Mn zu erhalten. (Stahl u. Eisen 25. 1305—6. 15/11. 1905.)

ROTH-Breslau.

F. G. Wiechmann, *Die polarimetrische Bestimmung des Zuckers*. WATTS und TEMPANY kommen (West Indian Bulletin 6. 1) zu der Schlussfolgerung, dass ein



sehr bedeutender Fehler in die polarimetrische Best. des Zuckers gelangt, wenn das durch den Bleind. ausgefüllte Vol. nicht berücksichtigt wird, das dagegen beim Arbeiten in tropischer Temperatur in der Nähe von 30° der durch das Vol. des Bleind. verursachte Irrtum in hohem Grade die durch die Temperaturwrkg. auf die optische Aktivität des Zuckers und auf den Quarzkeil des SCHMIDT und HAENSCHSchen Polarimeters erzeugten Fehler wieder ausgleicht. Daher hätten tropische Beobachtungen, bei denen keine Korrekturen eingeführt sind, mehr Übereinstimmung mit theoretisch genauen Lesungen als die, bei welchen für die Temperaturwrkg. auf die optische Aktivität des Quarzes und des Zuckers Korrekturen gemacht sind, während die Einw. des durch den Bleind. ausgefüllten Vol. übersehen ist. Die genannten Autoren lösen 26 g Zucker zu 100 ccm und klären erst die zur Marke gefüllte Fl. mit wasserfreiem, basisch essigsauerm Blei unter Vermeidung eines Überschusses. Vf. hält das Beobachtungsmaterial, auf Grund dessen WATTS und TEMPANY zu ihren Folgerungen kommen, für unzureichend. WILEY behandelt die Frage des Temperatureinflusses auf die spezifische Drehung des Zuckers mit großer Vorsicht, seine Korrektortabelle hat sich dann auch in der Praxis als unhaltbar erwiesen. Die Arbeitsweise, die von der Pariser internationalen Kommission für die Zuckeranalyse vereinbart ist, macht eine Korrektur überhaupt überflüssig, sobald die Polarisation bei derselben Temperatur vorgenommen wird, bei welcher das Kölbchen geeicht ist. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1905. 1134—38. Nov. 1905.) Wox.

**Wilhelm Morres**, *Untersuchungen über eine einfache und zuverlässige Methode zur Haltbarkeitsprüfung der Milch*. Für Molkereien ist es von großer Wichtigkeit, auf irgend eine Weise die Haltbarkeit der Milch beurteilen zu können, da durch eine geringe Menge zers. Milch eine große Menge guter Milch infiziert und schlecht haltbar werden kann, und die an den Käufer abgegebene Milch eine gewisse Zeitlang das Kochen ohne Gerinnung aushalten muß. Die Kostprobe ist nur ganz grob. Die Kochprobe ist umständlich und läßt nur diejenigen Sorten erkennen, die im Augenblicke der Prüfung das Kochen nicht mehr aushalten, trifft aber nicht die gefürchtete Klasse der Milchproben, die erst nach kurzer Stehzeit infolge fortschreitender Zers. beim Kochen gerinnen. Der Säuregehalt der Milch ist allein kein Maßstab für die Haltbarkeit der Milch. Vf. hat deshalb seine besondere Aufmerksamkeit der Alkoholprobe zugewandt, die sich hierbei als sehr brauchbar erwiesen hat, sobald die Alkoholstärke und das Verhältnis von A. und Milch genau innegehalten werden. Es ist ein reiner A. von 68 Vol.-% zu verwenden; denaturierter Spiritus ist trotz GERBERS Angaben, er sei brauchbar, nicht ohne wesentliche Verschiebung der Rk. verwendbar. Während 5,5 Säuregrade der niedrigste Punkt ist, bei dem Milch beim Erhitzen deutlich gerinnt, bewirkt 68 Vol.-%ig. A. schon Gerinnung bei 4 Säuregraden. In mehreren Fällen wurden Milchproben auch bei geringeren Säuregraden durch A. gefällt und dadurch als schlecht haltbar gekennzeichnet, während die Säurebildung nicht entsprechend anstieg, die Milch aber tatsächlich sich nur schlecht hielt. Gerade in der Auffindbarkeit derartiger Milch liegt ein besonderer Wert der Alkoholmethode. Man gibt 2 ccm Milch zu 2 ccm A. von 68 Vol.-%. Die Größe der entstehenden Flocken ist zugleich ein Maß für die mehr oder weniger starke Gerinnfähigkeit der Milch. Saure Milch gerinnt in großen Flocken. Ein Zusatz von Lakmus, der von anderer Seite empfohlen ist, beeinträchtigt die Schärfe der Rk. und ist außerdem wegen der schlechten Haltbarkeit der lakmushaltigen A.-Lsg. nicht empfehlenswert. (Milch-Ztg. 34. 573—75. 25/11. u. 585—86. 2/12. 1905. Marienburg-Siebenbürgen.) Wox.

**H. Bechhold**, *Die Hemmung der Nylanderschen Zuckerreaktion bei Quecksilber- und Chloroformharn*. Die NYLANDERSche Probe auf Traubenzucker wird erheblich  
X. 1. 11

gehemmt, wenn der *Harn* von Personen herrührt, die zufällig oder medikamentös mit Hg oder dessen Salzen in Berührung gekommen sind und das Hg resorbiert haben. Auch zugesetztes  $\text{HgCl}_2$ , Hg-Albuminat und -Peptonat, in etwas stärkerem Maße noch Sublamin ( $\text{HgSO}_4$ -Äthylendiamin) u. Hydrargyr thymolo-acetic. wirken hemmend, aber sehr viel schwächer als das Hg, das den Organismus passiert hat. Auch zugefügtes  $\text{CHCl}_3$  wirkt hemmend. Diese Erscheinungen können praktisch bei der Unters. von Syphilitikern auf Zucker von Wichtigkeit sein und mahnen zur Vorsicht bei Anwendung der NYLANDERSchen Probe. — Da die starke Hämungswrkg. erst nach längerem innerlichen Gebrauch von Hg auftritt, kann andererseits die Probe dazu dienen, eine Sättigung des Organismus mit Hg zu entdecken. Dieses ist von Bedeutung für Chirurgen und Bakteriologen, die im Beruf viel mit Hg in Berührung kommen. (*Ztschr. f. physiol. Ch.* 46. 371—75. 20/11. [20/10.] 1905. Frankfurt a. M. Kgl. Inst. f. experim. Therap.) NEUBERG.

W. A. Puckner, *Die Bestimmung des Kaffeins bei Gegenwart von Acetanilid*. Vf. ist nach zahlreichen Vorvers. zu folgender Methode der Best. des Kaffeins neben Acetanilid gekommen: Ein mit 2 ccm n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sauer gemachte, mit W. auf 30 ccm verd. Lsg. von ca. 0,1 g Kaffein u. ca. 0,5—1,5 g Acetanilid wird mit fünfmal 20 ccm Chlf. ausgeschüttelt, das Chlf. wird von den Extraktionen nach Filtration durch Asbest auf dem Wasserbade langsam abdestilliert, die Destillationsflasche aber dreht man, wenn kein Chlf. mehr übergeht, bis Kristallisation eintritt, trocknet dann entweder bei 50—60° während 12—24 Stunden oder bei 95—100° während 2 Stdn. und wägt schliesslich. Jetzt fügt man 50 ccm W. hinzu u. erhitzt langsam zum Kochen. Aus der k. gewordenen Lsg. scheidet sich sicher beim Einimpfen einiger fertigen Kriställchen das Acetanilid ab. Zu der durch einen Wattepfropf filtrierten Lsg. gibt man im ERLÉNMEYERSchen Kolben 1 ccm KJ U.S.P. u. 25 ccm  $\frac{1}{8}$ -n. Jodlsg., 25 g Jod und 36 g KJ in 1000 ccm W., u. schüttelt  $\frac{1}{2}$  Stde. lang. Die klare Lsg. wird durch ein Asbestfilter abgossen, schliesslich auch der Nd. auf das Filter gebracht u. mit 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg., der 0,25 ccm HCl zugesetzt sind, ausgewaschen. Mit einer Lsg. von 2 g Na-Sulfit in 10 ccm W., die man sich in dem ERLÉNMEYERSchen Kolben hergestellt hat, um auch dort haftende Spuren des gebildeten Kaffeintrijodids zu lösen, übergießt man den Nd. auf dem Filter u. fängt die neue Lsg. im Scheidetrichter auf, wäscht mit insgesamt 15 ccm W. nach, schüttelt das Kaffein mit fünfmal 10 ccm Chlf. aus und verfährt mit den Extraktionen wie oben, trocknet bei 95—100° während 3 Stdn. und wägt. Das Gewicht des Acetanilids erhält man als Differenz des Gesamt- u. des Kaffeingewichtes. In 10 Kontrollvers. wurden zwischen 98,0 und 99,1% des vorhandenen Kaffeins u. zwischen 99,98 und 100,40% Acetanilid gefunden. (*Pharmaceut. Review* 23. 345 bis 350. November 1905.) LEIMBACH.

Utz, *Beiträge zur Petroleumuntersuchung*. Während man mittels der Chlf.-A.-Mischung nach dem Vorgange von RICH u. HALPHEN (*DINGL. Pol. J.* 295) amerikanische von europäischen Petroleumsorten leicht unterscheiden kann, ist es nach Vf. mittels dieses Verf. nicht möglich, russisches, rumänisches, österreichisches u. galizisches Petroleum als solche zu identifizieren, da letztere Petroleumsorten sämtlich annähernd die gleichen Werte ergeben. Die Löslichkeit der zwischen 150 u. 270° übergehenden Anteile der verschiedenen Petroleumsorten in Chlf.-A.-Mischung ist annähernd gleich der Löslichkeit der betr. Petroleumproben. Selbst die Refraktion der einzelnen Fraktionen (vgl. Vf., *Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind.* 10. 250; C. 1903. II. 1478) nimmt mit dem Kp. u. der geringen Löslichkeit in Chlf.-A.-Mischung zu. Auch der Brechungsindex der zwischen 150 und 270° übergehenden Fraktionen kommt dem der Ölproben selbst annähernd gleich. Ebenso wie mit der Chlf.-A.-



Mischung kann man durch die Best. der Brechungsindizes der einzelnen Fraktionen entscheiden, ob eine vorliegende Petroleumprobe amerikanischen oder europäischen Ursprungs ist. Dagegen kann man auch mit Hilfe des Refraktometers die einzelnen europäischen Petroleumsorten, wie russisches, rumänisches, galizisches und österreichisches Petroleum, nicht voneinander unterscheiden. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 12. 293—96. Dez. 1905. Würzburg.)  
ROTH-Breslau.

## Technische Chemie.

H. Keil, *Versuche, aus Wässern mit hohem Gehalt an kohlsaurem Magnesium bei gleichzeitig hohem Gipsgehalte das kohlsaurer Magnesium durch Zusatz von Kalkmilch zu entfernen.* Brauwässer, welche im Hektoliter ca. 10 g  $MgH_2(CO_3)_2$  u. entsprechend viel Gips enthalten, sind für die Bierbereitung zu beanstanden, da sich diese Stoffe, wie quantitative Vers., die in Gemeinschaft mit Deinhardt u. Hildebrandt ausgeführt wurden, ergaben, fast vollständig miteinander umsetzen u. das entstehende  $MgSO_4$  in höchst ungünstiger Weise auf das Bier einwirkt. Um die kohlsauren Mg- und Ca-Salze aus dem W. zu fällen, kann in der Praxis nur Kalkmilch in Frage kommen. Bei Fällung in der Kälte wurde ein Drittel, in der Warmwasserreserve bei ca. 50° nur ein Viertel der Magnesia gefällt. Wurde das W. erst gekocht, die abgeschiedenen kohlsauren Salze abfiltriert und das Filtrat in der Kälte, bezw. bei 50° gefällt, so wurde in beiden Fällen insgesamt auch nur je ein Drittel des Mg gefällt. Demnach wäre die Fällung ohne vorheriges Kochen in der Kälte am einfachsten, doch ist die Wrkg. zu gering. Man muß vielmehr W. von obiger Zus. mit Kondenswasser von der Dampfkochung verschneiden oder anderes W. verwenden. (Wchschr. f. Brauerei 22. 665—66. 18/11. 1905. Berlin. Analyt. Lab. d. Versuchs- und Lehranstalt f. Brauerei.)  
HAHN.

Oskar Simmersbach, *Magnetische Aufbereitung phosphorreicher Eisenerze in den Vereinigten Staaten von Amerika.* Vf. beschreibt die elektromagnetische Aufbereitung der phosphorreichen Mineville-Eisensteine von WITHERBEE, SHERMAN & COMP., Port Henry, N.-Y. Die Anlage besteht aus 3 Hauptabteilungen, der Zerkleinerungs-, der Erzscheidungs- und der Wiederaufbereitungsanlage. Aus z. B. 800 t Roherz mit 59,59% Fe und 1,74% P wurden 680 t Aufbereitungsprodd. mit 67,34% Fe und 0,675% P neben apatitischen Prodd. (je 60 t) mit a) 3,55% Fe und 12,71% P, u. b) 12,14% Fe u. 8,06% P gewonnen, die als Düngemittel Verwendung finden können. In anderen Fällen können die sich ergebenden Abfälle zur Mörtel-, Betonbereitung oder dergl. angewendet werden. Bezüglich der Einrichtung der vier in der Aufbereitungsanlage zur Verwendung kommenden magnetischen Erzscheider, Wenström-, Rowand-Type F-, Ball & Norton- und Wetherill-Type E-Separatoren sei auf das Original verwiesen. (Stahl u. Eisen 25. 1296—1300. 15/11. 1905.)  
ROTH-Breslau.

Otto Brücke, *Tetrachlorkohlenstoff als technisches Fettlösungsmittel.* Gegenüber STERN (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 12. 236; C. 1905. II. 1396) weist Vf. darauf hin, daß bei einer Ölsaaterextraktionsanlage der höhere Anschaffungspreis einer Apparatur für Tetrachlorkohlenstoff sich weit eher durch die Ersparnisse an Feuerversicherungsprämie ausgeglichen sein wird, als bei einer gleich großen Knochenextraktionsanlage. Im übrigen führt der Verfasser eine Berechnung an, die er bereits in der Zeitschrift Naphta gegenüber HIRSCH (Seifensiederzeitung 32. 799) aufgestellt hat, und nach der die Arbeitsweise mit  $CCl_4$  sich selbst unter ungünstigen Verhältnissen besser als mit Bzn. stellt. Allerdings ist durchaus erforderlich, daß

der  $\text{CCl}_4$  von guter Beschaffenheit, u. daß die ganze Apparatur u. Armatur sachgemäß sind. Ein Vorzug des  $\text{CCl}_4$  ist nach Vf. noch, daß derselbe auch aus feuchten Substanzen Öle zu lösen vermag, so daß ein Vortrocknen der feuchten Ölsaaten, Knochen etc. nicht erst nötig ist. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 12. 299—301.)  
ROTH-Breslau.

Frédéric Reverdin, *Übersicht der neuen Farbstoffe mit Bezug auf ihre Anwendung in der Färberei.* Forts. von C. 1905. II. 721. (Mon. scient. [4] 19. II. 881—90. Dez. 1905.)  
PRAGER.

J. M. Eder und E. Valenta, *Fortschritte und Neuerungen in der Herstellung und Verwendung photographischer Präparate.* Ein Überblick über die Arbeiten im Jahre 1904. (Die Chem. Ind. 28. 671—76. 15/11. und 711—16. 1/12. 1905.)  
ROTH-Breslau.

W. Schellens, *Über das Verhalten von pflanzlichen und tierischen Textilstoffen zu Metallsalzlösungen.* Vf. untersuchte die Fähigkeit der Fasern, Metallsalze und Hydroxyde aus ihren Lsgg. aufzunehmen. Hierbei treten ähnliche Verhältnisse zu Tage wie bei den Farbstoffen. Es scheinen zwei Vorgänge nebeneinander zu verlaufen: Durch die Kapillaritätswirkung der Fasern wird die Konzentration der Metallsalzlsgg. verringert; die Faser hält einen Teil des gel. Salzes zurück, ohne eine Zerlegung desselben in S. u. Base zu bewirken. Andererseits üben die Fasern eine Fixierungswirkung aus, indem sie bei Behandlung mit Metallsalzlsg. einen Teil der Base in der Weise aufnehmen, daß sie ohne Anwendung chemischer Agenzien nicht mehr von der Faser zu trennen ist. Vf. benutzte zu seiner Unters. als Fasermaterial *Baumwolle, Filtrierpapier, Eruchthaare von Eriodendron anfractuosum, Jute, tierische Wolle* u. verschiedene Sorten *Seide*. Von Metallsalzen wurden angewandt: *Eisenchlorid, Eisenacetat, Sublimat, Quecksilbercyanid, Quecksilberacetat, Bleinitrat, Kaliumdichromat, Kaliumnitrat*. Bezüglich der in den einzelnen Fällen erhaltenen Zahlenwerte muß auf das Original verwiesen werden. Von den Resultaten der Unters. sei folgendes hervorgehoben. Die Fasern nehmen aus verd. Lsgg. von  $\text{FeCl}_3$  relativ mehr Fe auf, als aus konz., aus alkoh. Lsgg. mehr als aus wss. Lsgg., aus Eisenacetatlsg. mehr als aus Eisenchloridlsg. Die strukturlose Zellulose verhält sich ebenso wie die Baumwollfaser (Watte); dagegen liefert ausgefällte Seide wesentlich kleinere Werte als die Seidenfaser. Quecksilbercyanid, welches bekanntlich kein meßbares Leitvermögen besitzt, zeigt auch gegenüber den Fasern ein besonderes Verhalten; es wird wohl absorbiert, aber fast gar nicht fixiert. Die normal dissocierte Quecksilberacetatlsg. lieferte dagegen wieder hohe Absorptions- und Fixationswerte. Bleinitrat wurde von allen Fasern absorbiert, aber nur von Eriodendron, Wolle und Seide, nicht von Watte und Baumwolle, fixiert. Aus Kaliumdichromatlsg. wurde von Eriodendron, Seide, Jute und Wolle Chromoxyd fixiert; Kalium geht nicht mit an die Faser. Kaliumnitrat wird von allen Fasern, wenn auch ungleich schnell, reduziert; am langsamsten reduziert Papierfaser, am schnellsten Seide.

Vf. stellte noch fest, daß *Jodlösung* zwar auf reine Zellulose ohne Wrkg. ist, daß jedoch von Eriodendron, Seide, Jute, Wolle Jod fixiert wird. (Arch. der Pharm. 243. 617—27. 28/11. [17/10.] 1905. Straßburg.)  
PRAGER.



## Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 32a. Nr. 164619 vom 9/3. 1904. [6/11. 1905].

Jacob Bredel, Höchst a/M., *Verfahren zur Erzeugung von Gegenständen aus geschmolzenem Quarz*. Um ein Eingehen von Luftblasen in den geschmolzenen Quarz u. ein zu schnelles Abkühlen desselben bei seiner Formgebung zu verhindern, wird das Schmelzgut aus dem Schmelzbehälter durch einen luftleeren Kanal in die ebenfalls luftleere Gießform geleitet. Kanal und Form werden dabei ebenfalls bis auf die Schmelztemperatur des Quarzes beheizt.

Kl. 40a. Nr. 165455 vom 24/3. 1905. [18/11. 1905].

Zinkgewinnungs-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren der Zugutemachung von zinkhaltigen Erzen und Hüttenerzeugnissen*. Das geröstete oder ungeröstete Gut wird mit Schwefelsäuren ausgeläutet und das Zink mittels Ätznatrons als *Zinkhydroxyd* gefällt. Dabei wird in der nach Entfernung dieses Nd. erhaltenen *Natriumsulfatlauge* durch Behandeln mit Ätzkalk ein Teil des Sulfats wieder in Ätznatron zurückverwandelt, um von neuem zur Fällung frischer Mengen Zinksulfatlauge zu dienen. An Stelle von Ätzkalk kann zur Regenerierung der Ätznatronlauge aus der Natriumsulfatlauge bei genügend kalkhaltigem Gute das geröstete Gut selbst als Kaustisiermittel benutzt werden. Ist das Gut dolomithaltig, so wird die bei der Laugung mit Schwefelsäure erhaltene Lsg. von *Zinksulfat* und *Magnesiumsulfat* so in zwei Teile geteilt, daß der Gehalt an Magnesiumsulfat des einen Teiles dem Zinksulfatgehalt des anderen Teiles möglichst äquivalent ist, worauf der erste Teil mit der Ätznatron-Natriumsulfatlsg. behandelt und der herbei erhaltene Nd. von Zink- und Magnesiumhydroxyd als Fällungsmittel für den zweiten Teil benutzt wird, infolge dessen ein nur wenig Magnesiumhydroxyd enthaltendes Zinkhydroxyd erhalten wird.

Kl. 42i. Nr. 165512 vom 28/6. 1904. [17/11. 1905].

William Henry Bristol, Hoboken (V. St. A.), *Kombiniertes Thermoelement besonders zum Messen hoher Temperaturen*. Man hat schon zur Verbilligung von aus Platin und Platinlegierungen bestehenden Thermoelementen die Verbindungsleitung zwischen dem teuren Platinelement und dem Meßinstrument aus billigem, weniger widerstandsfähigem Metall hergestellt. Bei dem neuen Thermoelement werden nun aus gleichem Grunde die Verbindungsstellen zwischen dem Primärelement und den Leitungsdrähten ziemlich nahe an die h. Lötungsstelle des Primärelements herangebracht, u. es werden die Verhältnisse so gewählt, daß die sekundären Thermoströme, welche durch die Zuführung von Wärme nach den Verbindungsstellen zwischen den teuren und billigen Metallen entstehen, einander aufheben und neutralisieren, so daß der Erfolg derselbe ist, als wenn das Primärelement sich einheitlich bis zu den kalten Enden erstreckte.

Kl. 45i. Nr. 165354 vom 24/6. 1902. [15/11. 1905].

F. Sauer, Potsdam, *Verfahren zur Abtötung schädlicher Lebewesen in geschlossenen Räumen unter gleichzeitiger Desinfektion dieser Räume durch Gasgemische*. An Stelle der bisherigen Zumischung von giftigen Gasen zu der in den Räumen enthaltenden Luft soll nun letztere durch ein schwereres Gas, welches an der tiefsten Stelle des betreffenden Raumes eingeleitet wird, allmählich nach oben verdrängt werden.

Um gleichzeitig auf mikrobe Krankheitserreger tödend zu wirken, werden dem Verdrängungsgase entsprechende Mengen desinfizierender Gase oder Dämpfe beigemischt.

**Kl. 48b. Nr. 165249** vom 19/8. 1904. [13/11. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 163544 vom 11/6. 1904; vgl. C. 1905. II. 1704.)

**Hugo Krieger**, Düsseldorf, *Vorrichtung zum Entfernen des überflüssigen Zinks aus verzinkten Röhren*. Die Vorrichtung des Hauptpatentes wird dahin verbessert, daß der Abstreifstopfen aus mehreren federnd angeordneten Teilen besteht, so daß sich die Asbeststücke, die auf den Armen sitzen, fest an die innere Wandung des Rohres anlegen u. das Zink abstreifen; dabei sind die Asbeststücke auf den Armen entsprechend den verschiedenen Rohrweiten verstellbar.

**Kl. 48b. Nr. 165977** vom 19/5. 1903. [15/11. 1905].

**L. Gührs Wwe.**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines schmelzflüssigen, aluminiumhaltigen Zinkbades zur Erzeugung hochglänzender Zinküberzüge*. Zur Herst. von glänzenden Zinküberzügen, die außerordentlich fest an der Unterlage haften, wird nun ein Zinkbad verwendet, bei dessen Herst. mit dem Zink gleichzeitig ca. 0,5% Aluminium und 0,2% Wismut eingeschmolzen werden. Dabei werden Aluminium u. Wismut zweckmäßig in Form einer Zink-Aluminium-Wismutlegierung zur Anwendung gebracht.

**Kl. 53i. Nr. 165037** vom 11/11. 1904. [4/11. 1905].

**Willem Jansen Jan Hendrikszoon**, S'Gravenhage, *Verfahren zur Herstellung einer Oxyhämoglobinlösung*. Das Verf. besteht darin, daß eine in bekannter Weise mit Kochsalzlg. behufs Entfernung der letzten Serumteile centrifugierte Blutkörperchenmasse mit Asbest und W. in einem Schüttelapp. behandelt und hierauf die Oxyhämoglobinlg. von dem das Stroma zurückhaltenden Asbest durch Filtrieren getrennt wird.

**Kl. 78b. Nr. 165090** vom 13/4. 1904. [10/11. 1905].

**J. D. Riedel**, A.-G., Berlin, *Verfahren zur Darstellung der Polythionsäuren und Sulfopolythionsäuren für die Zwecke der Zündholzfabrikation*. Die zur Herst. von Zündhölzer-Zündmassen empfohlenen Polythionate u. Sulfopolythionate (Pat. 105061 und 157424; vgl. C. 1900. I. 494 u. C. 1905. I. 1450) werden nun erhalten, wenn man auf die aus l. Thiosulfaten durch Bariumsalze oder andere als Fällungsmittel brauchbare Salze gefällten Thiosulfate Kupferoxydsalze gemäß der Gleichung:



einwirken läßt. Geschieht letzteres in Ggw. von fein verteiltem Schwefel, so werden die Sulfopolythionate erhalten.

**Kl. 80b. Nr. 164536** vom 21/9. 1902. [6/11. 1905].

**Walther Mathesius**, Hörde i. W., *Verfahren zur Herstellung eines zementartigen hydraulischen Pulvers aus Hochofenschlacke*. Die Herst. dieses hydraulischen zementartigen Pulvers geschieht nach Analogie des dem gleichen Erfinder geschützten Verf. zur Zerkleinerung und Aufschließung von Thomasschlacke durch Dämpfen der letzteren (Pat. 137345, Kl. 16) in der Weise, daß nun die erstarrte Hochofenschlacke in geschlossenen Gefäßen der Einw. von gespanntem Wasserdampf bis zum Zerfall in Pulverform ausgesetzt wird.

**Kl. 85c. Nr. 165414** vom 9/8. 1904. [9/11. 1905].

**Friedrich Wilhelm Dunkelberg**, Wiesbaden, *Vorrichtung zur chemischen*,



*mechanischen und biologischen Reinigung von Wasser.* Ein äußerer wasserdichter Cylindermantel von etwa 3,60 m lichter Weite und 4,0—5,0 m Höhe aus Backsteinmauerung oder Stampfbeton, auf wasserdichtem Fundament, umgibt mehrere eiserne, verzinkte, fein geschlitzte Röhren, die in ausgesparten Nischen desselben angeordnet sind und eine größere Anzahl aufrecht- und übereinanderstehender Drainröhren aus Ton u. dgl. umschließen, welche das rohe W. vorreinigen und durch etwa 0,7 mm offene Schlitze in der metallischen Umhüllung fein verteilt in das eigentliche, nun folgende Filtermaterial (Koks- und dann Sandschicht) gelangen lassen. Ein innerer Cylinder von etwa 1 m lichter Weite ist von zahlreichen, mit feinkörnigem Kies gefüllten Drainrohren wagerecht durchbrochen, die das W., welches in dem zwischen beiden Cylindermänteln enthaltene, oben genannte Filtermaterial gereinigt worden ist, in den Hohlraum des inneren Cylinders gelangen lassen, von dessen Boden es nach Bedarf abfließen kann. Dabei durchdrückt die Luft vom inneren Cylinder aus durch die zahlreichen Öffnungen ständig das Filtermaterial und steigert dessen reinigende Kraft.

### Bibliographie.

- Altshofen, E. P. v., *Die Chemie des Gärtners und Landwirts.* Berlin 1905. 8. m. Figuren. Gebunden. Mark 2,50.
- Barral, E., *Précis d'Analyse chimique quantitative.* Paris 1905. 8. 864 pg. av. 310 figures. Mark 10.  
Du même auteur: *Précis d'Analyse chimique qualitative.* 1903. 496 pg. av. 144 figures. Mark 6.
- Bermbach, W., *Die Akkumulatoren, ihre Theorie, Herstellung, Behandlung und Verwendung, mit Berücksichtigung der neueren Sammler.* Leipzig 1905. 8. VII u. 173 SS. m. 25 Figuren. Mark 3.
- Berthelot, M., *Traité pratique de Calorimétrie chimique.* 2. édition, revue et corrigée. Paris 1905. 8. XIII et 317 pg. av. 27 Figures. Mark 5.
- Binz, A., *Verwendung der wichtigeren organischen Farbstoffe.* Praktische Übungen im Unterrichtslaboratorium. Bonn 1905. gr. 8. VIII und 43 SS. mit 4 Figuren. Mark 1.
- Borgman, J., *Die Rotlederfabrikation.* Praktisches Handbuch für die gesamte Lederfabrikation. Bearbeitet von O. KRAHNER. Teil II: Die Oberlederfabrikation. Berlin 1905. gr. 8. VIII u. 194 SS. m. Abbildungen. Mark 8.  
Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1904—1905. 396 u. 202 SS. m. Abbildungen. Mark 20.
- Brühl, J. W., *Die Entwicklung der Spektrochemie.* Berlin 1905. 8. 37 SS. Mark 1.
- Burg, C. L. Van der, *Atlas met graphische voorstellen van de chemische Samenstelling van 267 Voedingsmiddelen in Nederlandsch-Indië.* Amsterdam 1904. gr. 8. VI u. 34 pg. m. 6 colorierten graphischen Tafeln. Mark 3.
- Charrin, *Les Poisons de l'organisme. Poisons du tube digestif.* 2. édition. Paris 1905. 8. 199 pg. Mark 2.
- Deventer, C. M. Van, *Beknopte Scheikunde der Metalen.* Amsterdam 1904. 8. 66 pg. m. Schreibpapier durchschossen. cart. Mark 2.
- Fovcau de Courmelles, *Traité de Radiographie médicale et scientifique.* Avec préface par A. D'ARSONVAL. 2. édition, revue et augmentée. Paris 1905. 8. 510 pg. av. 176 figures. Mark 8,50.

- Haber, F.**, Thermodynamik technischer Gasreaktionen. 7 Vorlesungen. München 1905. gr. 8. XV und 296 SS. mit 19 Figuren. Leinenband. Mark 10.
- Jahrbuch**, Technisch-chemisches, 1903. Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie. Herausgegeben von **B. Biedermann**. Jahrgang 26. Braunschweig 1905. 8. m. 36 Figuren. Leinenband. Mark 15.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften**. Begründet von **J. Liebig** und **H. Kopp**, herausgegeben von **G. Bodländer** u. **W. Kerp**. Für 1898. Heft XI. Braunschweig 1905. gr. 8. SS. 2891—3091. Mark 8.  
 Jahrgang 1898, jetzt vollständig, 3094 SS. Mark 122.
- Jumeau, L. P.**, Le Phosphate de Chaux (gisements connus) et les exploitations aux Etats-Unis en 1905. Paris 1905. 8. 200 pg. av. 1 carte et 34 figures. Mark 8,50.
- Ketzcher, P.**, Leitfaden der anorganischen Chemie. Leipzig 1905. 8. XII u. 84 SS. Leinenband. Mark 1,60.
- Landolt-Börnstein**, Physikalisch-chemische Tabellen. 3., umgearbeitete und vermehrte Auflage, herausgegeben von **R. Börnstein** u. **W. Meyerhoffer**. Berlin 1905. 4. XVI u. 861 SS. Leinenband. Mark 36.
- Lassar-Cohn**, Die Chemie im täglichen Leben. Gemeinverständliche Vorträge. 5., verbesserte Auflage. Hamburg 1905. 8. VII u. 329 SS. m. 22 Figuren. Leinenband. Mark 4.
- Lueger, O.**, Lexikon der gesamten Technik und ihrer Hilfswissenschaften. Im Verein mit Fachgenossen herausgegeben. 2., neu bearbeitete Auflage. (8 Bände.) Band II. Stuttgart 1905. Lex. 8. 800 SS. mit Abbildungen. Halbfranzband. Jeder Band Mark 30.
- Minet, A.**, Le Four électrique; son origine, ses transformations et applications. Fascicule 1. Paris 1905. 8. pg. 1—74 av. portraits et 49 figures. Mark 4.
- Nitroglycerinsprengstoffe**. — Versuche zur Prüfung der Empfindlichkeit gefrorener u. halbgefrorener Nitroglycerinsprengstoffe gegenüber plastischen. Berlin 1905. 4. 36 SS. Mark 1.  
 Inhalt: **Will, W.**, Mitteilungen aus der Centrale für wissenschaftlich-technische Untersuchungen zu Neubabelsberg. — Berichte der Kgl. Bergwerksdirektion zu Saarbrücken.
- Papius, K. v.**, Das Radium und die radioaktiven Stoffe. Gemeinverständliche Darstellung nach dem gegenwärtigen Stande der Forschung. Berlin 1905. 8. VIII und 90 SS. mit 36 Figuren. Mark 2.
- Pellizza, A.**, Chimica delle Sostanze coloranti. Teoria ed applicazione alla tintura delle fibre tessili. Milano 1905. 12. VIII e 840 pg. Mark 4,50.
- Possanner, B. v.**, Chemische Technologie der landwirtschaftlichen Gewerbe. 4. Auflage. 4 Bände. Wien 1905. gr. 4. 1600 SS. mit 12 Plänen, 87 Tafeln (17 in Farbendruck) und 2000 Figuren. Mark 36.  
 Einzelne: Band I: Wasser und Wärme, Stärkefabrikation, Bierbrauerei. Mark 10. — Band II: Zuckerfabrikation. Mark 10. — Band III: Spiritusfabrikation, Essigerzeugung, Weinbereitung etc. Mark 12. — Band IV: Industrie der Mineralöle und Fossilien. Mark 4.
- Ritsema, J. C.**, en **Sack, J.**, Index Phytochemicus. Stelselmatig overzicht van alle Plantenstoffen, naar het Koolstofgehalte gerangschikt. Met opgave van de formule, de sijnemie, de percentische Samenstelling, het molecuulgewicht, het Kook-en smeltpunt, alsmede de literatuur. Bewerkt in het Laboratorium van het Koloniaal Museum te Haarlem. Amsterdam 1905. gr. 8. 86 pg. Mark 7.