

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 21.

20. November.

Apparate.

Maurice Hamy, *Über Spiegelspektroskope*. Verbesserung der bisherigen Spiegelspektroskope zur Erzielung eines möglichst ebenen u. ausgedehnten Gesichtsfeldes. C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 590—91. [7/10*.] Löb.

Georg W. Berndt, *Ein Apparat zur Bestimmung der Verdampfungswärme* ist vom Vf. konstruiert worden, bei dem der Dampf, nachdem er einen Wasserabscheider passiert hat, durch ein Schlangenrohr geleitet wird, das in einem Calorimeter mit abnehmbarem Deckel befestigt ist. Das Calorimeter ist hochglanzpoliert und vernickelt und steht auf Korkfüßen in einem zweiten, innen hochglanzpolierten Messingzylinder. Man wiegt es samt allem, was dazu gehört, vor und nach seiner Füllung mit W., dessen Temperatur man an einem bis unter die Mitte des Gefäßes reichenden Thermometer ablesen kann und für dessen gleichmäßige Durchwärmung ein im Deckel des Calorimeters sicher geführter Rührer sorgt. Das Kondensat fängt man, sobald es regelmäßig tropft (2—3 Tropfen in der Sekunde), in einem bis auf $\frac{1}{10}$ g genau gewogenen Becherglas auf und liest in demselben Augenblick das Thermometer ab. Nachdem die Temperatur des Calorimeters um etwa 4° gestiegen ist, entfernt man das Becherglas und bestimmt die Menge Kondensat. Die Berechnung erfolgt nach der Formel:

$$V = \frac{(M + C\sigma) \cdot (te - ta) - m \left(T - \frac{te + ta}{2} \right)}{m}$$

wo M die M. des W., C die des Calorimeters, m die des Kondensats ist, σ die spezifische Wärme des Calorimeters (Messing 0,093), c die der untersuchten Fl., T die Siedetemperatur der untersuchten Fl., ta die Anfangstemperatur, te die Endtemperatur des Calorimeters.

Vf. hat seinen App. auch geeignet gemacht, um die Verdampfungswärme unter erhöhtem Druck zu bestimmen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 20. 232—87. 28/9. Cöthen. Physik. Lab. des Polytechnikums.) LEIMBACH.

O. Sackur, *Selbsttätiger Regulator zur Erzielung konstanter Stromstärken bei wechselnder Betriebsspannung*. BREDIG und HAHN (Ztschr. f. Elektrochem. 7. 259; C. 1901. I. 553) haben ein durch eine Capillare abgeschlossenes Knallgasvoltmeter zur Messung von Stromstärken empfohlen, da sich in seinem Innern ein der Stromstärke proportionaler Druck einstellen muß, der an einem Manometer abgelesen wird. Benutzt man als Manometerflüssigkeit Quecksilber, so kann man dieses Ampèremanometer als Stromregulator benutzen. In dem Manometerrohr sind drei Platinkontakte so angebracht, daß sowohl beim Sinken der Quecksilbersäule wie beim Steigen je ein Stromweg geschlossen wird, der den zu regulierenden Strom entsprechend verstärkt oder schwächt. Auf diese Weise wird, unabhängig von allen

Spannungsschwankungen, ein Oszillieren der Stromstärke um den gewünschten Mittelwert erzielt. Die Brauchbarkeit des App. wird durch einige Versuchsreihen erwiesen, bei denen die mittlere Stromstärke mittels eines zweiten eingeschalteten gewöhnlichen Knallgasvoltameters durch Messung des entwickelten Gasvolumens kontrolliert wurde. Bei Spannungsschwankungen von über 15%, schwankte die mittlere Stromstärke um weniger als 2%. Ferner erwies sich die Temperatur eines Widerstandsofens bei Spannungsänderungen konstant. Der App. ist für Gleich- und Wechselstrom bis etwa 10 Amp. brauchbar und wird von der Firma FRANZ HUGERSHOFF in Leipzig in den Handel gebracht. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 674—75. 11/10. [22/9.]; Chem.-Ztg. 31. 1062—63. 23/10. Breslau.) SACKUR.

Rasch, *Alkoholdilutimeter*. Der App. (Fabrikant ALEX. KÜHLER & SÖHNE, Ilmenau i. Th.) hat den Zweck, die Herstellung von verd. Alkohol aus starkem zu erleichtern; er wird in zwei Abarten: Nr. I für Spiritus 90—91° und Nr. II für Spiritus dilutus 68—69°, in den Handel gebracht. Er ist ein Aräometer mit drei Skalen und eingeschmolzenem Thermometer. Auf der mittleren, roten Skala wird die scheinbare Stärke des zu verdünnenden A. abgelesen, diese durch die Angabe des Thermometers auf die wirkliche korrigiert und von letzterer aus auf der linken (schwarzen) Skala das Volumen W. abgelesen, welches notwendig ist, um den A. auf die gewünschte Stärke zu bringen. — Will man gewichtlich arbeiten, so verfährt man in gleicher Weise, nur daß man an der rechten schwarzen Skala die zuzusetzende Wassermenge abliest. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 516. 1/10.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Hawksworth Collins, *Bemerkungen und Schlüsse, die aus einer Betrachtung der Zahlen resultieren, welche das internationale Komitee (1905) für die Atomgewichte der Elemente gibt. Schlüsse, welche zu einer Bestimmung der Konstitution und Struktur eines jeden Elementes führen*. Die Elemente sind Multipla des Wasserstoffs. Außer Stickstoff haben alle Elemente mit ungerader Valenzzahl auch ein ungeradzahliges Atomgewicht, Elemente mit gerader Valenzzahl geradzahlige Atomgewichte; das bezieht sich aber nur auf die Elemente, deren Atomgewicht unter 63 liegt. Außer Argon, Eisen und Nickel sind die auf $O = 16$ bezogenen Atomgewichte ganze Zahlen oder ein wenig größer als die nächste ganze Zahl. Dieses Plus rührt von kondensiertem Protyl her. Neunmal entspricht dem Zuwachs 4 im Atomgewicht ein Anwachsen der Valenzzahl um 2 Einheiten.

Über diese Differenz 4 spekuliert der Vf. in kurz nicht wiederzugebender Weise, ebenso über elektropositive Eigenschaften der Metalle. Reduziert man die Atomgewichte im Verhältnis 35 : 35,45, so werden die Atomgewichte von Be, Mg, Si, Cl und Br fast ganzzahlig. Br wird dann, der ungeraden Valenz entsprechend, 78,94, also fast gleich 79, einer ungeraden Zahl. Das Plus von 0,45 beim Atomgewicht des Cl rührt von addiertem Protyl her. (Chem. News 96. 176—77. 11/10. Cambridge.) W. A. ROTH-Greifswald.

Erich Müller, *Zur Erklärung der Überspannung*. KAUFLEB hat kürzlich (S. 1473) den Nachweis zu führen versucht, daß die Wrkg. der Überspannung nur auf einer lokalen Temperaturerhöhung der Elektrode beruht. Diese Ansicht ist sicher nicht richtig, denn sonst könnte die B. von oxydierenden Säureanionen (Chloraten etc.) an Elektroden mit Überspannung nicht erklärt werden. Es ist vielmehr notwendig, mit NERNST anzunehmen, daß der entwickelte Sauerstoff, bezw.

Wasserstoff ein höheres Potential besitzt. Jede Reaktionsbeschleunigung kann zwei Ursachen haben, eine Vermehrung des Potentials und eine Verringerung des chemischen Widerstands. Die letztere Ursache kann also dieselbe Wrkg. hervorrufen wie die erstere, und das ist bei den Verss. von KAUFLEER offenbar der Fall. Daß die KAUFLEERSche Anschauung falsch ist, wird an einer weiteren Reihe von Beispielen aus der Literatur gezeigt. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 681—85. 18/10. [27/9.] Stuttgart.) SACKUR.

Fritz Weigert, *Studien über die Wirkung der Depolarisatoren*. Die Unters. ist hauptsächlich experimenteller Natur. Es wird im Prinzip die von NERNST und MERRIAM vorgeschlagene Versuchsanordnung (rotierende Spitzenelektrode; cf. Ztschr. f. physik. Ch. 53. 235; C. 1905. II. 1213) benutzt, um eine Anzahl kathodischer u. anodischer Depolarisatoren zu untersuchen. Bei einer früher vom Vf. aufgestellten Gleichung (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 377; C. 1906. II. 84) für die elektrolytische Reduktion von gel. Sauerstoff war die B. von Wasserstoffsuperoxyd nicht berücksichtigt worden. Eine neue allgemeine Gleichung wird nicht aufgestellt, da in der vorliegenden Arbeit nur der „Grenzstrom“ quantitativ untersucht wird. Hierzu eignen sich besonders konzentrisch rotierende, ringförmige Elektroden. Auch bei diesen ganz symm. Elektroden ist ein einfacher Zusammenhang zwischen Rührgeschwindigkeit und Stromstärke nicht zu erwarten. Der zur Bezugselektrode ($\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{SO}_4, 2 \text{ n. H}_2\text{SO}_4; -0,674 \text{ Volt}$) führende Heber taucht neben der Pt-Elektrode in die Lsg.; eine Ortsveränderung hat keine merkbare Potentialveränderung zur Folge. Neben der Pt-Elektrode befindet sich noch in einer porösen Zelle eine reversible Zn- oder Cu-Elektrode in der Lsg. ($2 \text{ n. H}_2\text{SO}_4$). Die Spannung zwischen der reversiblen Elektrode und der rotierenden Pt-Elektrode, sowie zwischen dieser und der Bezugselektrode werden durch Kompensation gemessen u. auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen.

Die Elektroden werden für die verschiedenen Rührgeschwindigkeiten mit KMnO_4 -Lsg. geeicht.

Die Stromspannungskurven, welche bei der elektrochemischen Reduktion des *Permanganations* erhalten wurden, zeigen den typischen Verlauf einer nicht unendlich schnell wirkenden Depolarisation. Die bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten erhaltenen Kurven decken sich im unteren Teil (bis $-1,35 \text{ Volt}$), trennen sich von dem Gebiet an, wo die Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Diffusion groß wird, um im horizontalen Reststromgebiet bis zum Wasserstoffpotential im konstanten umgekehrten Verhältnis der Dicke der Diffusionsschichten zu verlaufen. Depolarisationspunkt $-1,4 \text{ Volt}$. Für Brom und Jod erhält man n. Kurven. Bei den Verss. mit *Kaliumbichromat* sind die Stromstärken nach vorheriger anodischer Polarisation der Elektrode kleiner als nach kathodischer Polarisation. Häufiges Umpolarisieren und schnelles Aufnehmen der Kurven verringert die Verzögerungserscheinungen. Als Diffusionskoeffizient wird bei $18-20^\circ$ $0,86$ gefunden. Kompliziert, infolge der stufenweisen Reduktion, sind die Erscheinungen bei der kathodischen Reduktion der *Jodsäure*. Bei einem gewissen Potential (ca. $-0,7$ bis $0,9 \text{ Volt}$) sinkt die Stromstärke bei konstantem Potential auf kleine, inkonstante Werte infolge von Jodausscheidung, steigt dann bei ca. $-0,6 \text{ Volt}$ rapid an, da sich Jodflocken von der Kathode ablösen; dann folgt innerhalb ca. $0,4 \text{ Volt}$ ein konstantes Grenzstromgebiet, bis bei 0 Volt mit der Wasserstoffentw. ein starkes Steigen der Stromstärke einsetzt. Besondere Verss. zeigen, daß die Jodmembran keinen den Stromabfall erklärenden Übergangswiderstand bildet; wohl aber ändert die poröse Hülle die Dicke der Diffusionsschicht. Aus JO_3' entsteht anfangs J' , das hindiffundierendes SO_3' zu Jod reduziert. Bei $-0,56 \text{ Volt}$ bildet sich dann wieder J' . Der Depolarisationspunkt, bei welchem die Reduktion $\text{JO}_3' \rightarrow \text{J}_2$ rasch eintritt, fällt mit dem Oxy-

dationspotential bei ca. $-1,18$ Volt zusammen. Zwischen $-0,8$ und $-0,9$ Volt existiert ein metastabiler Depolarisationspunkt für die Rk. $\text{JO}_3' \rightarrow \text{J}'$. Als Diffusionskoeffizient bei Zimmertemperatur ergibt sich $0,74$. Zwischen $-0,5$ und 0 Volt reagiert JO_3' auch an blankem Pt so rasch, daß die Erscheinungen n. verlaufen. Ein Vergleich von Verss. mit glatten u. platinieren Elektroden zeigt, daß bei wahrscheinlicher gleicher Dicke der Diffusionsschicht die wirksame Oberfläche der rauhen, platinieren Elektrode mit zunehmender Rührgeschwindigkeit immer größer wird. Mit *Bromsäure* erhält man ähnliche Kurven wie mit Jodsäure. Diffusionskoeffizient bei 18° $1,00$. Die Reduktion des BrO_3' zu Br' geht über einen Zwischenkörper (bromige S. oder weniger wahrscheinlich Brom). An KJO_3 in neutraler Lsg. konnte ebenfalls die Existenz eines Zwischenkörpers wahrscheinlich gemacht werden. Mit KClO_3 ergeben sich sehr schwankende Stromstärken, so daß der Körper nicht weiter untersucht wird. Verd. Salpeter-, Überchlor- u. Ferricyanwasserstoffsäure reagieren mit dem in saurer Lsg. an platinieren Pt entladene Wasserstoff zu langsam.

Persulfation reagiert ebenfalls langsam. Bei der Reduktion wird anscheinend intermediär H_2O_2 gebildet, das aber chemisch nicht nachzuweisen ist; Diffusionskoeffizient bei Zimmertemperatur $0,86$. Die Kurven für *Sauerstoff* verlaufen wie bei jedem nicht unendlich schnell wirkenden Depolarisator. Der Diffusionskoeffizient wird bei 16° zu $1,23$ gefunden. Der Depolarisationspunkt liegt bei sehr geringen Wasserstoffdrucken bei ca. $0,9$ Volt. Die stationären Zustände werden erst nach einigen Minuten erreicht, was auf einen Vorgang in der Elektrode selbst schließen läßt. Die Übergänge in der Kurve sind mit den konzentrisch rotierenden Elektroden sehr scharf. Primär bildet sich Wasserstoffsuperoxyd, das vom platinieren Pt sofort zersetzt wird, so daß sich mit dem von HÜFNER bestimmten Diffusionskoeffizienten eine Wertigkeit zwischen 1 und 2 ergibt. Nach vorhergehender anodischer Polarisation tritt die H_2O_2 -Bildung gegen die B. von H_2O zurück. An einer platinieren Pt-Elektrode werden nach kathodischer Vorbehandlung $5,2$, nach anodischer $3,5\%$ H_2O_2 gefunden, an glattem Pt 88 , bzw. 72% . Auf die mit *Wasserstoffsuperoxyd* erhaltenen Doppelkurven (kathodische u. anodische Depolarisation) sei hingewiesen, da eine Diskussion den Rahmen des Ref. überschreiten würde. Diffusionskoeffizient im Mittel $1,33$ u. $1,2$. In den beiden horizontalen Grenzstromgebieten haben die Ströme fast die gleiche Intensität. Die primäre Rk. scheint stets der Zerfall des H_2O_2 zu sein und die Reduktion desselben nur die Reduktion des Sauerstoffs. Ein deutliches Maximum in der anodischen Stromspannungskurve bei ca. $-1,5$ Volt ist ähnlich schon öfter beobachtet, aber noch nicht ausreichend erklärt worden. Der Vf. neigt der Ansicht zu, daß es sich um eine Veränderung der Elektrodenoberfläche bei zunehmender anodischer Polarisierung handelt, und stützt die Ansicht durch besondere Verss. Mit konzentrisch rotierenden Elektroden kann der Vf. mit *Wasserstoff* als anodischem Depolarisator die u. Reststromerscheinungen fast stets reproduzieren. Doch berechnet sich für den Grenzstrom stets ein bedeutend höherer Wert als der gefundene. Die Diskrepanz ist bisher nicht aufzuklären. Beim *Jodwasserstoff* ergeben sich zwei Grenzstromgebiete. Zuerst wird ($-0,8$ bis $-1,24$ Volt) J' zu J_2 oxydiert, die Elektrode bedeckt sich mit festem Jod, das bei $-1,24$ Volt bei der Oxydation zu JO_3' die Stromstärke rapide ansteigen läßt; dann beginnt das Grenzstromgebiet $\text{J}_2 \rightarrow \text{JO}_3'$. Der Vf. erklärt mit seinen Resultaten am Jod die von anderen Forschern gefundenen Resultate mit Chlor.

Der Vf. resümiert: Je nachdem das Depolarisationspotential vom Ruhepotential des Depolarisators abliegt, kann man zwischen schnell und langsam wirkenden Depolarisatoren unterscheiden. Praktisch so schnell, daß beide Potentiale zusammenfallen, reagieren an platinieren Pt die Oxydationsmittel Cl_2 , Br_2 u. J_2 , die Reduktionsmittel H_2 , J' und J_2 bei der Oxydation zu JO_3' . Rasch wirken MnO_4' , JO_4' , BiO_3' , O_2 , H_2O_2 reduzierend und oxydierend, langsam $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ und $\text{S}_2\text{O}_8''$. Ferner

werden die Resultate der Vorbehandlung der Elektrode zusammengefaßt. (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 513—52. 1/10. Berlin. Phys. Chem. Institut d. Universität.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Günther Schulze, *Über die elektrolytische Ventilwirkung der Metalle Magnesium, Antimon und Wismut.* Während die Metalle Chrom und Zinn keine Ventilwrkg. zeigen, wurde eine solche bei *Antimon* und *Wismut* in hervorragendem Maße, und zwar in fast allen Elektrolyten, festgestellt. *Magnesium* besitzt sie außer in Alkali- u. Carbonatlsg. auch in Natriumphosphat. Antimon hält die höchste Spannung (700 Volt) in verd. KCl-Lsg. aus, Wismut in verd. KOH (600 Volt). Die Empfindlichkeit gegen Erwärmen ist bei beiden Metallen gering, gegen Ausschalten bei Antimon groß, bei Wismut klein. Nimmt man die Dielektrizitätskonstante der wirksamen Ventilschicht (Ann. der Physik [4] 22. 543; C. 1907. I. 1174) als 1 an, so kann man aus der Formierungsspannung die Dicke der Haut berechnen, und erhält also erstere als Funktion der letzteren. Die entsprechende Kurve wird die Kurve der „Sperrfähigkeit“ bezeichnet. Sie hat für jedes, die Ventilwrkg. zeigende Metall eine andere Lage, ist aber von der Natur des Elektrolyten unabhängig. Man kann daher annehmen, daß die feste Haut innerhalb der wirksamen Schicht stets aus dem Oxyd des Anodenmetalles besteht. (Ann. der Physik [4] 24. 43—54. 8/10. [29/8.] Physikalisch-Technische Reichsanstalt. Charlottenburg.) SACKUR.

A. Dumanski, *Über die Leitfähigkeit der Elektrolyte in wässrigen Lösungen von Gelatine.* Die stark koagulierend wirkenden Elektrolyte haben in Kolloidlsgg. eine größere Leitfähigkeit als die normalen, die nicht koagulierenden eine kleinere. Doch hängt das Leitvermögen von verschiedenen Größen ab, von der Löslichkeit der Elektrolyte in den Kolloidteilchen und namentlich von der Querschnittverengung durch die Kolloidteilchen. Der Vf. bringt beide Arten der Beeinflussung in eine Formel. Die Verss. werden bei 25° mit Tauchelektroden in Probierröhrchen

gemacht. Die Abnahme des Querschnittes (π) ist fast genau $= \sqrt[3]{g^2}$, wo g das Gewicht der Gelatine ist. Die Reinigung der Gelatine durch Auswaschen geht sehr langsam. Die Gelatinelsgg. zeigen ein beträchtliches Leitvermögen, so daß der Vf. nur konz. Salzlsgg. untersuchen kann (0,25—1,0-n.). Ist das Leitvermögen in reinem

W. K_w , in Gelatinelsg. K_g , so ist $\frac{K_g}{1-\pi}$ stets etwas kleiner als K_w . Das rührt daher, daß die Gelatine fast die gleiche Menge KCl löst, wie das W., wie aus direkten Verss. hervorgeht. Ist das Leitvermögen, wenn statt der Gelatinelsg. die gleiche

Menge W. zugefügt wird, K'_w , so ist $K'_w = \frac{K_g}{1-\pi}$. KCl vermehrt die Quellung der Gelatine. Fügt man zur Gelatine mehr KCl-Lsg., als aufgenommen werden kann, so geht etwas Gelatine in die wss. Phase, u. zwar um so weniger, je größer die KCl-Konzentration ist. Die aufgenommene Menge ist zu gering, um das Leitvermögen zu beeinflussen. In konz. K_2SO_4 -Lsg. wirkt Gelatine wasserentziehend, weil sie mehr W. als K_2SO_4 einsaugt. K_2SO_4 beschleunigt die Quellung der Gelatine nicht. $\frac{K_g}{1-\pi}$ ist wenig von K_w verschieden, ebenso bei K_3PO_4 . Auch Verss.

an anderen Salzen zeigen, daß für diejenigen Salze, welche die Quellung der Gelatine begünstigen u. den Erstarrungspunkt erniedrigen, $\frac{K_g}{1-\pi} < K_w$ ist.

Die Leitfähigkeit der Elektrolyte ist in einem Gemisch zweier Lösungsmittel kleiner als im reinen Lösungsmittel. Diese Wrkg. ist der *Wirkung der Kolloide* analog. (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 553—62. 1/10. [17/7.] Leipzig. Phys.-chem. Inst.)

W. A. ROTH-Greifswald.

E. C. Franklin und H. D. Gibbs, *Die elektrische Leitfähigkeit von Methylaminlösungen*. GIBBS hat festgestellt, daß *Methylamin* ein beträchtliches Lösungsvermögen besitzt und daß seine Lsgg. den Strom leiten. Daher wurde eine systematische Unters. des Leitvermögens von Methylaminlsgg. im wesentlichen nach der von FRANKLIN und KEAUS benutzten Methode vorgenommen (Amer. Chem. Journ. 23. 277; C. 1900. I. 1188). Als gel. Stoffe wurden *Kaliumjodid*, *Acetamid*, *Benzolsulfosäureamid*, *m-Nitrobenzolsulfosäureamid* und *Silbernitrat* benutzt. Die Temperatur betrug 0°. Bei der graphischen Darstellung der Ergebnisse wurden die Logarithmen der Verdünnungen als Abszissen, die molekularen Leitfähigkeiten als Ordinaten aufgetragen. Beim Silbernitrat steigt die Kurve zuerst zu einem Maximum, sinkt dann zu einem Minimum und steigt bei wachsender Verdünnung wieder stark an. Einen ähnlichen Verlauf zeigen die Kurven der übrigen Stoffe, wenn auch nicht so ausgeprägt, u. ganz denselben die Leitfähigkeitskurve des Silbernitrats in Äthylamin nach KAHLENBERG und RUHOFF (Journ. of Physical Chem. 7. 254; C. 1903. II. 177). Zur Erklärung kann man sich der Anschauung von LEWIS anschließen (Ztschr. f. physik. Ch. 56. 179; C. 1906. II. 659), daß das Dissoziationsvermögen eines Lösungsmittels durch die reichliche Auflösung eines gut leitenden Salzes vermehrt wird, da ja die Eigenschaften einer solchen konz. Lsg. sich dem Verhalten des geschmolzenen Salzes, u. somit seiner starken Autoionisation nähern müssen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1389—96. Okt. [Juni.] STENFORD Univ. California.) SACKUR.

William Miller, *Zeemaneffekt an Magnesium, Calcium, Strontium, Zink, Cadmium, Mangan und Chrom*. Die Versuchsanordnung und die Ergebnisse, die in ausführlichen Tabellen gegeben werden, bieten im wesentlichen physikalisches Interesse. (Ann. der Physik [4] 24. 105—36. 8/10. [9/8] Göttingen. Physikalisches Inst. der Univ.) SACKUR.

Ernst Müller, *Das optische Verhalten der kolloidalen Metalle*. Gegenstand der Abhandlung ist die Absorption und Polarisation des Lichtes in den *kolloidalen Metalllösungen*, in denen die heterogenen Teilchen also Leiter der Elektrizität sind. Zum Vergleich wurde auch eine trübe *Mastixlsg.* untersucht. Während das Polarisationsmaximum des zerstreuten Lichtes bei der letzteren unter 90° gegen den einfallenden Strahl gemessen wird, liegt dieses Maximum bei frisch hergestellten kolloidalen *Goldlsgg.* unter 125°, bei *Platin* unter 112° und *Silber* unter 97,5° gegen den einfallenden Strahl. Hiernach müßte die Teilchengröße in der Reihe Au—Pt—Ag zunehmen. Die Lage des Absorptionsmaximums dagegen ergibt die Reihenfolge Pt, Ag, Au, falls man die Teilchen als elektromagnetisch resonierende Kugeln auffaßt.

Die Farbe der kolloidalen Metalllsgg. rührt im Gegensatz zu den trüben Lsgg. nicht nur von der diffusen Lichtstreuung her, sondern den Metallteilchen kommt eine Eigenfarbe zu. Beim Altern der Lsgg. und beim Zusatz von Säurespuren ändert sich die Farbe u. das Polarisationsmaximum wandert allmählich gegen 90° hin. Durch den Zusatz von etwas Gelatine wird der Farbwechsel und die Ausflockung verhindert, die Änderung der Polarisation bleibt jedoch unbeeinflusst. Diese Erscheinungen sind mit der Erklärung der optischen Eigenschaften durch die Teilchengröße allein nicht vereinbar. (Ann. der Physik [4] 24. 1—24. 8/10. [10/8.] Heidelberg. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

A. Werner, *Quantitative Messungen der An- und Abklingung getrennter Phosphoreszenzbanden*. LENARD und KLATT haben festgestellt (Ann. der Physik [4] 15. 243; C. 1904. II. 1531), daß das von den Erdalkalisulfiden ausgesendete Phos-

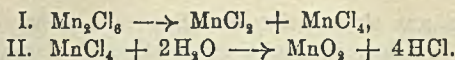
phoreszenzlicht stets aus einer Reihe von Banden besteht. Alle Beeinflussungen der Phosphoreszenz bestehen nur in einer relativen Änderung der Dauer und Intensität der einzelnen Banden. Im Anschluß an diese Unterss. sucht der Vf. das *An- und Abklingen jeder einzelnen Bande* durch quantitative Messungen festzulegen. Die meisten Verss. wurden an einem besonders geeigneten *Strontium-Zinkphosphor* angestellt, zur Intensitätsmessung des emittierten Lichts diente die photographische Methode, als erregendes Licht eine Quarz-Quecksilberlampe. Es ergab sich, daß auch die Abklingung jeder einzelnen Bande nicht einem einheitlichen Gesetz folgt, sondern nach Schluß der Erregung in 2 getrennten Prozessen verläuft, einem exponentiellen Abfall des sogenannten Momentanprozesses und gleichzeitig einem viel langsameren Ablauf eines Dauerprozesses. Die Bandenintensität nimmt mit der Größe der erregenden Intensität bis zu einem Maximum zu, eine Abhängigkeit der Bandendauer von der erregenden Intensität besteht jedoch nicht. Je nach der spektralen Zus. des erregenden Lichts wird Momentan- oder Dauerprozeß vorzugsweise erregt. Daraus geht hervor, daß sie getrennte Erregungsverteilungen besitzen müssen. (Ann. der Physik [4] 24. 164—90. 8/10. [31/8.] Kiel. Physikalisches Inst.)

SACKUR.

Anorganische Chemie.

Willis B. Holmes, *Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Mangandioxyd.* (Vorläufige Mitteilung.) Nach den Ergebnissen der bisherigen Unterss. ist es wahrscheinlich, daß dabei *Mangantrichlorid* und *Mangantetrachlorid* als Zwischenprodd. entstehen. Doch konnten diese Verbb. bisher nicht isoliert werden. Bei den früheren Unterss. wurde entweder eine äth. oder eine wss. Lsg. von HCl auf MnO_2 einwirken gelassen, und die erhaltenen Lsgg. analysiert. Im ersten Falle ist die Ggw. von W. bis auf die bei der Rk. selbst gebildete Menge ausgeschlossen. Vf. zeigt, daß bei der Einw. von HCl auf MnO_2 tatsächlich Mangantri- u. -tetrachlorid gebildet werden. Es gelingt, diese Verbb. zu isolieren, wenn man als Suspensionsmittel für das MnO_2 Tetrachlorkohlenstoff verwendet, in dem die entstandenen Prodd. vollkommen unl. sind. Bei den Verss. des Vfs. wurden 5 g gefälltes MnO_2 in einer langhalsigen 500 ccm-Saugflasche mit 200 ccm CCl_4 versetzt, die Flasche in einen geeigneten Schüttelapp. eingesetzt und unter Schütteln und Kühlen mit Eiswasser $1\frac{1}{2}$ Stdn. lang trockener HCl eingeleitet. Nach dieser Zeit ist die Rk. praktisch beendet. Der abfiltrierte CCl_4 ist frei von Mn, enthält aber etwas Chlor. Als Rückstand hinterbleibt ein Gemisch von $MnCl_3$ und $MnCl_4$. Dieser Rückstand wurde zunächst mit viel CCl_4 von der Hauptmenge der HCl befreit, während die letzten Spuren durch zweimaliges Schütteln mit etwas Ä. enthaltendem CS_2 entfernt werden konnten. Dann wurden durch Auswaschen mit durch feste CO_2 gekühltem Ä. ca. $\frac{2}{3}$ des vorhandenen $MnCl_3$ entfernt. Diese äth. Lsg. wurde analysiert.

Mangantrichlorid ist eine feste, fast schwarze M. mit schwach grünlichem Ton. Sie zerfällt leicht unter Entw. von Chlor und wird durch W. sofort zers. In absol. Ä. ist das Trichlorid mit violetter Farbe l. Beim Stehen im Exsiccator zerfällt es in $MnCl_3$ und $MnCl_4$. In absol. A. löst sich das Trichlorid mit weinroter Farbe. Diese weinrote Lsg. weist alle Eigenschaften einer Lsg. des Tetrachlorids auf. Wird sie mit viel absol. Ä. versetzt und in der Kälte stehen gelassen, so erscheint bald wieder die für das Trichlorid charakteristische Violettfärbung. Auf diese Weise kann jedes der beiden Chloride in das andere übergeführt werden. Dieses Verhalten und die Tatsache, daß nur die Hälfte des Mn gefällt wird, wenn die äth. Lsg. in W. gegossen wird, beweist, daß der Zerfall des Trichlorids, wie PICKERING (Journ. Chem. Soc. London 35. 654) angegeben hat, in 2 Stadien verläuft:



Die Zuz. des durch W. hervorgerufenen Nd. wurde noch nicht ermittelt.

Der in absol. Ä. unl. Rückstand ist *Mangantetrachlorid*. Es stellt eine rötlich-braune M. dar, die bei gewöhnlicher Temperatur und bei Abwesenheit von W. beständig ist, aber durch feuchte Luft schnell zers. wird. Bei Einw. von viel W. entsteht sofort ein Nd., der wahrscheinlich hydratisiertes MnO_2 ist. Beim Erhitzen auf 100° gibt es Chlor ab, während MnCl_4 zurückbleibt. In absol. A. ist es mit weinroter Farbe l. Absol. A. scheint das einzige Lösungsmittel zu sein, in dem sich das Tetrachlorid löst, ohne daß schnelle Zers. eintritt. Enthält der A. etwas W., so entfärbt sich die Lsg. schnell. Wird die alkoh. Lsg. mit viel W. verd., so wird alles Mn gefällt. MnCl_4 ist wahrscheinlich das erste Prod. der Einw. von HCl auf MnO_2 . (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1277—88. Sept. Kent Lab. of the Univ. of Chicago.)

ALEXANDER.

H. Pécheux, *Über die Thermoelktrizität des Nickels (Einfluß von Fremdmetalen)*. Vf. hat früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 397; C. 1906. II. 1177) ein Nickel-Kupfer-Thermoelement beschrieben und benutzt und sucht in der vorliegenden Unters. den Einfluß der Verunreinigungen des Handelsnickels festzustellen. Für drei Proben mit verschiedenem Gehalt an Cu, Fe, Co, C, Si und ungleicher Härte werden bei verschiedenen Temperaturen die EMK. gemessen und mit den eines Platin-Platiniridiumelementes verglichen. Die drei Proben verhalten sich verschieden. Längeres Ausglühen hebt die EMK., aber bei den drei Proben in ungleicher Stärke. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 591—93. [7/10*].) LÖB.

A. Brochet, *Über die Reaktionen des Nickelbades*. In saurer Lsg. bewirkt die Ggw. von H⁺ Gasentwicklung u. Abblättern des Ni; in Ggw. von Sulfaten bilden sich H_2SO_4 u. O, bis die Anode passiv ist und sich nicht mehr löst. Nickelsalze allein geben schlechte Resultate: das Chlorid veranlaßt die Abscheidung von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ auf der Kathode. Alkalisalze, besonders NH_4 -Salze, wirken günstig, indem komplexe Anionen entstehen, die das Ni liefern, z. B. $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$. Da während der galvanischen Vernicklung das Bad dauernd saurer wird, bezw. Hydroxyd abgelagert, empfiehlt Vf. statt des bisher üblichen Zusatzes von Natriumcitrat, in Ggw. von Chloriden unter Zugabe von Borsäure zu arbeiten. Auf die Passivitätserscheinungen an der Anode zurückzukommen, behält sich Vf. vor. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 627—28. [14/10*].) LÖB.

J. F. Snell, *Über die Nichtexistenz des β -Cadmiumjodids*. CLARKE u. KEBLER (Amer. Chem. Journ. 5. 235) haben die D.D. von *Cadmiumjodid*, das nach verschiedenen Methoden dargestellt worden war, bestimmt. Anteile, die a) durch Vereinigung der Elemente bei Ggw. von W., b) durch Einw. von KJ auf CdSO_4 und Umkrystallisation aus A. und c) durch Einw. von HJ auf CdCO_3 (ohne Entfernung des in der S. vorhandenen freien Jods) erhalten worden waren, gaben D.D. zwischen 5,61 und 5,73 bei $10,5$ — $18,2^\circ$. Dagegen zeigten Anteile, die durch Einw. von HJ auf metallisches Cd und durch Einw. von HJ auf CdCO_3 (unter Entfernung des freien Jods durch metallisches Cd) dargestellt worden waren, D.D. von 4,60 bis 4,69. Von BÖDIKER („Die Beziehungen zwischen Dichte u. Zusammensetzung bei festen und liquiden Stoffen“, Leipzig 1860) war früher die D. des Cadmiumjodids als 4,576 angegeben worden. CLARKE und KEBLER schlossen aus ihren Verss., daß Cadmiumjodid in zwei Formen existiere, von denen die gewöhnliche, mit höherer D. als α -Form, die mit niedrigerer D. als β -Form bezeichnet wurde. Vf. hat die

Unters. der genannten Autoren einer kritischen Nachprüfung unterzogen und fand, daß keinerlei Anzeichen für die Existenz eines Cadmiumjodids von niedrigerer D., als 5,6, vorhanden ist. Krystallisiert CdJ_2 aus Lsgg. in HJ, so entstehen Prodd. von niedrigerer D., die in jeder Beziehung dem sogenannten β -Cadmiumjodid ähnlich sind. Bei der Analyse ergab sich jedoch, daß diese neben CdJ_2 , HJ und W. enthalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1288—93. Sept. Chem. Lab. of the Univ. of Cincinnati.)

ALEXANDER.

Fr. Limmer, Über krystallisiertes Platin. Gelegentlich der Darst. von Kaliumplatinchlorür erhielt Vf. beim Verarbeiten der Mutterlauge auf Pt schöne, stark gewachsene Pt-Krystalle (vgl. JACQUELAIN, Journ. f. prakt. Ch. 1841. 22). Vf. stellte weitere Verss. über die Krystallbildung des Pt an: PlatinmoBr 1 Stde. geglüht, gibt dendritische Bildungen, das PlatinmoBr geht über in Platinschwamm. Platinchlorid verflüchtigte sich teils, teils blieb es als feinkrystallinische M. zurück. H_2PtCl_6 und $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ ergaben beim Glühen Platinschwamm, K_2PtCl_6 allein geglüht, deutliche Oktaeder, mit KCl geschmolzen, ergab es wesentlich größere Krystalle. Platinschwamm mit KCl erhitzt, blieb unverändert, mit Kupferchlorid ergab derselbe teils Oktaeder, teils schuppenartiges Pt, die erhaltenen Platinkryställchen bestanden aus reinem Pt. Vf. schließt aus seinen Beobachtungen folgendes: Feinverteilter Pt hat die Neigung, bei längerem Erhitzen krystallinisch zu werden, Cl steht in irgend einem Zusammenhange mit der Krystallbildung. (Chem.-Ztg. 31. 1025. 12/10.)

HEIDUSCHKA.

Th. Gross, Versuche über die chemische Zerlegung des Platins durch Wechselstrom. K_2CO_3 wird in einem Pt-Tiegel auf Gelbglut erhitzt und mehrere Stunden mit Wechselstrom behandelt (50 Wechsel pro Sekunde, 120 Volt, 35 Amp.), unter Zusatz kleiner Mengen KNO_3 . Das Pt wird angegriffen, es bilden sich in u. über der Schmelze graphitähnliche Nadeln. Nach dem Auswaschen der Schmelze bleibt ein brauner, im H_2 -Strom schwer zerlegbarer Körper. Derselbe ist in h. HCl, nach dem Glühen nur in Königswasser l., er gibt mit H_2S einen dunkelbraunen Nd. Im Filtrat befindet sich ein Körper, der nach dem Eindampfen ein rötliches, Pt-freies Pulver, ungeglüht in HCl l., durch KOH fällbar und nach dem Glühen durch Alkalien aufzuschließen ist. Ähnlich wie der braune Körper verhalten sich die bei der Elektrolyse erhaltenen Nadeln nach der Auflösung in Königswasser. — Der Vf. nimmt daher an, daß der Wechselstrom das Pt zerlegt hat. Das rötliche Pulver ist das Hydrat eines neuen Körpers, der zurückbleibende Pt-ähnliche ist der braune. Die aus sämtlichen Prodd. der Elektrolyse gewonnenen H_2S -Ndd. wiegen nach dem Glühen im H_2 -Strom 15% weniger als der Verlust von Tiegel und Elektroden. Gewöhnliches Pt ist nach der Elektrolyse in der Schmelze nicht mehr aufzufinden. Verss. mit KOH oder HNO_3 — H_2SO_4 als Leiter geben ähnliche Resultate. (Elektrochem. Ztschr. 14. 146—47. Okt. [22/9.*])

W. A. ROTH-Greifswald.

Henry Fay, Tellur-Zinn-Legierungen. In der gleichen Weise, wie die Legierungen von Tellur und Blei (Amer. Chem. Journ. 27. 81; C. 1902. I. 707) und die Legierungen von Tellur u. Antimon (Amer. Chem. Journ. 27. 95; C. 1902. I. 708) hat Vf. die Legierungen von Tellur und Zinn untersucht. Die mittels eines thermoelektrischen Pyrometers bestimmten EE. der verschiedenen Legierungen sind die in der untenstehenden Tabelle angegebenen.

Die Erstarrungspunktskurve der Zinn-Tellur-Legierungen ist sehr einfach u. der Kurve der Blei-Tellur-Legierungen sehr ähnlich. Sn u. Te vereinigen sich unter B. eines Zinntellurids, SnTe , das unzers. bei 769° schm. Diese Verb. bildet ein eutektisches Gemisch mit Te, das 85% Te enthält und bei 399° schm. Mit Sn bildet die Verb. gleichfalls ein eutektisches Gemisch, aber die Löslichkeit des Zinntellurids in Sn

ist so gering, daß die genaue Konzentration dieses eutektischen Gemisches nicht bestimmt werden kann. Der F. dieses Gemisches scheint mit dem F. des Zinns identisch zu sein, ein Verhalten, das auch schon bei anderen eutektischen Gemischen von niedriger Konzentration beobachtet worden ist. In den Blei-Tellurreihen bildet das Bleitellurid $PbTe$ ein eutektisches Gemisch, das 78,50% Te enthält. Zur Zeit der früheren Unterss. (l. c.) wurde angenommen, daß die Verb. eine feste Lsg. mit Pb bilde. Diese Annahme läßt sich nicht aufrecht erhalten. Die Mikrostruktur beider Reihen von Legierungen läßt es vielmehr sehr wahrscheinlich erscheinen, daß

Zinn %	Tellur %	Höherer E. °	Niedrig. E. °	Zinn %	Tellur %	Höherer E. °	Niedrig. E. °
—	100,00	446	—	50,00	50,00	769	—
2,50	97,50	438	399	60,00	40,00	761	—
5,00	95,00	432	399	65,00	35,00	735	232
10,00	90,00	419	399	80,00	20,00	590	232
20,00	80,00	414	401	90,00	10,00	405	233
30,00	70,00	494	399	95,00	5,00	238	232
35,00	65,00	536	400	100,00	—	232	—
40,00	60,00	634	399	—	—	—	—
48,23	51,77	769	—	—	—	—	—

in beiden Fällen ein eutektisches Gemisch von niedriger Konzentration vorhanden ist, obgleich in keinem der beiden Fälle die eutektische Struktur mit Sicherheit erkannt werden konnte. Die Ggw. der Verb. $SnTe$ ergibt sich nicht nur aus der Tatsache, daß der höchste E. bei der der Formel $SnTe$ entsprechenden Zus. liegt, sondern wurde auch nach TANMANN'S Thermalmethode nachgewiesen. Sodann wird die Verb. durch die Mikrostruktur deutlich angezeigt. Die 48,28% Sn enthaltende Legierung gibt beim Ätzen mit HNO_3 ein gleichmäßig dunkles Feld. Mit ansteigenden Mengen Te ist mehr u. mehr von dem eutektischen Gemisch erkennbar, bis die Zus. des reinen eutektischen Gemisches erreicht ist. Jenseits dieses Punktes findet man in das eutektische Gemisch eingebettete Krystalle von Te . Die Mikrostruktur der Legierungen von 50—100% Sn ist sehr unbefriedigend, da nur nach langem Glühen der Gleichgewichtszustand erreicht werden kann u. immer während der Erhitzung starke Oxydation eintritt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1265—68. Sept. Boston, Massachusetts. Inst. of Technology.)

ALEXANDER.

Lautsch und G. Tammann, *Über die Legierungen des Eisens mit Molybdän*. Zur thermischen Analyse wurde Eisen von KRUPP (0,07% C, 0,09% Si, 0,08% Mn) u. Molybdän (mit 3,4—3,7% Fe, 0,4% Al), hergestellt nach der Methode von GOLDSCHMIDT, unter H_2 in Magnesiagefäßen bei 1800—1900° im elektrischen Ofen zusammengeschmolzen; vor Einführung des durch Porzellan geschützten Thermoelementes bei 1600° wurde der H_2 durch N_2 verdrängt. Die Temperaturen sind auf den F. des Fe 1525° (entsprechend dem F. des Ni 1450°) bezogen. Die Umwandlungspunkte des Fe konnten bei Legierungen mit 1% Mo nicht mehr gefunden werden. Wegen des hohen F. des Mo (über 2100°) konnten nur Legierungen mit weniger als 70% Mo untersucht werden.

In dem im Original wiedergegebenen Diagramm fallen zwei Abnormitäten auf, welche in Zweistoff-Systemen nicht auftreten dürfen: Die Krystallisation der Schmelzen mit 10—30% Mo schließt mit kurzen Intervallen ab, deren Anfangstemperatur mit wachsendem Mo-Gehalt steigt, bis bei 30% Mo die Temperatur der bei 30—60% Mo beobachteten Haltepunkte (ca. 1310°) erreicht wird; diese Haltepunkte liegen ca. 45° tiefer als der Schnittpunkt der beiden Kurven des Beginnes der Krystallisation (von Fe-, resp. Mo-Mischkrystallen). Man muß daher

annehmen, daß sich eine Verbindung zwischen Fe und Mo bildet, deren Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit im Vergleich zur Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung der Schmelze durch die Krystallisation eine geringe ist, und infolgedessen ein pseudoternäres System vorliegt (cf. BAKHUIS ROOZEBOOM u. ATEN, Ztschr. f. physik. Ch. 53. 449; C. 1905. II. 1653). Um den Einfluß der als dritte Komponente des Systems wirkenden Verb. auf die Krystallisation zu übersehen, werden zunächst zwei Annahmen gemacht: Fe und Mo (ohne die Verb.) bilden zwei Reihen von Mischkrystallen mit einer Lücke (Haltepunkte bei 1310° zwischen 30 u. 70% Mo); die Verb. und Fe (und vielleicht auch Verb. und Mo) bilden keine Mischkrystalle miteinander (auch in Legierungen mit 1, 2,5 u. 5% Mo ist ein hartes gegen SS. widerstandsfähiges Strukturelement vorhanden). Ferner wird zur Vereinfachung angenommen, daß die Zus. der beiden gesättigten Mischkrystalle (Fe_1 und Mo_1) sich nicht ändert. Es liegt ein Fall eines ternären Systems vor, dessen Elemente bereits von SAHMEN und v. VEGESACK (S. 5) diskutiert wurden, der aber in einem Punkte von den dort besprochenen abweicht: der binäre, eutektische Punkt Fe + Verb. liegt nämlich bei tieferer Temperatur als der ternäre, eutektische Punkt $Fe_1 + Mo_1 + Verb.$ (denn die Temperatur der Intervalle bei 10–30% Mo sinkt mit abnehmendem Mo-Gehalt). Die daraus sich ergebenden besonderen Erscheinungen werden besprochen. Die ternäre, eutektische Schmelze muß Fe reicher sein als der Mischkrystall Fe_1 . Auf Grund der Abkühlungskurven und der mkr. Struktur der Legierungen kann man die Lage der einzelnen (11) Zustandsfelder und die Lage der Kurve der „inneren“ Zus. einer untersuchten Legierungsreihe angeben. Die Diskussion der experimentellen Resultate zeigt, daß die gemachten Annahmen zutreffen. In den während 20–30 Min. auf 1800 – 1850° erhitzten Schmelzen aus Fe und Mo (0–60% Mo) krystallisiert die Verb. nicht primär aus; von 0–27% Mo krystallisieren primär Fe-reiche Mischkrystalle, sekundär diese Mischkrystalle neben der Verb.; von 27–42,5% Mo primär Fe-reiche Mischkrystalle, sekundär $Fe_1 + Mo_1$, tertiär $Fe_1 + Mo_1 + Verb.$; von 42,5% Mo ab primär (in Nadeln) Mo-reiche Mischkrystalle, sekundär $Fe_1 + Mo_1$ und zuletzt das ternäre Eutektikum.

Wenn die innere Zus. der Schmelzen durch eine relativ langsame B. der Verb. von der Temperatur abhängig ist, könnte in den Schmelzen bei Temperaturen über 1800° die Menge der Verb. zunehmen. Reduziert man Gemenge von Fe_2O_3 und MoO_3 mit Al nach BILTZ u. GÄRTNER (Ber. Dtsch. Chem. 39. 3370; C. 1906. II. 1598), wird eine höhere Temperatur als 2300° erreicht, und die Legierungen enthielten bedeutend mehr von der Verb.; von 20–60% Mo war diese sogar primär krystallisiert und in einer Legierung mit 44,4% Mo in überwiegender Menge vorhanden. Erhitzen dieser Legierungen auf 1200° und nachheriges Abschrecken änderte ihre Struktur ebensowenig, wie bei der zuerst untersuchten Legierungsreihe. Der geringe Gehalt der aluminothermischen Legierung an Al (0,5%) u. Si (0,1%) kann nicht die Ursache der Unterschiede sein; die HESSESchen Tiegel, in denen die Herst. geschah, waren mit einer Paste aus reiner MgO ausgekleidet. Ob bei 1500 – 2500° in den Schmelzen während der Versuchszeiten das Gleichgewicht zwischen der Verb. und ihren Komponenten erreicht wurde, konnte nicht festgestellt werden.

Legierungen von 0–50% Mo wirken stark auf die Magnetonadel; von 50 bis 65% nahm diese Wrkg. schnell, u. zwar bei den aluminothermischen Legierungen stärker ab, und war von 70–100% Mo nicht mehr vorhanden.

Einen anderen Fall geringer Bildungsgeschwindigkeit einer Verb. haben TAMMANN u. SIEDE (Ztschr. f. anorg. Ch. 48. 53; C. 1906. I. 128) bei Al u. Sb beobachtet. Da fl. Al und Sb sich wenig ineinander lösen, war der Einwand möglich, daß das Lösungsgleichgewicht sich langsam herstellt und dadurch die B. der Verb. verzögert wird. Ein solcher Einwand, der den sonstigen Erfahrungen über die

Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtes zwischen zwei Fl. widersprechen würde, ist bei Mo und Fe, sowie bei Cr und Fe (s. folgendes Ref.) nicht möglich. (Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 386—401. 12/10. [22/8.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem. d. Univ.) GROSCHUFF.

W. Treitschke u. G. Tammann, *Über die Legierungen des Eisens mit Chrom*. Der eine der Vff. fand mit Levin bei einer Unters. des Schmelzdiagrammes von Fe und Cr, daß sich diese beim Erhitzen auf 1600° gewöhnlich nur unvollkommen mischen. Der Grund dieser schweren Mischbarkeit liegt aber, wie die Wiederaufnahme der Verss. durch die Vff. ergab, nicht in einer geringen Löslichkeit der beiden fl. Metalle ineinander, sondern in der hohen Viscosität des fl. Cr in der Nähe seines F. Da Porzellan von Cr bei 1600° stark angegriffen wird, wurden Magnesienschmelzen verwendet, um die Schmelzen bis etwa 1700° erhitzen zu können; die Abkühlungsgeschwindigkeit mußte eine erhebliche (2° pro Sek.) sein, damit nicht das Schutzrohr des Thermoelementes durchfressen wurde.

Das im Original wiedergegebene Schmelzdiagramm zeigt einige Abnormitäten, welche nur dann verständlich sind, wenn man in den Cr-Fe-Schmelzen, ebenso wie in den Mo-Fe-Schmelzen (siehe vorsteh. Ref.), die B. einer Verb. mit relativ geringer Bildungsgeschwindigkeit annimmt. Deshalb wurden auch einige aluminothermische Legierungen hergestellt. Die beobachteten Tatsachen werden im Original an der Hand eines schematischen Diagrammes und im Anschluß an die theoretischen Erörterungen von SCHREINEMAKERS (Ztschr. f. physik. Ch. 51. 573; C. 1905. I. 1549) als pseudoternäres System diskutiert.

Die Verb. ist mit Cr, bzw. Fe lückenlos mischbar (denn die aluminothermischen Legierungen zeigen u. Mk. nur Konglomerate von homogenen Mischkrystallen). Fe und Cr bilden bei geringeren Gehalten an der Verb. Mischkrystalle mit einer Lücke, welche bei höheren Gehalten an der Verb. verschwindet. Im Gebiete dieser Lücke ist (bei 1260° bei auf 1700° erhitzten Legierungen von 30—60% Cr) ein pseudoternärer, eutektischer Punkt vorhanden, bei welchem drei gesättigte, pseudoternäre Mischkrystalle (an Fe, Cr, bzw. Verb. reich) krystallisieren, sowie 3 Raumkurven, auf denen die Schmelze mit je 2 ternären Mischkrystallen im Gleichgewicht ist; nur eine dieser Kurven (die für Fe-, bzw. Cr-reiche Krystalle) endet im binären System. Die Zus. der zum Gebiete der Lücke gehörenden (gesättigten) Mischkrystalle wird durch 2 Kurven dargestellt, die von dem binären System Fe-Cr ausgehen und sich zwischen den beiden nicht im binären System endenden Raumkurven schneiden.

In den Schmelzen stellt sich zwischen 1700 und 2500° in ca. 5—10 Minuten annähernd Gleichgewicht zwischen Fe, Cr und ihrer Verb. ein. Kühlt man dann ziemlich schnell ab, so stellt sich bei den Temperaturen des Beginnes der Krystallisation (von 1500° an) ein solches Gleichgewicht während der Ausscheidung nicht mehr ein, und die Krystallisation vollzieht sich wie in einem Dreistoffsystem. Aluminothermische Legierungen zeigen eine andere Struktur wie die aus Cr u. Fe durch Erhitzen auf 1700° hergestellten; die Struktur wird aber die gleiche, wenn die aluminothermischen Legierungen einige Zeit auf 1700° erhitzt werden. Die Struktur der *Chromstähle* hängt nicht nur von ihrem Gehalt an Cr ab, sondern auch von der Temperatur, auf welche dieselben im fl. Zustande erhitzt wurden, wenn die Abkühlung bis zum Krystallisationsbeginn rasch erfolgt. — Die Legierungen von 0—80% Cr wirken auf die Magnetnadel ein. (Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 402—11. 12/10. [22/8.] Göttingen. Inst. für anorg. Chemie d. Univ.) GROSCHUFF.

Konstantin Jeriomin, *Über Kupfer-Wismut-Legierungen*. Die Metalle wurden zur thermischen Analyse im HESSEschen Tiegel über einem Gasgebläse unter Holz-

kohlepulver, resp. Borsäureanhydrid zusammengeschmolzen. Das Diagramm des Originals zeigt nur einen Kurvenast. Cu u. Bi bilden keine Verbb. In der Nähe des F. von Bi (bei weniger als 0,5% Cu) liegt ein eutektischer Punkt. Wenn Cu und Bi miteinander Mischkrystalle bilden, liegt der Gehalt der Endglieder ihrer Reihen jedenfalls unter 0,5% Bi, bzw. Cu. Die abweichenden Angaben von GAUTIER (Contribution à l'étude des alliages 1901. 110) sind wahrscheinlich durch B. von Kupferoxydul zu erklären. (Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 412—14. 12/10. [22/8.] Göttingen. Inst. für anorg. Chemie d. Univ.) GROSCHUFF.

G. Hindrichs, *Über die Legierungen des Zinks mit Cadmium.* (Cf. GAUTIER, Bull. Soc. d'Encour. [5] 1. 1293 [1896]; HEYCOCK u. NEVILLE, Chem. Soc. 1896—97. Nr. 176.) Zur thermischen Unters. wurden 30 g der Legierungen in Jenenser Glasröhren zusammengeschmolzen. Zn u. Cd sind fl. in allen Verhältnissen mischbar. Aus den Schmelzen scheidet sich praktisch reines Zn, bzw. Cd aus (eutektischer Punkt 270° u. 82,6% Cd); auch beim plötzlichen Abkühlen in Kältemischung konnten keine übersättigten Mischkrystalle erhalten werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 415 bis 418. 12/10. [22/8.] Göttingen. Inst. für anorg. Chemie d. Univ.) GROSCHUFF.

W. Gontermann, *Über Antimon-Blei-Legierungen.* (cf. GAUTIER u. CHARPY, Bull. Soc. d'Encour. [5] 1. 1293; 2. 394; Contribution à l'étude des alliages 1896 bis 1900. 107 u. 131.) Zur thermischen Analyse wurden gleiche Volumina (17 bis 28,5 g) der Legierungen unter H₂ (bezw. N₂) in Glasröhren zusammengeschmolzen. Pb und Sb sind flüssig in allen Verhältnissen mischbar. Aus den Schmelzen scheidet sich praktisch reines Pb, bzw. Sb aus (eutektischer Punkt 247° und 87% Pb). Bei der eutektischen Temperatur wurden zwei Haltepunkte gefunden, die 4—6° auseinander lagen; diese Differenzierung rührt weder von der B. einer Verb., noch von einer Rk. zwischen den festen Sb und Pb her. Da die Abnormität nur bei Schmelzen mit primärer Sb-Ausscheidung statt hat, beruht sie vielleicht auf einer verschiedenen Löslichkeit von großen und kleinen Sb Krystallen.

Dem von MATTHIESSEN (Pogg. Ann. 110. 190) auf der Kurve der Abhängigkeit des Leitvermögens von der Zus. bei etwa 60% Pb gefundenen Knickpunkt entspricht keine Verb. Die Abweichungen der Kurve vom geradlinigen Verlauf finden ihre Erklärung in den ungewöhnlich stark auftretenden Saigerungerscheinungen, welche auch durch Rühren sich nicht beseitigen lassen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 419—25. 12/10. [22/8.] Göttingen. Inst. für anorg. Chem. der Univ.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

G. Fr. Bergh, *Die organischen Verunreinigungen des Glycerins.* Vf. beobachtete, daß eine Glycerinsorte, welche den Anforderungen der Pharm. Suec. vollkommen genügte, noch beträchtliche Mengen Verunreinigungen enthielt. Neun verschiedene, gegen Lackmus neutrale Proben brauchten 0,4—1,8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge für je 100 g Glycerin zur Neutralisation. Durch Einw. von Wasserdampf vermehrte sich die Säuremenge, dies deutete auf die Anwesenheit von zusammengesetzten Äthern des Glycerins. Mit Alkali verseifte Proben wurden nach Zusatz einer dem Alkali äquivalenten Menge S. mit Wasserdampf destilliert. Es zeigte sich, daß, während die Säuremenge im Destillat konstant blieb, die nichtflüchtige S. nach längerem Stehenlassen oder Erwärmung immer weiter vermindert wurde. Nach erneuter Neutralisation der Säuren kehrte die verschwundene S. wieder zurück. Vf. schreibt dieses Verhalten der Ggw. einer Oxyssäure zu. Durch mehrtägiges Erwärmen des Glycerins mit Alkali wurden noch größere Säuremengen erhalten, des-

halb nimmt der Vf. an, daß wenigstens 2 Esteranhydride von verschiedener Spaltungsfähigkeit vorhanden waren.

Die nichtflüchtige S. besteht nach der Annahme des Vfs. aus der *Oxystearinsäure*, die teils als freie S., teils als Esteranhydrid vorhanden ist. Der Ag-Gehalt des Ag-Salzes der flüchtigen S. stimmte mit dem des Silberbutyrats überein, wahrscheinlich ist auch die S. mit der *Buttersäure* identisch, die im Glycerin als freie S. und als deren Glycerinester (*Monobutyryn*) vorkommt. Die Ggw. dieser sämtlichen Verunreinigungen ist von der Herstellungsmethode des Glycerins bedingt. (Svensk. farm. tidskrift 1907. Nr. 14. 15. 16; Pharmaz. Ztg. 52. 880. 19/10.)

HEIDUSCHKA.

Friedrich Anerbach und **Hermann Barschall**, *Studien über Formaldehyd*. II. Mitteilung. *Die festen Polymeren des Formaldehyds*. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 22. 584; C. 1905. II. 1081.) Angesichts der Widersprüche und Unklarheiten, die über die Natur der festen Polymeren des Formaldehyds herrschen, prüften die Vff. nach, in wie weit es sich bei denselben um verschiedene chemische Individuen handelt. Das *Paraformaldehyd* ist ein amorphes Polymeres von CH_2O von unbekannter, aber mindestens dreifacher Molekulargröße und mit einem je nach den inneren und äußeren Umständen schwankenden Gehalt an adsorbiertem W. Es wird durch Konzentrieren reiner CH_2O -Lsg. dargestellt, ist amorph, kolloidal, F. etwa $150\text{--}160^\circ$, l. sich bei 18° zu $20\text{--}30\%$ in W., unl. in A. und Ä., verändert sich bei 100° (Kochen mit W.) nicht und reagiert mit Na_2SO_3 -Lsg. — Das α -*Polyoxymethylen*, $(\text{CH}_2\text{O})_n$, wird aus 10 Raumteilen reiner, wss. Lsg. von CH_2O durch Zusatz von 1 Vol. konz. H_2SO_4 gebildet. Es ist undeutlich kristallinisch, F. 163 bis 168° im zugeschmolzenen Rohr, verflüchtigt sich im offenen Rohr, ohne zu schmelzen, ist zu 11% in W. von 18° u. 25° l., unl. in A. und Ä. und reagiert mit Na_2SO_3 . Schon bei 189° besteht der Dampf der Verb. im wesentlichen aus einfachen CH_2O -Moll. — β -*Polyoxymethylen*, $(\text{CH}_2\text{O})_n$, wird aus reiner, wss. CH_2O -Lsg. durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ seines Vol. konz. H_2SO_4 gefällt. Es ist kristallinisch, F. 163 bis 168° im geschlossenen Rohr, Kp. liegt unterm F., löst sich zu $3,3\%$ bei 18° und zu etwa 4% bei 25° in W., unl. in A. und Ä.; DD. beträgt bei 184° 32 und nimmt langsam mit der Temperatur zu. Beim Erhitzen auf 100° wandelt es sich in die γ -Verb. um; es reagiert mit Na_2SO_3 -Lsg. — Das γ -*Polyoxymethylen*, $(\text{CH}_2\text{O})_n$, wird aus Formelin (methylalkoholhaltiger CH_2O -Lsg.) durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ Raumteilen H_2SO_4 im Gemenge mit β -Polyoxymethylen gefällt und von diesem durch Extraktion mit Na_2SO_3 -Lsg. befreit; es ist deutlich kristallinisch, F. $163\text{--}165^\circ$ im geschlossenen Capillarrohr, verflüchtigt sich beim offenen Erhitzen, wie die bisher beschriebenen Polyoxymethylene. Die Löslichkeit beträgt ca. $0,1$ g in 100 ccm W. bei 18° u. 25° , unl. in A. u. Ä. Beim Kochen mit W. geht es in δ -Polyoxymethylen über. Bei 184 u. 198° gibt die γ -Verb. Dämpfe, die neben einfachen CH_2O -Moll. beträchtliche Mengen polymerer Moll. enthalten; der Anteil der letzteren nimmt im allgemeinen mit wachsendem Druck zu u. mit wachsender Temperatur ab; die DD. beträgt bei diesen Temperaturen 40 u. 60 . Mit Na_2SO_3 verbindet es sich nicht. — δ -*Polyoxymethylen*, $(\text{CH}_2\text{O})_n$, wird durch andauerndes Kochen von γ -Polyoxymethylen mit W. dargestellt; undeutlich kristallinisch, F. $169\text{--}170^\circ$ im geschmolzenen Capillarrohr; geringe Verunreinigungen erniedrigen F. Offen erhitzt schm. die Verb., während alle anderen CH_2O -Polymeren schon bei niedrigerer Temperatur verdampfen. Dies zeigt, daß die Dampftension der δ -Verb. geringer ist, als die seiner Isomeren. In W. ist es so gut wie unl., ebenso in A. und Ä. Die DD. nimmt zwischen 190 bis 240° langsam ab. Die δ -Verb. entsendet bei diesen Graden hochmolekulare Dämpfe, die nur sehr langsam in einfachere Moll. zerfallen. Mit Na_2SO_3 -Lsg. reagiert die Verb. nicht.

Das α -*Trioxymethylen*, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, entsteht durch Sublimieren von Polyoxymethylen

in wss. Vorlagen. Käufliches „Trioxymethylen“, oder β - + γ -Polyoxymethylen oder γ -Polyoxymethylen wurden aus Glasretorten im Metallbade und im langsamen N-Strome in eine mit wenig W. beschickte, mit Eis gekühlte Vorlage sublimiert. Das Destillat wurde der fraktionierten Dest. unterworfen und die aus den ersten Anteilen sich ausscheidenden Krystalle aus Ä. umkrystallisiert, oder durch Sublimieren in geschlossenen, knieförmig gebogenen Röhren gereinigt. Man kann das α -Trioxymethylen auch durch Na_2SO_3 -Lsg. von den anhängenden Verunreinigungen befreien. Farblose Nadeln oder stark lichtbrechende Prismen, die zähe und weich sind, F. 63—64° im geschlossenen Capillarrohr, Kp_{760} . bei 114,5°; es ist aber schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig. 100 ccm W. l. bei 18° 17,2 g bei 25° 21,1 g α -Trioxymethylen; in A. und Ä. ist es ll., ebenso in Methylalkohol, Aceton, Chlf., CCl_4 , CS_2 , Bzl., etwas schwerer in PAe. Im Gegensatz zu CH_2O und den leicht Formaldehyd abspaltenden Polyoxymethylenen gibt das α -Trioxymethylen keine der bekannten Aldehyd- oder Ketonrkk., selbst mit Na_2SO_3 reagiert es weder in alkal. noch saurer Lsg. Es besitzt demnach keinen reaktionsfähigen Aldehyd- oder Ketonwasserstoff. Wahrscheinlich ist es ringförmiger Konstitution. Wegen der geringen Reaktionsfähigkeit der Verb. und seiner Feuchtigkeit läßt sich die Analyse der wss. Lsgg. nur durch die Gefrierpunktsbest. ausführen; das gleiche gilt für die Best. der Löslichkeit.

Paraformaldehyd unterscheidet sich vom α -Polyoxymethylen hauptsächlich durch seine amorphe Beschaffenheit, seinen Gehalt an Adsorptionswasser und die damit zusammenhängenden Eigenschaften. Paraformaldehyd und die 4 Polyoxymethylene haben eine abgestufte Tendenz, CH_2O als Gas oder in wss. Lsg. abzuspalten; ihre wss. Lsgg. unterscheiden sich nicht von Formaldehydlsgg. Beim δ -Polyoxymethylen ist diese Tendenz am kleinsten, aber durch den Geruch eben noch wahrnehmbar.

Vf. besprechen schließlich noch die aus dem Vergleich der Dampftensionen der vier Polyoxymethylene sich ergebenden Schlüsse, die vor allem darin bestehen, daß die Dämpfe der Polyoxymethylene bei 25° nur zum kleinsten Teil aus Formaldehyd bestehen, vielmehr hauptsächlich polymere, als solche in W. praktisch unl. Molekelarten enthalten müssen. Das α -Trioxymethylen besitzt hingegen konstante Dampftension und konstante DD. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 27. 183—230. Okt. Berlin.)

PROSKAUER.

J. W. De Waal, *Über Licht und Wärme bei Aufbewahrung von Formaldehydlösungen*. Lsgg. von Formaldehyd, die 2 Monate hindurch in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt waren, zeigten eine geringe Volumenverminderung und Zunahme der D., was auf eine entsprechende Polymerisation des Formaldehyds schließen läßt. Ob die Lsg. im Dunkeln oder im Licht aufbewahrt worden war, machte hierbei keinen Unterschied. — Um den Einfluß des Lichtes auf die Oxydation des Formaldehyds zu Ameisensäure zu erfahren, wurden Formaldehydlsgg., deren Gehalt an S. titrimetrisch festgestellt war, mit und ohne Zusatz von FeCl_2 einmal unter Lichtzutritt und einmal im Dunkeln aufbewahrt, und von Zeit zu Zeit der Säuregehalt durch Titration ermittelt. Es zeigte sich, daß die Oxydation des Formaldehyds durch Licht befördert wird, aber nur in geringem Maße; bei Ggw. von FeCl_2 jedoch ist der Einfluß größer. Temperaturerhöhung befördert die Oxydation. (Pharmaceutisch Weekblad 44. 1207—13. 5/10. Culemborg.)

HENLE.

Hugh Marshall und Alexander Thomas Cameron, *Bernsteinsäure und ihre Kaliumsalze*. Die Fortsetzung der Unters. über die B. von Krystallen mit gekrümmten Flächen bei der Krystallisation des sauren, bernsteinsäuren Kaliums in Ggw. von Ferri- oder Chromsalzen (Proc. of the Royal Soc. of Edinburgh 25.

401; C. 1905. I. 671), die nun auch bei dem übersauren, bernsteinsäuren Kalium ähnliche Resultate ergab, machte es notwendig, die Existenzbedingungen der verschiedenen Kaliumsuccinate festzustellen, da in der diesbezüglichen Literatur (DOEPPING, LIEBIGs Ann. 47. 253; FEHLING, LIEBIGs Ann. 49. 155; SALZER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 3025) Widersprüche u. Irrtümer enthalten sind. Es konnten die folgenden vier Salze dargestellt werden: ($C_4H_4O_4 = Su$): KH_3Su_3 , $KHSu$, $KHSu, 2H_2O$ und $K_2Su, 3H_2O$. Das normale Kaliumsuccinat, $K_2Su + 3H_2O$, entsteht beim Zusammengeben von Legg. berechneter Mengen Bernsteinsäure u. K_2CO_3 ; man kocht, bis alles CO_2 vertrieben ist, und dampft stark ein. Das Salz kann aus W., worin es all. ist, umkrystallisiert werden; obwohl es an der Luft zerfließt, verwittert es langsam über Schwefelsäure; ebenso kann es durch Behandlung mit absol. A. oder durch Erwärmen auf 100° entwässert werden. Die konz., wss. Lsg. des Salzes absorbiert CO_2 und läßt hierbei das wasserfreie, saure Salz auskrystallisieren. D. des $K_2Su + 3H_2O$ ist 1,564. Das saure Kaliumsuccinat, $KHSu + 2H_2O$, entsteht aus dem normalen durch Zusatz von 1 Mol. Bernsteinsäure und krystallisiert bei nicht zu niedriger Temperatur in rhombischen, prismatischen Krystallen ($a:b:c = 0,5022:1:1,0161$; {100}, {010}, {110}, {011}, {01 $\bar{1}$ }, {11 $\bar{2}$ }), welche an der Luft verwittern. Aus wärmeren Legg. oder in Ggw. größerer Mengen des normalen Salzes scheidet sich das wasserfreie Salz in monoklinen Prismen ($\beta = 91^\circ 48'$; $a:b:c = 1,0081:1:1,3102$; {100}, {010}, {001}, {110}, {111}) ab, F. $240-242^\circ$ (unter Anzeichen von Zersetzung). D. des Hydrats 1,616, des wasserfreien Salzes 1,767. — Das übersaure Kaliumsuccinat, KH_3Su_3 , bildet glänzende, luftbeständige, monokline Prismen ($\beta = 94^\circ 36'$; $a:b:c = 0,9363:1:0,4068$; {010}, {110}, {210}, {301}, {111}, {131}, {11 $\bar{1}$ }), F. 162° , die durch absol. A. durch Abspaltung von Bernsteinsäure zersetzt werden; D. 1,559. — Von der Bernsteinsäure wurden folgende Zahlen bestimmt: F. 181° (unkorr.); D. 1,562; Löslichkeit in g per 100 g W.: $0^\circ -2,77$; $20^\circ -6,84$; $25^\circ -8,59$; $40^\circ -14,86$.

Die schnelle Verwitterung des Salzes $KHSu + 2H_2O$ läßt erkennen, daß seine Umwandlungstemperatur der gewöhnlichen sehr nahe liegt; durch eine dilatometrische Unters. des reinen, mit W. befeuchteten Salzes wurde der Tripelpunkt für $KHSu + 2H_2O$, $KHSu$ und KH_3Su_3 bei $22,5^\circ$ gefunden; bei der Besichtigung des Dilatometers mit einem Gemisch von $KHSu + 2H_2O$ und $K_2Su + 3H_2O$ wurde ein weiterer Tripelpunkt bei 14° festgestellt. $K_2Su + 3H_2O$ zeigt im Dilatometer bis 80° , KH_3Su_3 bis 50° , weder rein, noch in Berührung mit H_2Su oder $KHSu$ eine Veränderung. Die Resultate zahlreicher Lösungsverss., bei 0, 20, 25 und 40° angestellt, werden im Original in Tabellen und in einem Diagramm wiedergegeben. Aus diesen geht hervor, daß sich das einfach saure Salz bei 40° nicht mehr im Umwandlungsintervall befindet, so daß es über $30-35^\circ$ ohne Zers. umkrystallisiert werden kann; für das übersaure Salz liegt diese Temperatur in der Nähe von 80° . Besonders bemerkenswert ist, daß die Löslichkeit der Bernsteinsäure in Legg. ihres K-Salzes viel größer ist als in W. Die Differenz ist aber so groß, daß sie nicht auf die B. von $H'Su'$ -Ionen allein zurückgeführt werden kann; möglicherweise tritt die Ione H_3Su_3' auf, so daß das übersaure Salz von einer polymeren Bernsteinsäure abzuleiten wäre, wofür auch seine geringe D. spricht, welche nach der allgemeinen Regel größer sein müßte als die mittlere D. der Komponenten, falls es ein Doppelsalz wäre. (Proceedings Chem. Soc. 23. 214. [4/11.*]; Journ. Chem. Soc. London 91. 1519—37. Sept. Edinburgh. London. Univ. College.)

FRANZ.

E. Schulze u. Ch. Godet, Zur Kenntnis des Glutamins LXIII. Zweite Mitteilung. Im Anschluß an eine frühere Mitteilung (Landw. Vers.-Stat. 65. 237—46; C. 1907. I. 462) machen Vff. einige Angaben über das Drehungsvermögen des Glutamins, über die Löslichkeit in W. und einige Verbb. des Glutamins. Aus

Runkelrüben hergestelltes Glutamin zeigte $[\alpha]_D^{19} = +5,8^\circ$, bezw. $+6,0^\circ$. Aus Zuckerrüben $[\alpha]_D^{19} = +6,45^\circ$. Da früher hergestellte Präparate $[\alpha]_D = +8,2$ bis $+9,5^\circ$ zeigten, trotzdem dieselben alle nach dem gleichen Verf. hergestellt und in derselben Weise gereinigt waren, glaubten Vf. eine früher ausgesprochene Ansicht bestätigt, daß das Drehungsvermögen der aus Pflanzen dargestellten Glutaminpräparate ein schwankendes ist, bedingt durch die Anwesenheit der racemischen oder linksdrehenden Verb. neben dem rechtsdrehenden Glutamin. Die Löslichkeit von Glutamin in W. ist bei 16° 1 Teil : 25,7 Teile W. Mit Cd gibt Glutamin eine leicht krystallisierende Verb. $(C_6H_9N_2O_3)_2Cd$. Darst. durch Behandeln einer Glutaminlösung mit frisch gefälltem Cadmiumhydroxyd bis nichts mehr gelöst wird. Aus dem Filtrat durch vorsichtiges Einengen erhalten. Feine, prismatische Krystalle. Durch Kochen mit W. wird die Verb. unter Abscheidung von Cadmiumhydroxyd hydrolysiert. Mit Weinsäure gelang eine Verb. des Glutamins darzustellen, die auf 1 Mol. Weinsäure 1 Mol. Amid enthielt. Große, durchsichtige Krystalle, aus der wss. Lsg. im Vakuumexsiccator erhalten. Mit Oxalsäure u. Citronensäure wurden diese Verbb. nicht erhalten. (Landw. Vers.-Stat. 67. 313—19. 8/10. Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polytechn.)

BRAHM.

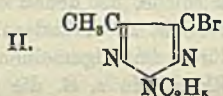
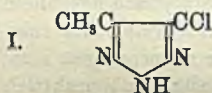
Fritz Weigert, *Über chemische Lichtwirkungen. I. Das Phosgengleichgewicht unter dem Einfluß der Bestrahlung.* Die photochemischen Rkk. lassen sich in zwei Gruppen einteilen, nämlich in solche, bei denen das Licht eine Arbeit gegen die chemischen Kräfte leistet, u. in solche, bei denen es nur katalytisch beschleunigend wirkt, ohne das Gleichgewicht selbst zu verändern. Der Nachweis einer rein katalytischen Wrkg. des Lichtes dürfte im allgemeinen schwer zu erbringen sein, weil die meisten photochemischen Rkk., wie z. B. die Chlorknallgasrk., praktisch vollständig verlaufen und eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit sowohl durch die Erhöhung des chemischen Potentials, wie durch Verringerung des chemischen Widerstandes erklärt werden kann.

Bei der *Carbonylchloridbildung*, nach der Gleichung: $CO + Cl_2 = COCl_2$, hat jedoch der Vf. eine Rk. gefunden, bei der experimentell nachgewiesen werden konnte, daß durch das Licht keine Gleichgewichtsverschiebung, sondern nur eine Vergrößerung der beiden zum Gleichgewichte führenden, inversen Reaktionsgeschwindigkeiten erzeugt wird. Die Verss. wurden zwischen 450 u. 500° in einem eigens konstruierten elektrischen Widerstandsofen, der den Eintritt des bestrahlenden Lichtes gestattete, nach der statischen Methode ausgeführt. Das Reaktionsgefäß aus Borosilicatglas war an ein Glasmanometer nach LADENBURG, an die Pumpe und das Vorratsgefäß mit Phosgen unter Vermeidung jeglicher Gummiverbindung angeschlossen. Nach unveröffentlichten Verss. von BODENSTEIN u. DUNANT beträgt die Dissoziation des Phosgens bei 480 , 500 und 510° 60 , 67 und 70% . Das im Dunkeln eingestellte Gleichgewicht wird durch Bestrahlung mit einer Bogenlampe oder der Quecksilberlampe aus gewöhnlichem, Uviol- oder Quarzglas nicht verändert. Trotzdem besitzt das Licht auch in der Nähe des Gleichgewichtes noch eine deutliche *beschleunigende Wirkung*, wie ebenfalls direkt nachgewiesen wurde. Der Ofen wurde durch eine Scheidewand in 2 Hälften geteilt, die abwechselnd bestrahlt werden konnten, und von denen jede ein Reaktionsgefäß enthielt, die ihrerseits durch eine mit Index versehene Capillare verbunden waren. Zunächst wurde in beiden Hälften das Gleichgewicht eingestellt; dann wurde die Temperatur des Ofens verändert u. eine von den Hälften bestrahlt. Stets zeigte die Bewegung des Index, daß in dem bestrahlten Raum die Gleichgewichtsverschiebung der Temperaturänderung rascher folgte, als in dem dunkeln, unabhängig davon, ob eine B. oder Dissoziation des Phosgens eintrat. (Ann. der Physik [4] 24. 55—67. 8/10. [31/7.])

SACKUR.

A. Tamburello u. A. Milazzo, *Einwirkung der fetten Diazokohlenwasserstoffe auf Cyan und seine Derivate. III. Halogenverbindungen.* (Forts. der Arbeit von PERATONER u. AZZARELLO S. 1491.) Wie Cyan, reagieren auch seine Halogen-derivate ziemlich heftig mit den fetten Diazokohlenwasserstoffen in äth., etwas konz. Lsg. unter B. analoger Verbb., wobei aber in der Regel nur die *N-Alkyläther* erhalten wurden. Nur in einem Falle, bei der Rk. mit Diazoäthan u. Chlorcyan in sehr verd., äth. Lsg., gelang es, das einfache Additionsprod. selbst zu isolieren. Die neuen Oso-triazolverb. sind sehr beständige Körper, die unter vermindertem Druck sich unverändert destillieren lassen u. das Halogen, das danach an C gebunden sein muß, nur schwer bei der Best. nach CARIUS abspalten. Die besten Ausbeuten lieferte CNCl, während beim Bromid geringe Verharzung eintrat u. aus dem Jodid überhaupt kein Reaktionsprod. mehr erhalten werden konnte. Das Diazoäthan war, wie auch bei den früheren Verss., reaktionsfähiger als das Diazomethan. Weiter sprechen die Verss. für die Formeln: ClC:N , bzw. BrC:N für das Chlor- und Bromcyan.

Experimenteller Teil: *3-Chlor-4-methylsotriazol*, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_3\text{Cl}$ (Formel I.). B. beim Eingießen einer 1%ig., äth. Lsg. von CNCl in eine gut gekühlte Lsg. von Diazoäthan (aus 3 cem Nitrosoäthylurethan u. 40 cem absol. Ä.), verd. mit 300 cem absol. Ä. Weiße Nadelchen (aus wasserfreiem Bzl.), F. 77–78°, l. in W. mit saurer Rk., gibt mit AgNO_3 einen flockigen, weißen, mit HgCl_2 einen pulverförmigen, weißen, und mit CuSO_4 einen blauen Nd. — *N-Äthyl-3-chlor-4-methylsotriazol*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{Cl}$. B. aus einer äth. Lsg. von Diazoäthan (aus 3 cem Nitrosoäthylurethan)



durch 1 g CNCl in 10 cem Ä. Gelbliche Fl., Kp_{10} , 86–88°, unl. in W. — *N-Äthyl-3-brom-4-methylsotriazol*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_3\text{Br}$

(Formel II.). B. wie die vorher beschriebenen Verbb., aus einer konz. Lsg. von Diazoäthan u. CNBr, Fl., Kp_{10} , 84–85°, unl. in W. — *N-Methyl-3-chlor-osotriazol*, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_3\text{Cl}$. B. aus konz., k. Lsgg. von Diazomethan und CNCl, Fl. Kp_{19} , 62–65°, über 260° heftig explodierend. — *N-Methyl-3-brom-osotriazol*, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_3\text{Br}$, flüchtige, stechend riechende Fl., Kp_{12} , 62–65°, über 260° heftig explodierend. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 412–18. 15/9. Palermo. Chem. Inst.)

ROTH-Cöthen.

A. Guyot, *Kondensation der Oxalester mit den tertiären aromatischen Aminen.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 933–37. 20/8.–5/9. — C. 1907. II. 143.)

DÜSTERBEHN.

A. Guyot, *Kondensation von Oxalsäureäthylester mit Dimethylanilin in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* (Kurze Referate nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 310 u. 406.) Nachzutragen ist folgendes: Der *Tetramethyldiaminodiphenylglykolsäureäthylester* wird durch alkoh. Kalilauge leicht verseift, doch ist die freie S. sehr wenig beständig. Wird die blaue Lsg. der Chlorzinkverb. des Esters mit verd. NH_3 versetzt, so fällt *Tetramethyldiaminodiphenylaminoessigsäureäthylester*, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2$ = $[(\text{CH}_2)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, aus; farblose, am Licht sich rasch gelb färbende Blättchen aus A., F. 96–97°, sl. in A., l. in Eg. mit blauer Farbe, wird durch alkoh. Natronlauge fast augenblicklich verseift. Die aus dem Na-Salz durch verd. Essigsäure in Freiheit gesetzte *Tetramethyldiaminodiphenylaminoessigsäure*, weiße Krystalle, F. gegen 170° unter Entw. von NH_3 , schm. auf dem Hg-Bad oberhalb 200° noch nicht, ist l. in Eg. mit blauer Farbe und liefert bei der Oxydation mittels Ferricyanalkalium in alkal. Lsg. augenblicklich reines *Auramin* vom F. 130°.

Der *Hexamethyltriaminotriphenylaminoessigsäureäthylester* läßt sich durch sd. alkoh. Kalilauge nicht verseifen. Zur Darst. der freien S. erhitzt man ein äquimolekulares Gemisch von Dimethylanilin und Tetramethyldiaminodiphenylaminoessigsäure in

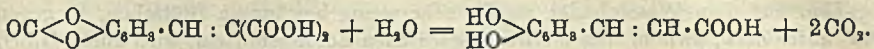
Eg.-Lsg. auf dem Wasserbade; weiße, sehr wenig beständige Blättchen, F. gegen 195° unter Zers., swl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, wird durch H_2SO_4 bereits bei 60° in CO und Krystallviolett gespalten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 937—46. 20/8.—5/9. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

E. Tassilly und J. Leroide, *Über das Monojodguajacol und -veratrol.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 929—33. 20/8.—5/9. — C. 1907. II. 46 u. 976.) DÜSTERBEHN.

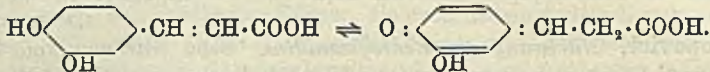
J. Popovici, *Nitrierung des Benzoylvanillins.* Beim Nitrieren von Benzoylvanillin durch Lösen in k., konz. HNO_3 erhielt Vf. durch Ausfällen mit W. aus der HNO_3 -Lsg. in 70% Ausbeute ein Benzoylnitrovanillin, dessen Nitrogruppe die o-Stellung zur Aldehydgruppe einnimmt; dies wurde durch Identifizierung mit dem durch Einw. von Benzoylchlorid auf (v)-o-Nitrovanillin erhaltenen (v)-o-Nitrobenzoylvanillin und Spaltung mittels Alkali in Benzoesäure u. (v)-o-Nitrovanillin bewiesen. — Experimentelles. *Phenylhydraxon des Benzoylvanillins*, in Eg.-Lsg. dargestellt, gelbliche Prismen, F. 209—210°, ll. in A., Eg., unl. in W. — (v)-o-Nitrobenzoylvanillin, $C_9H_7(CHO)(NO_2)(OCH_3)(O \cdot COC_6H_5)(1:2:3:4)$, aus Benzoylvanillin u. rauchender HNO_3 bei 0 bis -10°, isoliert durch Fällen mit Eiswasser, aus Eg. (l. 1:5), farblose, dicke Prismen, F. 97°, ll. in den meisten Lösungsmitteln, wl. in W. — *Phenylhydraxon des (v)-o-Nitrobenzoylvanillins*, $C_{21}H_{17}O_5N_2$, aus Eg.-Lsg., goldgelbe Tafeln, F. 192°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3504—6. 28/9. [9/8.] Bukarest. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

Frédéric Reverdin, *Über den Methylester der Amino-p-dimethylaminobenzoesäure (Fortsetzung und Berichtigung.)* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 995—1001. — C. 1907. II. 1333.) SCHMIDT.

Hermann Pauly und Karl Neukam, *Über den cyclischen Kohlensäureester des Vinylbrenzcatechins.* Anschließend an die Arbeit von PAULY (S. 691) berichten Vf. über den cyclischen Kohlensäureester des als Stammsubstanz zahlreicher natürlicher Prodd. wichtigen Vinylbrenzcatechins, $OC \langle O \rangle C_6H_5 \cdot CH : CH_2$. — PERKIN gibt (Journ. Chem. Soc. London 59. 161) einem dibromiertem Methylenäther des Vinylbrenzcatechins die Formel $Br_2C \langle O \rangle C_6H_5 \cdot CH : CH_2$. Gegen diese Formulierung spricht die Bildungsweise der Substanz, weil freies Br die Methylenäthergruppe nicht angreift, und weil die Gruppe $\text{—} \langle O \rangle C : Hg_2$ sich stets als sehr veränderlich erweist. Eine Nachprüfung hat ergeben, daß das PERKINSsche Styrol unbedingt eine unangegriffene Methylenäthergruppe enthält. — Zur Darst. von 3,4-Dioxybenzalmalonsäurecarbonat, $C_{11}H_8O_7 = OC \langle O \rangle C_6H_5 \cdot CH : C \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$, erwärmt man Protocatechualdehydcarbonat, Malonsäure u. Ameisensäure 9—10 Stdn. lang auf ca. 65°. Die Säure bildet farblose Nadelchen aus Ä. + Aceton vom F. 197° (korr.) unter Zers. Sie ist ll. in Aceton und Alkoholen; l. in Essigester u. k. Eg.; wl. in Bzl., Ä. und k. W. Die Lsg. in letzterem fluoresciert violett; kocht man sie auf, so erzeugt $FeCl_3$ eine schwarzgrüne Färbung (die übrigen Lsgg. geben bräunlichgelbe Rk.). In H_2SO_4 löst sich die Säure citronengelb; sie addiert kein Br. Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht unter stürmischer CO_2 -Entw. ein bei ca. 245° schm., wl. Körper, vielleicht das Anhydrid des Kaffeesäurecarbonats. — Mit wss. Pyridin gibt das Dioxybenzalmalonsäurecarbonat sehr leicht, unter Verseifung der Estergruppe und Spaltung des Malonsäurerestes, CO_2 ab u. geht ziemlich glatt in Kaffeesäure über:

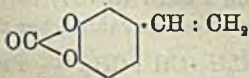


Gelbe Nadelchen aus Ä. + Aceton; F. 198° (korr.) (der F. ist Schwankungen unterworfen). Die gelbe Färbung kann man erklären durch die Annahme, daß die Säure mindestens teilweise zum Chinomethantypus isomerisiert ist unter dem Einflusse der m-ständigen Hydroxylgruppe:



Die gleiche Möglichkeit ist auch für das freie *Vinylbrenzcatechin* vorhanden, eine Auffassung, welche dessen Neigung zur B. von Farbstoffen u. Polymerisationsprodd. verständlich macht. Verseift man das Vinylbrenzcatechincarbonat sehr vorsichtig mit wss. 50%ig. Pyridin und verdunstet das Pyridin im Exsiccator, so fällt ein farb- u. geruchloses Öl aus (wahrscheinlich das freie Diphenol). Dieses nimmt gelbe Farbe an in dem Maße, wie das W. verdunstet; ein Zusatz von wss. Pyridin macht wieder farblos; vollkommen trockenes Pyridin bewirkt keine Entfärbung. Ähnliche Erscheinungen zeigt die Kaffeesäure. Beide Verb. lösen sich mit tiefgoldgelber Farbe in Alkalien; desgleichen werden ihre durch Pyridin entfärbten Lsgg. durch Alkalien stark gefärbt. Somit scheint wss. Pyridin nach der Phenol-, Alkali nach der Pseudophenolform hin zu verschieben. — Das durch Verseifung mit Pyridin gewonnene Öl (zwl. in PAe. und W., sonst ll.) polymerisiert sich, wie auch das Vinylbrenzcatechincarbonat, anscheinend sehr leicht und gibt in diesem Zustande Farbenrkk. KUNZ-KRAUSE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1617) hat sicher nur ein polymerisiertes Vinylbrenzcatechin untersucht; die eigentliche Substanz wird, wegen ihrer leichten Veränderlichkeit, kaum näher studiert werden können.

Durch trockene Vakuumdest. erhält man aus Dioxymbenzalmalonsäurecarbonat das *Vinylbrenzcatechincarbonat* von nebenstehender Formel. Da das Ausgangs-



material schwerer zersetzlich ist, andererseits aber eine lange Überhitzung nicht verträgt, so nehmen Vf. die Dest. in einem App. vor, dessen Einrichtung durch Abbildung u. genaue Beschreibung

erläutert wird. Derselbe besteht aus einem Kupferzylinder (9 cm hoch, 4 cm licht) mit hart eingelötetem Boden, dessen oberer, verstärkter Rand das Gewinde trägt, mittels dessen der Rotgußdeckel aufgeschraubt wird. Letzterer besitzt in der Mitte einen Stutzen mit Stopfbüchse zur Aufnahme des aus starkem Glase bestehenden Destillieraufsatzes. Die Dichtung der Stopfbüchse geschieht durch Asbestschnur, die der sorgfältig abgedrehten und polierten Flächen am Zylinder u. Deckel durch einen aus Asbestpappe ausgeschnittenen Ring. Dieser muß abgeschliffen, im feuchten Zustande gepreßt und schließlich mit schwer flüchtigem Maschinenöl imprägniert werden. — Zur besseren Wärmeleitung verteilt man in dem Zylinder Stücke aus dünnem Kupferblech und mischt die Substanz mit der ca. zweifachen Menge Cu-Pulver. Außerdem ist ein kleiner Zusatz von CaCO_3 vorteilhaft. Die Zers. geht vor sich zwischen 170° und 230°; erhitzt wird im Öl- oder Metallbad. Der App. gestattet die Verarbeitung von 20–30 g; bei 20–25 mm Druck beträgt die Ausbeute ca. 33%. — Das Styrol geht farblos über und erstarrt in der Vorlage; zum Teil sublimiert es in feinen Spießen. Es bildet weiße, zentimeterlange, glasglänzende Prismen aus PAe. + Ä.; F. 65–66°; ll., außer in PAe., Lg. u. W. Es ist leicht flüchtig mit Wasserdämpfen; im Vakuum läßt es sich mit denselben bei 50° fast ohne Zers. übertreiben. Der Geruch ist intensiv nach Guajacol und Styrol mit einer Nuance nach Vanillin. Die Substanz entfärbt Br in CS_2 sofort; die bräunlichgelbe Färbung mit FeCl_3 wird durch Soda violettbraun; W. erzeugt

in der rötlichorangenen Lsg. in H_2SO_4 eine bläulichweiße, amorphe Fällung; Ag-Lsg. wird allmählich, durch NH_3 sofort schwarz. Alkalien geben eine tiefgelbe, rasch dunkel werdende Lsg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3488—98. 28/9. [30/7.] Würzburg. Chem. Inst. der Univ.) JOST.

Schimmel & Co., Ätherische Öle. *Angelicawurzelöl* aus japanischen Wurzeln (Ausbeute 0,1%) ist olivgrün und im Geruche von dem Öle aus deutschen Wurzeln kaum zu unterscheiden; D^{15} . 0,9081, $\alpha_D = -1^\circ 40'$; SZ. 10,6, EZ. 39,8. Beim Abkühlen im Kältegemisch scheidet es reichliche Mengen weißer Krystalle (Oxypentadecylsäure?) ab. — *Öl von Asarum Blumei Duch.* ASAHINA erhielt aus der chinesischen Droge To-ko (identisch mit der Droge Sai-sin oder Si-sin, die angeblich von Asarum Sieboldi stammt), dem Kraute nebst Wurzeln von Asarum Blumei Duch., 1,4% eines gelblichen, äth. Öles von sassafrasähnlichem Geruche (Journ. of the pharm. Soc. of Japan 1907. 362); D^{15} . 1,0788, $[\alpha]_D = +5^\circ 3'$. An Bestandteilen wurden darin Eugenol, Saffrol und ein terpenartiger Körper nachgewiesen. — *Betelöl.* Gelegentlich der Isolierung von Betelphenol aus einem von Java stammenden Betelblätteröl wurde beobachtet, daß das Öl neben Chavibetol (Eugenol und Chavicol waren nicht nachweisbar) noch ein anderes festes Phenol enthielt, das *Allylbrenzkatechin* (*Allyl-1-phen-3,4-diol*), $C_9H_{10}O_2$, farblose, filzige Nadeln (aus Bzl. + PAe.), F. 48—49°, Kp. 139°; es riecht ziemlich schwach, entfernt an Kreosot erinnernd, ist ll. in W., und seine alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ tief grün gefärbt. Benzoylverb. schwach rötliche Prismen, F. 71—72°; Diacetylverb. farbloses Öl, Kp. 299°, Kp. 157°. Bei der Methylierung mittels Dimethylsulfat entstand Eugenolmethyläther. Reines, mehrmals fraktioniertes *Betelphenol* erstarrt im Kältegemisch und schm. wieder bei 8,5°; D^{15} . 1,0690, $n_D^{20} = 1,54134$, Kp. 107—109°. In dem von den Phenolen befreiten Betelblätteröl wurden noch ein Terpen, Cineol, Eugenolmethyläther und Caryophyllen (dessen Nitrosat bei 158° schm., anstatt wie in der Literatur angegeben bei 148°) nachgewiesen. — *Boldoblätteröl* von Peumus Boldus Mol., D^{15} . 0,9567, $\alpha_D = +0^\circ 28'$; $n_D^{20} = 1,47928$, SZ. 2,4, EZ. 11,2, enthält neben Spuren eines höheren Fettaldehyds und eines in alkoh. Lsg. sich mit $FeCl_3$ schmutziggrün färbenden Phenols in der Hauptsache p-Cymol, Cineol (zusammen etwa 30%) und den charakteristischen Bestandteil $C_{10}H_{16}O_2$ des amerikanischen Wurmsamenöles (40—45%). — *Champacablütenöl* (bezüglich der Konstanten vgl. C. 1906. II. 1496) wird von zwei verschiedenen Micheliaarten gewonnen, von denen die eine (*M. longifolia*) weiße, die andere (*M. Champaca*) gelbe Blüten trägt; verarbeitet werden hauptsächlich weiße Blüten (Ölausbeute 0,0125%), gewöhnlich werden aber die Blütensorten nicht getrennt destilliert. Das Öl enthält außer einem Terpen (Kp. um 180°) und Spuren eines noch unbekanntes Phenols Linalool, kleine Mengen Geraniol, Eugenolmethyläther und *Methyläthyllessigsäure*, zum Teil frei (Kp. 176—177°, $\alpha_D = -16^\circ 40'$), zum Teil verestert, doch konnten die mit ihr verbundenen Alkohole bisher noch nicht bestimmt charakterisiert werden; der *Methylester der Methyläthyllessigsäure* riecht angenehm fruchtartig und hat Kp. 115°. — *Öl von Cinnamomum pedunculatum.* Das aus Japan stammende Öl war hellgelb und hatte D^{15} . 0,9316, $\alpha_D = -14^\circ 32'$, es enthielt 6% Phenole, die einen kresolartigen Geruch besaßen, außerdem Phellandren und wahrscheinlich Linalool. — *Öl von Canarium Cumingii Engl.* (Pagsainguin-Oil). Das aus dem Harze von Canarium Cumingii Engl. in Manila gewonnene Öl war dünnfl., blaßgrün, fast farblos, D^{15} . 0,8627, $\alpha_D = +11^\circ 3'$; $n_D^{20} = 1,47245$; es ging bei der Dest. von 158—183° über, sein Hauptbestandteil scheint Cymol zu sein. — *Eucalyptusöl.* Zur Best. des Cineolgehaltes in *Eucalyptus*ölen waren bisher zwei Methoden in Gebrauch, nach denen das Cineol einmal in Gestalt seiner HBr-, dann seiner H_3PO_4 -Verb. abgeschieden wurde; beide Methoden sind, wie besondere Verss. gezeigt haben,

nicht zuverlässig, und zwar die zweite noch weniger als die erste. Vff. haben nun in einer 50%igen wss. Resorcinlg. ein Mittel gefunden, mit Hilfe dessen sich die Cineolbest. nicht nur zuverlässiger, sondern auch erheblich einfacher ausführen läßt, als nach den erwähnten beiden Methoden. Die Ausführung der Best. geschieht folgendermaßen: 10 ccm des cineolhaltigen Öles (sehr cineolreiche Öle werden zweckmäßig vorher mit dem gleichen Volumen Terpentinöl verd.) werden in einem 100 ccm fassenden Cassiakölbchen mit so viel 50%ig. Resorcinlg. veraztet, daß das Kölbchen zu etwa $\frac{1}{2}$ gefüllt ist, dann schüttelt man die Mischung 5 Minuten lang tüchtig durch, bringt die nicht gebundenen Anteile des Öles durch Nachfüllen von Resorcinlg., Drehen und Beklopfen des Cassiakölbchens in dessen graduierten Hals und bestimmt, nach fast vollständig erfolgter Klärung der Resorcinlg., ihr Volumen und damit auch den Cineolgehalt des betreffenden Öles in Volumenprozenten. An Gemischen von bestimmtem Gehalt an Cineol auf ihre Zuverlässigkeit geprüft, ergab die Methode einen Fehler von maximal 2% (+). Da die Resorcindoppelverb. durch Wasserdampf spaltbar ist, so läßt sich das Reagens immer wieder zurückgewinnen.

Linaloeöl. Nach Informationen der Vff. wird mexikanisches Linaloeöl in den Distrikten Oaxaca, Puebla, Guerrero, Morelos, Michoacan bis Colima (ein besonderes Produktionszentrum bildet der Flußlauf des Rio Balsac, auch Rio Mescala genannt) von zwei verschiedenen, einander sehr ähnlichen Bäumen der Spezies *Bursera* gewonnen, und zwar dem heute schon fast ganz ausgerotteten spanisch benannten „Linaloe“ und dem „Copal limón“, aus dessen Holz der größte Teil des in den Handel gelangenden Öles dest. wird; die in Mexiko aus dem Holze erzielte Ausbeute beträgt höchstens 2,5%, die Produktion von Puebla soll sich auf etwa 4000 bis 5000 kg jährlich belaufen. Ein aus dem Holze von (wahrscheinlich) *Bursera Aleoxylon* Engl. dest. Öl war hellgelb u. hatte D^{15} . 0,8836, $\alpha_D = -10^\circ 58'$, $n_D^{20} = 1,46377$. — **Möhrensamenöl.** Ein neuerdings aus deutschen, nicht abgeriebenen Früchten von *Daucus Carota* L. dest. Öl unterschied sich in seinen Konstanten von denen früher dest. Öle; Ausbeute 1,26%. Das Öl war bräunlichgelb u. hatte D^{15} . 0,9440, $\alpha_D = -13^\circ 5'$; SZ. 2,2, EZ. 17,8, nach der Acetylierung 77,5. — **Moschuswurzöl** aus frischen, schwach getrockneten Wurzeln (Ausbeute 1,37%) war olivgrün und besaß ein Angelicöl erinnernden Geruch; D^{15} . 0,9410, $\alpha_D = +6^\circ 20'$; SZ. 7,0, EZ. 24,4. — **Öl von *Nardostachys Jatamansi* (?)**. ASAHINA erhielt aus der in Japan als Riechstoff geschätzten Droge Kansho-ko (Wurzelstock von *Nardostachys Jatamansi* DC.?) 1,9% eines angenehm riechenden, grünlichgelben, an der Luft leicht verharzenden Öles (Journ. of the pharm. Soc. of Japan 1907. 355); D^{15} . 0,9536, $\alpha_D = -11^\circ 30'$, $n_D^{20} = 1,571$; EZ. 45,7, nach dem Acetylieren 66,42. Es enthielt ein bei 250–254° sd. Sesquiterpen (D^{15} . 0,932). — **Nelkenblätteröl**, von den Seychellen stammend, war in Farbe und Geruch gewöhnlichem Nelkenöl ähnlich und hatte D^{15} . 1,0493, $\alpha_D = -1^\circ 40'$, $n_D^{20} = 1,53329$; Eugenolgehalt ca. 87%. — **Sadebaumöl.** In einer höher als Sabinol sd. Fraktion des Sadebaumöls wurde Citronellol nachgewiesen. — Ein aus Jaffa stammendes, von *Salvia triloba* L. gewonnenes syrisches **Salbeiöl** unterschied sich vom dalmatiner Öl durch niedrigere D. und Linksdrehung; D^{15} . 0,9116, $\alpha_D = -3^\circ 28'$; EZ. 10,3, entsprechend 3,6% Bornylacetat. Im Öle aus dalmatiner Kraut sind, wie sich aus erneuter Unters. ergeben hat, sowohl d-Campher als auch Borneol vorhanden; je nach der Art der Dest. kann es aber vorkommen, daß in dem Öle kein oder nur sehr wenig Campher gefunden wird.

Als Neuheit wird ein **Magnoliaöl** aus Japan beschrieben, ein dünnflüssiges, hellgelbes Öl mit D^{15} . 0,9100 und $\alpha_D = -14^\circ 10'$, in dem Cineol und Phellandren nachgewiesen wurden, wahrscheinlich aber auch Linalool und Terpeneol enthalten sind, und das somit nicht identisch sein kann mit dem Kobuschiöl von *Magnolia Kobus* DC. (Geschäftsbericht. Okt. 1907. Miltitz b. Leipzig.) HELLE.

Ossian Aschan, *Über den Vorlauf des finländischen Terpentinsöles (Kienöles)*. Das durch trockne Dest. der harzreichen Wurzeln abgestorbener Stämme von *Pinus sylvestris* u. *P. Abies* in Finland erzeugte Rohkienöl (schätzungsweise 600000 kg jährlich) liefert beim Dephlegmieren einen eminent flüchtigen, scharf riechenden Vorlauf, dessen Menge bei den minderwertigen Sorten des Öles beträchtlicher ist, als bei den besseren Handelsmarken. Vf. untersuchte eine in einem Fabriketriebe gewonnene größere Menge dieses Vorlaufes, der eine dunkelbraune, fast unerträglich scharf riechende Fl. darstellte; D_{15}^{16} 0,872, Kp. etwa 20—160°, über 160° blieb ein dunkelbraunes Öl zurück, dessen Menge etwa 10% der ursprünglichen ausmachte. Alle aus dem Vorlaufe gewonnenen Fraktionen besaßen aldehydartigen Geruch, der von etwa 65° an betäubend chinonartig wurde; die über 65° sd. Anteile waren, auch in Dampfform, gelb bis grüngelb, die oberhalb 100° übergehenden braungelb gefärbt. Sämtliche Fraktionen enthielten ungesättigte Verb., da sie sodaalkal. $KMnO_4$ -Lsg. augenblicklich entfärbten, zugleich gaben sie Aldehydrk. mit ammoniakal. Silberlsg. und fuchsinschwefliger S. Die unter 40° sd. Fraktionen gaben die smaragdgrüne Fichtenspanrk. des Furans, die auch deutlich bei den von 50° an sd. Anteilen zu beobachten war; die höher als bei 70° übergehenden Fraktionen gaben rote bis rotviolette Fichtenspanrk., die der durch die Pyrrole hervorgerufenen ähnelte, ohne daß jedoch Verb. dieser Körperklasse vorhanden waren. Daraus ergibt sich, daß der auf die Fichtenspanrk. gegründete Nachweis von Pyrrol wenigstens in Holzdestillaten nicht zuverlässig ist.

Die genauere Unters. des Vorlaufes ergab, daß darin außer einfachen Aldehyden, Fettsäureestern (isoliert wurde nur Methylisobutyrat) und nicht unbeträchtlichen Mengen ungesättigter Verb. (KW-stoffe?) Furane — Furan, Sylvan (α -Methylfuran) und vielleicht auch α, α_1 -Dimethylfuran —, Benzolkohlenwasserstoffe — Benzol, Toluol, sowie m-Xylol —, aliphatische α -Diketone — Diacetyl, sowie, wenn auch nicht ganz sicher, Acetylpropionyl; ein weiteres Glied dieser Gruppe von Verb. scheint in der Fraktion 120—140° enthalten zu sein — und schließlich Furfurol vorkommen.

Zur Entfernung der stark riechenden und färbenden Bestandteile des rohen Kienöles käme nach Ansicht des Vfs. Behandlung des Öles mit Bisulfitlsg., resp. schwefliger S., oder ein auf die Anwendung von $HNaO$ oder mäßig konz. H_2SO_4 gegründetes Verf. in Betracht. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1811—16. 18/10. [17/7.] Helsingfors. Lab. d. Univ.) HELLE.

H. Löhr, *Über das spezifische Gewicht des ostindischen Sandelholzöles*. Anschließend an eine Mitteilung von PARRY und BENNETT (S. 358) und an eine Bemerkung der Firma SCHIMMEL & Co. (Oktoberbericht 1907. 83) über die Konstanten reiner, ostindischer Sandelholzöle teilt Vf. mit, daß des öfteren Öle erhalten wurden, deren D. wesentlich unter der dort geforderten Minimalgrenze (0,975) lagen. Ein kürzlich aus 20000 kg besten, ostindischen Holzes erhaltenes Öl hatte folgende Eigenschaften: D_{15}^{16} 0,972, α_{100} = 19,25°, klar l. in 4 Tln. 70%ig. A. Im übrigen entsprach es allen Anforderungen. (Chem.-Ztg. 31. 1040. 16/10. Hamburg-Billwärder. Lab. d. Firma ANTON DEPPE SÖHNE.) HEIDUSCHKA.

H. John Henderson, *Oleum Menthae viridis ang.* Vf. gibt die Konstanten zweier in England dest. Muster von Krauseminzöl an, das, nach einer Best. von HOLMES, aus Pflanzen von *Mentha viridis* erhalten worden war, deren Blütenwirtel einander etwas näher standen, als gewöhnlich. Das vorjährige Destillat hatte D. 0,931, $\alpha_{20}^{21,5}$ = —50°, das diesjährige D. 0,927, α_{20}^{20} = —50°; beide Öle lösten sich im gleichen Vol. 90%ig. A. (Pharmaceutical Journ. [4] 25. 506. 19/10.)

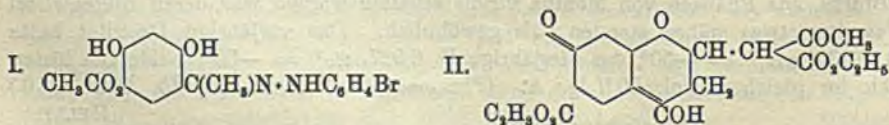
HELLE.

C. Liebermann u. S. Lindenbaum, *Über Xanthophansäure.* (II. Abhandlung.)

Im weiteren Verlaufe der Unterss. über die in der Überschrift genannte Verb. (vgl. auch das folgende Ref.) sind die Vff. bemüht gewesen, die in der ersten Abhandlung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2071; C. 1906. II. 422) für den Abbau herangezogene Rk. mit Magnesiummethylat näher zu studieren und die Konstitution der entstandenen Verbb. aufzuklären. Bei dieser Gelegenheit hat sich ergeben, daß das schon früher als Bromphenylhydrazon, $C_{10}H_{12}O_4N_2Br$, des Magnesiummethylat-umwandlungsprod. der Xanthophansäure (im folgenden „Umwandlungsprod.“ genannt) beschriebene Verb. nicht dem Umwandlungsprod. selbst sondern einem Spaltungsprod. angehört, selbst wenn man ganz in der Kälte arbeitet. Es hat sich gezeigt, daß bei der Spaltung des Bromphenylhydrazons mit HCl-haltigem Eg. zwei N- und Br-freie Spaltungsprodd. entstehen, von denen das eine das dem Hydrazon zugrunde liegende Keton, $C_{10}H_{10}O_6 =$ Resacetophenoncarbonsäuremethylester, das zweite mit der Zus. $C_9H_8O_6$ die auch bereits früher erwähnte „Endsäure“ (Resacetophenoncarbonsäure) ist. Für das Bromphenylhydrazon ist somit, abgesehen von der Stellung der Carboxylgruppe, die Zus. als *Resacetophenoncarbonsäurephenylhydrazon* (I.) aufs bestimmteste nachgewiesen.

Ähnliche Neuspaltungen treten auch auf, wenn man das „Umwandlungsprod.“ der Einw. von Hydrazin unterwirft (vgl. unten). Die Formel für das „Umwandlungsprod.“ war daher infolge der Erkenntnis, daß das dem Bromphenylhydrazin zugrunde liegende Stück $C_{10}H_{10}O_6$ nicht das „Umwandlungsprod.“ ist, neu zu suchen. Mit dieser Erkenntnis entfällt auch eine der Stützen für die Annahme, daß die Identität der „Umwandlungsprodd.“ der Methyl- und Äthylxanthophansäure kaum mehr zweifelhaft sei. Schließlich gelang es auch, von den beiden „Umwandlungsprodd.“ (der Methyl- und Äthylxanthophansäure) durch Einw. von HBr je eine Verb. darzustellen, die im F. und in der Zus. Unterschiede zeigten. HBr wirkt dabei so, daß eine OH-Gruppe durch Br ausgetauscht wird, das sehr beweglich bleibt und durch OH zurück ersetzt, wieder zum Ausgangsprod. führt. Das gebromte Umwandlungsprod. der Äthylxanthophansäure besitzt die Zusammensetzung $C_{17}H_{17}O_7Br$ (F. 208°), das der Methylxanthophansäure $C_{16}H_{16}O_7Br$ (F. 188°). Durch die Analyse dieser Bromide kommt jetzt nicht nur die Verschiedenheit der „Umwandlungsprodd.“, sondern auch ihre wahre Formel zutage. Das „Umwandlungsprod.“ der Methylxanthophansäure erhält dieselbe Zus. wie diese selbst; das „Umwandlungsprod.“ der Äthylxanthophansäure die um ein CH_2 verminderte Formel der Äthylxanthophansäure. Diese CH_2 -Differenz rührt daher, daß das eine der beiden Äthyle der Äthylxanthophansäure ausgetreten und ein Methyl aus dem Mg-Methylat in die Verb. eingetreten ist. Die „Umwandlungsprodd.“ sind also reine Umlagerungsprodd. der Xanthophansäuren. Bei der Einw. von Hydrazinsulfat auf Äthylxanthophansäure in Ggw. von Na-Acetat entsteht eine Verb. $C_{12}H_{11}O_4N_2$ (F. 193°), die kein direktes Xanthophansäurederivat mehr darstellt. Der N muß hier im geschlossenen Ring enthalten sein, da durch HCl-gesättigten Eg. bei 130° sich das Hydrazin nicht wieder abspalten läßt.

Die ähnlichen Eigenschaften dieser Verb. mit dem in der 1. Abhandlung (I. c.) beschriebenen Semicarbazon aus Xanthophansäure führten zu einer Wiederholung des dort angegebenen Vers. Die Vff. haben dabei gefunden, daß dabei lediglich das Hydrazon, $C_{12}H_{13}O_4N_2$, dieselbe Verb., wie vorher beschrieben, entsteht, u. daß daher in der 1. Abhandlung ein Analysenfehler untergelaufen sein muß. Über die



B. und Konstitution der Xanthophansäure und ihres Umwandlungsprod. äußern die Vff. unter allem Vorbehalt Vermutungen, die im Original eingesehen werden mögen. Die Konstitution der *Xanthophansäure* würde danach dem Formelbilde II. entsprechen.

Experimentelles. Die Identifizierung der Endsäure als *Resacetophenoncarbonsäure*, $C_6H_3(OH)_2(COCH_3)CO_2H$, wurde durch die Reinigung der Endsäure über das Ca-Salz erleichtert; farblose Nadeln aus Aceton; F. 256°; durch Sublimation liefert sie ohne Verkohlung Resacetophenon. — Bromphenylhydrazon der Resacetophenoncarbonsäure, $C_{15}H_{15}O_4N_2Br$. Weiße Nadeln, F. 243°. — Die Stellung der Carboxylgruppe im Molekül der S. vermuten die Vff. im Benzolkern und in einer o-Stellung zum Hydroxyl. Methyl ester, $C_{10}H_{10}O_6$. Durch Erhitzen des Ag-Salzes der S. mit Jodmethyl; farblose Nadeln aus Bzl.; F. 124—125°; wird durch kochendes Alkali glatt verseift; mit Hydrazinhydrat gibt es in methylalkoh. Suspension ein bei 174° schm. Hydrazon. — Bromphenylhydrazon, $C_{16}H_{15}O_4N_2Br$, aus den „Umwandlungsprod.“; entsteht in gleicher Weise aus dem Umwandlungsprod. der Äthyl- wie der Methylxanthophansäure. Darst. ist bereits früher beschrieben. Es liefert durch Erhitzen mit HCl-gesättigtem Eg. auf 125—130° neben geringen Mengen von Resacetophanocarbonsäure als Hauptprod. den Methyl ester (vgl. oben).

Umwandlungsprodukte der Methyl- und Äthylxanthophansäure mit Bromwasserstoff entstehen leicht durch Einleiten von trockenem HBr in die Lsgg. der SS. in Bzl.; *Verb.* $C_{17}H_{17}O_7Br$, aus dem Umwandlungsprod. der Äthylxanthophansäure; gelbe Nadeln; F. 208° unter Zers.; unl. und beständig in Bzl., Chlf. u. Lg.; zers. durch AA., Aceton u. W. unter Rückbildung der Umwandlungsprod. — *Verb.* $C_{16}H_{15}O_7Br$, aus dem Methylxanthophansäureumwandlungsprod. F. 188° (unter Zers.). — *Hydrazon*, $C_{13}H_{13}O_4N_2$, dargestellt aus Äthylxanthophansäure, kryst. Na-Acetat in A. und Hydrazinsulfat; entsteht aber auch aus Xanthophansäure und Semicarbazid; Nadeln aus wss. A., F. 193—195°; ll. in A., wl. in Bzl. mit schwach bläulicher Fluorescenz; l. in Soda und verd. SS. beim Erwärmen. Methylxanthophansäure gibt mit Hydrazinhydrat die analoge *Verb.* $C_{11}H_{10}O_4N_2$, F. 220°. Rauchende HCl spaltet bei 110° keinen N, sondern eine Alkylgruppe ab unter B. einer *Verb.* $C_{10}H_9O_4N_2$; gelbgrüne Nadeln aus A., F. 331—333°; l. in Alkalien und Bicarbonat. Entsteht auch durch Verseifung der *Verb.* $C_{11}H_{11}O_4N_2$ mit 10%ig. Alkali. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3570—83. 28/9. [7/8.] Berlin. Organ. Lab. der Techn. Hochschule.)
HÖNIGSBERGER.

C. Liebermann und H. Truchsäss, *Über Glaukophansäure*. (3. Abhandlung.) Auch bei dieser S. hat sich analog der im vorstehenden Ref. behandelten Xanthophansäure die weitere Unters. auf das Studium der Magnesiummethylatumwandlungsprod. konzentriert. Aus dem Gesamtmaterial, namentlich den HBr- u. Br-Verbb. geht hervor, daß das „Umwandlungsprod.“ der Glaukophansäure die Formel $C_{30}H_{16}O_6$ besitzt. Es enthält in dieser Formel 2 Methylene und 3 durch Acetyl ersetzbare H-Atome; mit Brom liefert es die *Verb.* $C_{30}H_{18}O_6Br_2$ oder $C_{30}H_{18}O_6Br_3$, mit HBr die *Verb.* $C_{30}H_{17}O_6Br$, aus der durch Kochen mit Eg. das „Umwandlungsprod.“ zurückgebildet wird.

Bei den Unters. wurden, was die Vff. als besonders wichtig für die Formulierung ansehen, die meisten Verbb. gleichzeitig nebeneinander, sowohl von der Äthyl- wie der Methylglaukophansäure aus dargestellt, wobei aufs sicherste erwiesen wurde, daß die „Umwandlungsprod.“ der beiden Glaukophansäuren unter sich vollkommen identisch sind.

Auch bei den Glaukophansäuren leitet sich das Bromphenylhydrazon des „Umwandlungsprod.“ nicht mehr von diesem, sondern von einem weiteren Spaltungsprod. der Zus. $C_{11}H_{12}O_6$ ab.

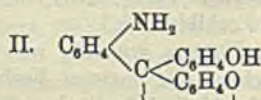
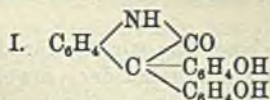
Über die Richtigkeit der von CLAISEN für die (Äthyl-)Glaukophansäure aufgestellten Formel $C_{27}H_{22}O_{11}$, äußern sich die Vff. noch nicht völlig zustimmend, halten es aber für erwiesen, daß die Zus. nicht unter C_{28} u. nicht über C_{27} liegen kann.

Bei der Einw. von Hydrazinsulfat auf Äthylglaukophansäure entsteht eine mit der Formel $C_{15}H_{12}O_4N_2$ als weitergehendes Spaltungsprod. anzusehende Verb., die dadurch an Interesse gewinnt, daß sie auch aus Äthylxanthophansäure gewonnen werden kann.

Experimentelles. „Umwandlungsprod.“ der Äthylglaukophansäure, $C_{30}H_{18}O_9$, wird am zweckmäßigsten durch Einw. von Magnesiummethylatmischung auf die Chlf.-Lsg. der Glaukophansäure dargestellt; gelbe Krystalle aus Bzl. oder Eg.; F. 217°; swl. in organ. Mitteln; l. in Alkali und konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe (das gleiche Prod. entsteht bei Verwendung von Methylglaukophansäure). Triacetylverb., $C_{26}H_{24}O_{13} = C_{30}H_{18}(C_2H_3O)_3O_9$; Nadeln (aus Methylalkohol) vom F. 130°; zl. in Bzl., Chlf. u. Eg., geht durch Behandlung mit kalter, nitrosetfreier, konz. H_2SO_4 wieder in das ursprüngliche „Umwandlungsprod.“ über. Diacetylverb., $C_{24}H_{22}O_{11}$, F. 166°, zwl. — Verb. $C_{30}H_{17}O_8Br$, entsteht beim mehrstündigen Durchleiten von bromfreiem, trockenem HBr durch eine Chlf.-Lsg. des „Umwandlungsprod.“; F. 245°; im trockenem Zustande beständig, geht es bei der Einw. feuchter Lösungsmittel, namentlich Eg. in das Umwandlungsprod. über. — Verb. $C_{30}H_{16}O_9Br_2$ oder $C_{20}H_{16}O_9Br_2$, entsteht durch Einw. von Br auf die CS_2 -Lsg. des Umwandlungsprod.; weiße Kryställchen (aus Essigäther) vom F. 225° (unter Zers.); ll. in Bzl., wl. in A. — Hydrazon, $C_{30}H_{20}O_8N_2$. B. aus dem „Umwandlungsprod.“ u. Hydrazinhydrat in methylalkoh. Lsg.; weiße Nadeln vom F. 217° unter Zers.; l. in Alkalien und konz. HCl, geht beim Kochen mit Eg.-HCl-Lsg. in eine gelbliche Verb. über. — Bromphenylhydrazon, $C_{17}H_{17}O_4N_2Br$, entsteht durch Kochen des „Umwandlungsprod.“ in methylalkoh. Lsg. mit überschüssigem Bromphenylhydrazin; Nadeln aus Bzl. u. Lg. F. 161 bis 163° unter Zers. — Verb. $C_{12}H_{12}O_4N_2$, entsteht durch Kochen glaukophansaurem Na mit Hydrazinsulfat und Na-Acetat in alkoh. Lsg.; Nadeln vom F. 193°. Durch Kochen der Verb. mit HJ wird sie entalkyliert unter B. der Verb. $C_{10}H_8O_4N_2$; grün-gelbliche Nadeln vom F. 331°. Die Verb. sind identisch mit den auf gleichem Wege aus Äthylxanthophansäure hergestellten Prodd. (vergl. das vorstehende Ref.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3584—88. 28/9. [7/8.] Charlottenburg. Organ. Lab. der Techn. Hochschule.)

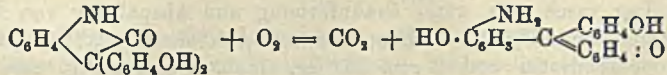
HÖNIGSBERGER.

C. Liebermann u. N. Danaila, *Über die Oxydation der Phenolisatine*. Durch die Unters. von C. LIEBERMANN u. R. KRAUSS (S. 703) über die indigoähnlichen Farbstoffe aus Isatin wurden die Vff. veranlaßt, die Konstitution der farblosen Isatinkondensationsprodd. zum Studium zu wählen. Derartige Verb. wurden bereits von BAEYER und LAZARUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 2637) kennen gelehrt und von diesen Autoren auch konstitutionell klassifiziert; so schrieben sie dem Phenolisatin auf Grund seiner durch Oxydationswirkung (mit Ferricyankalium) verursachten, auf der vermeintlichen B. von Aminobenzaurin (II.) beruhenden Rotfärbung die Formel I. zu.



Den Vff. ist es nun, was BAEYER und LAZARUS seiner Zeit nicht vermochten, gelungen, den aurinartigen Farbstoff zu fassen. Sie fanden hierbei die von BAEYER und LAZARUS aufgestellte Annahme von der Wirksamkeit der dem Benzolkern benachbarten Carbylgruppe des Isatins bestätigt; die erhaltenen Farbstoffe besitzen jedoch nicht die von BAEYER und LAZARUS bezeichnete Konstitution, sondern sind

um ein O-Atom reicher, weil die Oxydation mit alkal. Ferricyankalium nicht bei der Abspaltung des mittleren Isatincarbonyls als CO_2 stehen bleibt, sondern unter Eintritt eines O-Atoms in den Aminobenzolrest weiter fortschreitet. Die erzielten Farbstoffe bilden sich also nach der Grundgleichung:



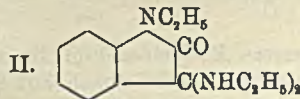
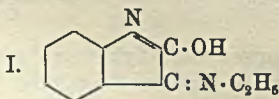
und sind als *o*-Aminoaurine anzusehen. Allerdings konnte diese Rk. beim Vers., das abgespaltene CO_2 durch eine besondere Versuchsanordnung zu bestimmen, nicht ohne weiteres bestätigt werden.

Experimentelles. Die einfach und zweifach gebromten und gechlorten Isatine geben unter denselben Bedingungen wie Isatin die zugehörigen halogenierten Phenolisatine; auch die Acetylderivate der letzteren, sowie die aurinartigen Farbstoffe bilden sich in ganz gleicher Weise. Die Farbstoffe stellen orangefarbene, amorphe Pulver dar; sie lösen sich in Alkalien mit kirschroter, blautichiger Farbe. — Der von BAEYER u. LAZARUS (l. c.) für *Phenolisatin* angegebene F. von 220° ist nicht richtig; es schmilzt erst bei 260 – 261° , bildet mit Ä. eine Krystallverb., die bei 70 – 80° unter Aufschäumen Ä. verliert. Auch mit Chlf. entsteht eine ähnliche Verb. — *Diphenolmonobromisatin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NBr}$. Weiße Nadeln; F. 235 bis 236° . — *Diphenoldibromisatin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NBr}_2$. — *Diphenolmonochlorisatin*, F. 237 bis 238° . — *Diphenoldichlorisatin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NCl}_2$, F. 276 – 277° . — *Triacetyldiphenolisatin*, $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}$, durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat; F. 201 bis 202° ; ll. in Bzl. (die von BAEYER und LAZARUS beschriebene Monoacetylverb. konnten die Vf. nicht erhalten). — *Triacetyldiphenolmonobromisatin*, $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{NBr}$, F. 217° . — *Di(?)acetyldiphenoldibromisatin*, $\text{C}_{34}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{NBr}_2$.

Die aurinartigen Farbstoffe entstehen leicht beim Zusatz von Ferricyankalium (am besten $2\frac{1}{2}$ – 3 Mol. auf 3 – 4 Mol. Alkali und 1 Mol. Phenolisatin) zu den alkalischen Lsgg. der Phenolisatine in verschlossenen Gefäßen. Die Farbstoffe werden durch HCl gefällt u. über das Chlorhydrat gereinigt. Sie stellen amorphe, hochorange Pulver dar; sl. in kaltem Alkohol und Eisessig, unl. in Benzol; die tiefroten alkalischen Lösungen zeigen Absorptionsstreifen, die als Einfluß der NH_2 -Gruppe näher nach D liegen als beim Aurin. — *o*-Aminoaurin (*Isatinrot*), $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}$. Absorptionsstreifen zwischen D und $\frac{3}{4}$ E. — *2*-Amino-5-bromaurin, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NBr}$. — *2*-Amino-3,5-dibromaurin, $\text{C}_{15}\text{H}_{8}\text{O}_3\text{NBr}_2$. — *2*-Amino-5-chloraurin, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NCl}$. — *2*-Aminodichloraurin, $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_3\text{NCl}_2$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3588–97. 28/9. [7/8.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochsch.) HÖNIGSBERGER.

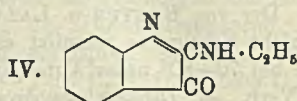
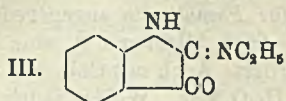
C. Haslinger, *Über die Einwirkung von Äthylamin auf Isatine*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. hat auf Anregung von C. LIEBERMANN das Studium der *Einw. einfacher aliphatischer Amine auf Isatine* und substituierte Isatine begonnen. Als erstes Amin der Versuchsreihe diente Äthylamin. Es zeigte sich, daß schon bei *Einw.* von Äthylamin auf Isatine in der Kälte drei Arten von Verbb. entstehen können, die sich durch ihre verschiedenartige Färbung — gelb, farblos und grün — voneinander unterscheiden. Die Rkk. treten beim Übergießen der fein gepulverten Substanzen mit 33% ig. alkoh. oder wss. Aminlsg. schon in der Kälte ein.

Experimentelles. *Isatin- β -äthylimid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ (I), erhält man aus Isatin



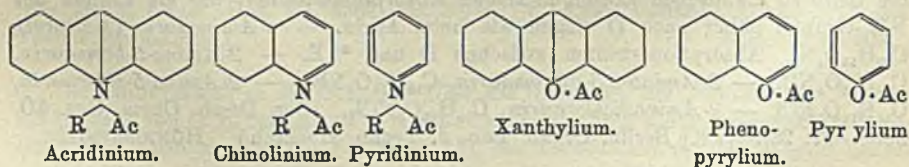
und der gleichen Gewichtsmenge 33% ig. alkoh. Äthylaminlsg.; gelbe Nadeln aus

Chlf.-Lsg.; schäumt beim Erhitzen auf 152° auf; l. in verd. SS. mit roter Farbe, aus den Lsgg. scheidet sich nach kurzer Zeit Isatin ab. — *Di-β-äthylamino-N-äthylpseudoisatin*, $C_{14}H_{21}ON_2$ (II.), entsteht aus Isatin u. dem vierfachen Gewicht 33%ig. alkoh. Äthylaminlg.; weiße Krystalle aus Essigester; in trockenem Zustande beständig, in Lsg. rasch zers. unter Braunfärbung und Abspaltung von Äthylamin; beständig gegen konz. H_2SO_4 . — *Monobromisatin-β-äthylimid*, $C_{10}H_9ON_2Br$, entsteht aus 1 g Monobromisatin und 2 ccm 33%ig. alkoh. Äthylaminlg. zers. sich bei 167°; zeigt dieselben Rkk. wie Isatin-β-äthylimid. — *K-Salz*, $C_{10}H_9ON_2BrK$, scheidet sich in roten Nadelchen beim Zusatz von wss. KOH zur alkoh. Lsg. des Imids aus. — *Dibromisatin-β-äthylimid*, $C_{10}H_9ON_2Br_2$, aus Dibromisatin u. Äthylaminlg., wie das Monobromderivat; zers. bei 175°. — *Di-β-äthylamino-N-äthylpseudodibromisatin*, $C_{14}H_{19}ON_2Br_2$, gewinnt man, wenn man 1 g Dibromisatin in A. suspendiert, mit 2,5 ccm Äthylaminlg. erhitzt, bis die Fl. rotviolett gefärbt ist; beim Abkühlen scheiden weiße Nadeln aus; gegen Lösungsmittel und SS. sehr beständig. — *Dibromisatin-α-äthylimid (bezw. -amid)*, $C_{10}H_9ON_2Br_2$ (III. und IV.), bildet sich bei

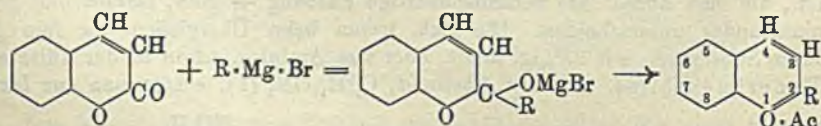


längerem Stehen von Dibromisatin mit 33%ig. Äthylaminlg.; grüne Krystalle; l. in A. mit violetter Farbe; sonst wl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3598—3601. 28/9. [7/8.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖNIGSBERGER.

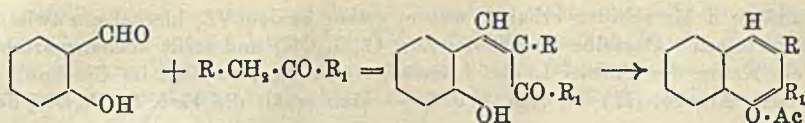
H. Decker und Th. von Fellenberg, *Synthese von Derivaten des Phenopyryliums*. Unter Anwendung der von BÜNZLY und DECKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2934; C. 1904. II. 1142) benutzten Synthese haben Vff. gelbgefärbte Phenopyryliumsalze hergestellt, die zu den Chinoliniumsalzen in demselben Verhältnisse stehen wie die Xanthyliumsalze von HEWITT u. WERNER zu den isologen Acridiniumsalzen:



Desgleichen gelang, aus Phenylmagnesiumbromid und Paracotoin, die Darst. eines kristallinischen, farbigen Fe-Doppelsalzes, welches den einfachsten Pyroliniumring enthält. — Die Synthese der Phenopyryliumderivate läßt sich nach 2 Methoden ausführen. 1. Cumarin und seine Derivate setzen sich mit Organomagnesiumverbb. bei nachheriger Behandlung mit SS. zu in 2 substituierten Phenopyryliumverbb. um:



2. Bessere Ausbeuten gibt die allgemeiner anwendbare Synthese durch Einw. von Acetaldehyd oder Ketonen auf Salicylaldehyd u. inneren Ringschluß der entstandenen Kondensationsprodd.:



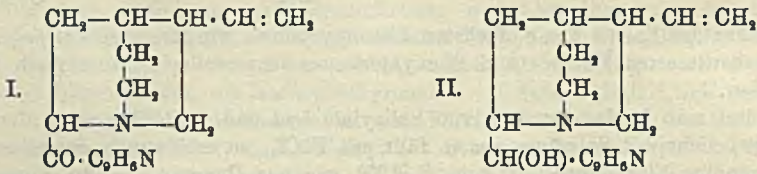
Außer den Salzen des einfachsten Phenopyryliums wurden auch diejenigen des in 2 substituierten Methyl- und Phenylderivates hergestellt; letztere nach beiden Methoden.

Leitet man in das Gemisch von Salicylaldehyd und Acetophenon in der Kälte HCl ein, zieht mit Salzsäure aus u. fällt mit FeCl_3 , so erhält man dasselbe gelbe, luftbeständige Eisendoppelsalz vom F. 125° wie aus Cumarin. — In Form ihrer Fe-Doppelsalze wurden ferner analysiert: 2 isomere Doppelsalze, vom *Dimethyl-(2,3)-* und *Äthyl-(2)-phenylpyrylium* sich ableitend; das (3)-Isopropylderivat; das isomere Methyl-(3)-äthyl-(2)-derivat; das Tertiärbutyl-(2) derivat; das Äthyl-(3)-n-propyl-(2)-derivat; das Diphenyl-(2,3)-derivat; das Phenyl-(2)-naphthopyryliumeisendoppelsalz; das Diphenyl-(2,3)-naphthopyryliumderivat; das Oxy-(7) phenyl-(2)-phenopyrylium u. das Oxy-(7)-methyl-(4)-phenyl-(2)-phenopyrylium. — Das aus Resorcyaldehyd und Acetophenon beim Einleiten von HCl entstehende *Oxy-(7)-phenyl-(2)-phenopyryliumchlorid* (gelbe Krystalle aus verd. HCl) halten Vf. für identisch mit dem von BÜLOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3894) aus Benzoylacetaldehyd u. Resorcin erhaltenen Prod. Den von BÜLOW beschriebenen Salzen würde demnach eine um 1 Mol. ärmere Formel zukommen; erklärlich ist dies durch die Tatsache, daß diese Körper hartnäckig Krystallwasser zurückhalten. — Das Pikrat des Oxy-(7) phenyl-(2)-phenopyryliums, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$, dunkelgelbe Nadeln aus verd. A., verliert bei 100° sein Krystallwasser, ohne sich zu zers. — Obengenannte Verbb. sollen demnächst beschrieben werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3815—18. 28/9. [15/8.]) Jost.

A. Ladenburg, *Noch ein Wort über das Isoconiin. 14. Mitteilung über den asymmetrischen Stickstoff.* (13. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2486; C. 1906. II. 888.) Die von LÖFFLER aus dem Conhydrin gewonnene und als Allylpiperidin aufgefaßte Base besitzt, in bezug auf Kp. u. Eigenschaften ihrer Salze große Ähnlichkeit mit Coniin, unterscheidet sich jedoch von letzterem durch ihr Reduktionsvermögen dem KMnO_4 gegenüber, sowie durch ihr höheres Drehungsvermögen. — Um nun der Anschauung entgegenzutreten, das aus Allylpyridin synthetisierte Coniin verdanke seine höhere Drehung einer Beimengung von Allylpiperidin, hat Vf. das *Isoconiin* hergestellt in einer Weise, welche das Auftreten von Allylpiperidin ausschließt. — Methylpicolylalkin (Kp_{20} . $123\text{—}127^\circ$) wird mit rauchender HJ und rotem P im Rohr 10 Stdn. lang auf 125° erhitzt. Reduziert man dann das Reaktionsprod. unter Kühlung mit Zinkstaub, macht alkal. u. treibt mit Wasserdampf über, so erhält man *Propylpyridin* (Kp . $167,5\text{—}170^\circ$), welches beim Behandeln mit Na und A. in das bei $166\text{—}168^\circ$ sd. Propylpiperidin übergeht. — Durch Spaltung mit Weinsäure und mehrfachen Umkrystallisieren erhält man reines Isoconiin von $[\alpha]_{\text{D}}^{18,5} = 17,85^\circ$, welches Vf. als stereomer mit natürlichem d-Coniin ($[\alpha]_{\text{D}} = 15,6^\circ$) betrachtet. Das, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2486, beschriebene Isoconiin ($[\alpha]_{\text{D}} = 19,2^\circ$) mag kleine Mengen Allylpiperidin enthalten haben, während in dem durch Reduktion von reinem Allylpyridin dargestellten Coniin ($[\alpha]_{\text{D}} = 18,3^\circ$) reines Prod. vorlag. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3734—36. 28/9. [1/8.]) Jost.

Paul Rabe, *Zur Kenntnis der Chinaalkaloide. VII. Mitteilung. Über ein neues Oxydationsprodukt des Cinchonins.* (VI. Mitteilung S. 918.) Während von KOENIGS und von SKRAUP durch Oxydation des Cinchonins mit Chromsäure Cin-

chinonsäure u. Merochinen erhalten wurde, gelang es dem Vf., hierbei ein Zwischenprod. zu fassen. Dasselbe besitzt die Zus. $C_{10}H_{20}ON_2$ und stellt höchstwahrscheinlich ein Keton der Formel I. dar. Bestätigt sich dies, so liegt im Cinchonin ein sekundärer Alkohol (II.) vor (vgl. S. 918). — Man erhält die Verb. $C_{10}H_{20}ON_2$ durch



Behandeln von Cinchonin mit Chromsäure in Eg. oder, besser, in ca. 33%ig. H_2SO_4 . Die Rk.-Temperatur soll 30–35° betragen; schließlich wird mit Soda abgestumpft, in 25%ige NaOH eingetragen und ausgeäthert. Schwach gelbliche Prismen aus 50%ig. A.; F. 126–127°; $[\alpha]_D^{20} = +68,8^\circ$ ($c = 3,3110$; A.-Lsg.); ll. in A., Ä., Chlf., Bzl.; wl. in Lg.; fast unl. in W. Die Verb. ist eine starke Base, die Lackmus bläut; sie ist auch wl. in wss. Alkalien mit schwach goldgelber Farbe. Dieser Lsg. läßt sie sich durch CO_2 oder Ausäthern entziehen. Gegen Br u. gegen $KMnO_4$ ist sie empfindlicher als Cinchonin. — $C_{10}H_{20}ON_2 \cdot HCl$, weiße Nadelchen; F. 245 bis 247°; all. in W. — Das in W. sl. Dihydrat scheidet sich aus konz. Lsg. ölig ab. — Das Monojodmethylat, $C_{10}H_{20}ON_2 \cdot CH_3J$, krystallisiert aus A. und aus W.; F. 232–233°. — Durch Oxydation mit Chromsäure nach SKRAUP (LIEBIGS Ann. 201. 301) liefert die Base Cinchoninsäure und Merochinen. — Mit Hydroxylaminchlorhydrat in Methylalkohol entsteht ein Oxim, das indessen noch nicht im reinen Zustande isoliert werden konnte. — Die in Gemeinschaft mit E. Ackermann und W. Schneider geführte Unters. wird fortgesetzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3655 bis 3658. 28/9. [14/8.] Jena. I. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Physiologische Chemie.

Herbert Freundlich, *Capillarchemie und Physiologie*. Ausgehend von den nahen Beziehungen zwischen Chemie u. Physiologie, die sich gegenseitig zu neuen Entdeckungen anregen, geht Vf. näher auf die Kolloidchemie ein, die er zweckmäßiger einem weiteren Gebiet der Capillarchemie unterzuordnen vorschlägt. Die Aufgaben dieses Gebietes sind dadurch bestimmt, daß die Capillarchemie die Eigentümlichkeiten der Oberflächenenergie an irgend einer Grenzfläche zweier Phasen, sei sie flüssig-gasförmig, fest-gasförmig, flüssig-flüssig oder fest-flüssig und die Zusammenhänge mit anderen Energiearten kennen lehrt. Da die Grenzen der Kolloidchemie bisher dadurch gesteckt waren, daß sie sich mit den Eigenschaften von Solen und Gelen und den gegenseitigen Übergängen befaßte, so würde die erweiterte Capillarchemie die Kolloidchemie in sich bergen. Vf. bespricht dann die Wechselwrkg. zwischen der Oberflächenenergie und anderen Energiearten, besonders den Begriff der Adsorption. Vf. weist darauf hin, daß in der organisierten Substanz, wo zu der ungeheuren Fläche der Zellwände die noch weit größere der aufgeschwemmten Teilchen der kolloid gelösten Stoffe die Adsorption eine bedeutende Rolle spielen muß. Das Verhalten von Enzymen gegen Fibrin wird durch die Adsorption erklärt, ferner die Agglutination, die Wechselwirkung von Toxinen und Antitoxinen. Der Einfluß der Adsorption bei Reaktionsgeschwindigkeiten in heterogenen Systemen wird erwähnt und ebenso der Vorgang zur Quellung, da zum Kreis der Adsorptionserscheinungen gehörig unter Berücksichtigung des Einflusses der Elektrolyte auf die Quellung. Eingehend werden capillarelektische Vorgänge,

die Ausfällung und Emulgierung durch Elektrolyte, wobei ebenfalls die Adsorption eine große Rolle spielt, besprochen. Zum Schluß erwähnt Vf. die Vorgänge in der organischen Welt, die die Verwendung kleiner Mengen, kleiner Räume gestatten, im Gegensatz zu den Maschinen unserer Technik. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 65—70. Sept. 97—102. Okt.)
BRAHM.

F. Weehuizen, *Über salpetrige Säure in Erythrina L.* Frisch gepflückte Erythrinablätter wurden zerquetscht, ohne Zusatz von W. in einen Kolben gebracht, dieser durch einen Stopfen mit Ableitungsrohr verschlossen und nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen in ein kochendes Wasserbad gesetzt. Die entweichende Luft zeigte alle Rkk. auf HNO_2 . Wurden die Blätter nach dem Abpflücken zunächst $\frac{1}{2}$ Minute in sd. W. untergetaucht u. dann zerquetscht, oder wurden sie nach schnellem Zerquetschen in verd. H_2SO_4 gebracht, so ließ sich HNO_2 nicht mehr nachweisen. Man muß hieraus schließen, daß die Blätter von Erythrina HNO_2 in glucosidartiger Bindung enthalten, und daß die salpetrige S. aus dieser Bindung durch die Einw. eines Enzyms in Freiheit gesetzt wird. (Pharmaceutisch Weekblad 44. 1229—32. 12/10. Samarang.)
HENLE.

E. Pantanelli, *Über die Revertase in den Pilzen.* (Forts. von Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. I. 377. 587; C. 1906. II. 143. 446.) Die Unterss. des Vfs. betrafen das Invertierungs-, bzw. Revertierungsvermögen von *Mucor Mucedo*, *M. stolonifer*, *Botrytis cinerea*, *Aspergillus niger* und *Penicillium glaucum*. Zum Nachweis der Revertase ließ Vf. die enzymatische Fl. auf eine 40 $\frac{0}{10}$ ig. Lsg. von invertiertem Zucker wirken, bereitet aus 40 g krytallisierter Saccharose in 100 ccm W. unter Zusatz von 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 , kochte 1 Stunde die Mischung auf dem sd. Wasserbade, kühlte rasch ab, neutralisierte mit 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH und füllte mit W. auf 100 ccm auf. 10 ccm dieser invertierten Zuckerlsg. werden, frisch bereitet, mit 10 ccm der enzymatischen Fl. 1 Stunde bei 56 $^{\circ}$ gehalten, sogleich, ohne zu neutralisieren, mit W. auf 500 ccm aufgefüllt, und in 10 oder 20 ccm der so verd. Lsg. der Zucker nach ALLIEN ermittelt. Bei einer 40 $\frac{0}{10}$ ig. Invertoselsg. beobachtet man stets eine langsame Reversion, rascher bei Ggw. von freiem Alkali. Die Revertase findet sich reichlich in den Mycelien der Pilze und geht in die Kulturflüssigkeiten durch Sekretion oder Diffusion über. Irgendwelche konstanten Beziehungen zwischen dem Invertierungs- und Revertierungsvermögen ließen sich bei den untersuchten Organismen nicht auffinden, die übrigens auch unter sich große Unterschiede aufwiesen. Im allgemeinen erwies sich die Revertase aktiver im alkal., als im sauren Medium; auch scheint sie mit dem Alter der Pilzkulturen zuzunehmen, doch bedürfen alle diese Fragen noch der weiteren Unters. Jedenfalls sind Invertierungs- und Revertierungsvermögen voneinander unabhängig und gehorchen verschiedenen Gesetzen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 419—28. 15/9. Rom. Physiolog. Lab. Botan. Inst.)
ROTH-Cöthen.

Otto Lemmermann, *Untersuchungen über einige Ernährungsunterschiede der Leguminosen und Gramineen und ihre wahrscheinliche Ursache.* Bei Gramineen konnte Vf. ein größeres Wasserdurchströmungsvermögen als bei Leguminosen feststellen, bedingt durch das Fehlen der Ausscheidung tropfbar flüssigem W. bei fast allen Leguminosen. Infolge dieser größeren Wasserdurchströmung sind, wenn z. B. Leguminosen und Gramineen im Gemisch wachsen, letztere den Leguminosen in bezug auf die Aneignung von Wasser sowie der in der Bodenflüssigkeit gelösten Nährstoffe überlegen. Diesem Umstande haben sich die Leguminosen in verschiedener Weise angepaßt, um ihre Ernährung zu sichern. Zur Förderung der Transpiration haben dieselben Einrichtungen getroffen, durch Symbiose mit den Knöllchen-

bakterien haben sie sich von dem N-Gehalt des Bodens unabhängig gemacht. Ferner sind die Leguminosen imstande, durch ein tiefergehendes Wurzelsystem diejenigen Bodenregionen für ihre Ernährung zu erschließen, wo flachwurzelnde Gewächse ihnen keine Konkurrenz bereiten können. Infolge der stärkeren Wurzelacidität besitzen die Leguminosen die Fähigkeit schwerlösliche Nährstoffe aufzunehmen, die für Gramineen nicht mehr oder doch schwerer zugänglich sind. Mit Hilfe dieser Eigenschaften läßt sich die verschiedene Wrkg. einer Düngung mit Salpeter oder Kainit u. Thomasmehl auf die Zus. der Flora einer Wiese in befriedigender Weise erklären. In ausführlichen Tabellen finden sich noch Angaben über die Wasserverdunstung von Pflanzen. (Landw. Vers.-Stat. 67. 207—51. 8/10. Berlin. Kgl. landw. Hochschule agrik.-chem. Vers.-Stat. u. Inst. f. Versuchswesen u. Bakteriologie.)

BRAHM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. Lange, *Über den physiologischen Zustand der Hefe*. 1. Veränderungen des Enzymbestandes der Hefe unter dem Einfluß von Temperatur, Luft u. Ernährung. Zur Best. des *Zymasegehaltes* der Hefe wurde die HAYDUCKSche Triebkraftbestimmungsmethode benutzt. Wird abgepreßte Hefe bei niedrigerer Temperatur (etwa 0—10°) in verschlossenen Büchsen gelagert, so tritt bis zu einem gewissen Zeitpunkte (meist einigen Wochen) eine gesetzmäßige Zunahme der Zymasewrkg. ein, während bei wärmeren Lagerungstemperaturen (über 20°) eine schnelle Abnahme erfolgt. Untergährige Hefen zeigen dabei eine größere Reaktionsfähigkeit als obergährige. Bei Hefen, welche schon zu Beginn der Lagerung mit hohem Zymasebestand ausgerüstet sind, läßt sich eine Erhöhung desselben beim Lagern nicht erkennen. Wird bei höherer Temperatur gelagerte Hefe nach einiger Zeit auf niedrigere Temperatur umgestellt, so tritt ein beträchtliches Anwachsen des Zymasegehaltes in Erscheinung, aber nur dann, wenn die Umlagerung zu einer Zeit erfolgt, zu der die Hefe sich nicht bereits in einem weit vorgeschrittenen Zersetzungsstadium befindet. Für unter Wasser lagernde Hefe gelten dieselben Gesetzmäßigkeiten. — Der Glykogengehalt ruhender Hefe nimmt bei der Lagerung ständig ab, in der Wärme schneller als in der Kälte. — Wird Hefe in dünner Schicht ausgebreitet und 3 Stunden lang bei ungehemmtem Luftzutritt und niedrigerer Temperatur gelagert, so nimmt der Zymasegehalt stark zu, am meisten bei denjenigen Hefen, deren Zymasebestand vor der Lüftung gering war (vgl. BUCHNER, SPITTA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1703; C. 1902. I. 1371). — In Würze gärende Hefe erhöht zunächst in den ersten 3—4 Stunden der Gärung ihren Zymasebestand stark, (bis auf das 2½-fache von dem der frischen Hefe; nach dem Ende der Gärung hin nimmt die Gärkraft ab.

In weiteren Verss. werden neben den Veränderungen der Zymase auch noch die der *invertierenden und peptischen Enzyme* der Hefe beim Lagern untersucht; die invertierende Kraft wurde an der Wrkg. der Preßsäfte auf 60% ig. Rohrzuckerlsgg., die peptische in ähnlicher Weise durch Verflüssigung von 8% ig. Thymolgelatine gemessen. Bei kalter Lagerungstemperatur nehmen alle drei Enzyme zunächst zu; später werden Invertase und Zymase geschwächt oder zerstört, während die Peptase weiter anwächst. Bei höherer Temperatur geht sowohl die Gärkraft als das Inversionsvermögen von vornherein zurück, die Peptase dagegen nimmt auch unter diesen Bedingungen zu. — Wird Flockenhefe 8 Tage bei 15—18° gelagert, so geht sie in Hefe von Staubcharakter über; erstere ist merklich ärmer an Peptase als letztere. Vermutlich hängt überhaupt die Flockenbildung mit dem Mangel an Peptase zusammen. Die peptische Wrkg. von Hefepreßsaft ist in alkal. Medien stärker als in sauren.

2. Über die Einw. verschiedener Reizmittel auf die zymasebildende Tätigkeit der Hefe. Die Verss. wurden in der Weise angestellt, daß entweder die von 10 g Reinhefe in 400 ccm einer 10%ig. Rohrzuckerlsg. unter Zusatz der zu untersuchenden Stoffe bei 30° in 2 Stunden entwickelte CO₂-Menge als Maßstab der Zymasewrkg. diente, oder daß die mit den Reizmitteln behandelte Hefe auf Preßsaft verarbeitet und dessen Gärkraft bestimmt wurde. Die Dauer der Verss. wurde so gewählt, daß eine Sprossung der Hefe nicht eintreten konnte. Von starker *Reizwrkg. auf die zymasebildende Tätigkeit der Brennerhefen* erwiesen sich die meisten stickstoffhaltigen Verbb., insbesondere Ammoniumsalze, Säureamide und Peptone, ferner die Kalium- und Magnesiumsalze der Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelsäure, sowie die Hopfenbitterstoffe. Eine schwache Wrkg. zeigten die niederen Fettsäuren, die Benzoesäure, einige Oxy- und Aminosäuren, ferner anorganische SS. und (in geringen Mengen) die einwertigen Alkohole und das Phenol. Indifferent oder störend waren die mehrbasischen organischen SS., die höheren Alkohole und Fettsäuren, manche Mineralsäuren, die Salze der unterschwefligen S. und einige starke Pflanzengifte, wie Sublimat, Cyankalium. — Wird Hefe in was. Lsgg. enzyymbildender Stoffe (Kaliumphosphat, Asparagin) ohne Ggw. von Rohrzucker einige Stunden bei Zimmertemperatur gelagert, so wächst der Zymasegehalt ebenfalls an, besonders stark bei von vornherein zymasearmen Hefen. Gleichzeitig erhöht sich auch die D. und in Asparaginlsgg. der N-Gehalt der Hefe. — Auf *untergäriste Brauerhefen* wirken alle die genannten Reizmittel weniger fördernd und meist schon in niedriger Konzentration schädlich.

3. Giftwirkungen von Getreideschrot auf Hefen, Bakterien und Schimmelpilze. Der wesentliche Inhalt dieses Abschnitts ist bereits früher (DELBRÜCK, LANGE, Wchschr. f. Brauerei 23. 513; C. 1906. II. 1773) wiedergegeben. Der Giftstoff ist in W. wl., unl. in A. u. Ä., er ist auch in den unreifen Körnern der Pflanze bereits vorhanden. (Wchschr. f. Brauerei 24. 417—21. 10/8. 433—36. 17/8. 445—49. 24/8. 457—63. 31/8. 474—76. 7/9. 489—91. 14/9. 505—15. 21/9. 521—24. 28/9. Berlin. Techn.-wissenschaftl. Lab. d. Inst. f. Gärungsgewerbe.)

MEISENHEIMER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Schwarz, *Über ein zinkhaltiges Trinkwasser*. Vf. hatte Gelegenheit, ein W. zu untersuchen, das 32,4 mg ZnO in 1 l enthält. Der Brunnen, dem das W. entstammt, lag einige hundert Meter von der Pumpe entfernt und war mit dieser durch ein verzinktes Rohr verbunden. Da das aus dem Brunnen unmittelbar geschöpfte W. zinkfrei, das der Pumpe entnommene W. aber zinkhaltig war, so mußte das W., das neben freiem O relativ viel freie, aber keine gebundene CO₂ enthielt, das Zn während des Durchströmens durch das Verbindungsrohr aufgenommen haben. Die Auflösung von Zn wird, wie die von Pb, auf das Vorhandensein von Luft u. freier CO₂ bei Abwesenheit von Hydrocarbonaten zurückzuführen sein. Es wird sich zunächst basisches Zinkcarbonat gebildet haben, und dieses von dem CO₂-haltigen W. gel. worden sein. Hierfür spricht auch die beobachtete Ausscheidung des Zinksalzes beim Kochen des W. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs- u. Genußmittel 14. 482—84. 1/10. [Juli.] Hannover. Chem. Untersuchungs-Amt d. Stadt.)

RÜHLE.

Fr. Prall, *Über Eierkonservierung*. Vf. bespricht zunächst die Ursachen des Verderbens der Eier und die Mittel zur Erkennung der Minderwertigkeit alter u. verdorbener Eier und geht dann über zur Beschreibung seiner Verss. über die Eierkonservierungsverf. und die daraus zu ziehenden Schlußfolgerungen. Diese

Verf. lassen sich in drei Gruppen einteilen, von denen die 1. die trockene Aufbewahrung in unpräpariertem Zustande umfaßt, die 2. die trockene Aufbewahrung nach vorhergegangener Umhüllung oder Imprägnierung, und die 3. die Aufbewahrung in Fll. ohne oder mit Vorbehandlung. Zu der unter 2. genannten Umhüllung oder Imprägnierung dienen Vaseline, Fett, Paraffin, Kollodium, Firnis, Lsgg. von Gummi, Dextrin, Kautschuk, Einwickeln in Papier u. a. An Stoffen, die die Eischale desinfizieren u. weniger durchlässig machen, werden verwendet Salicylsäure, Borsäure, KMnO_4 , Wasserglas, Kieselfluorwasserstoffsäure und H_2SO_4 . Von den unter 3. genannten Fll. sind Kalkwasser u. Wasserglaslsg. am gebräuchlichsten; benutzt werden ferner Lsgg. in W. von NaCl , Borsäure, Salicylsäure u. Glycerin. Um die Diffusion einzuschränken, werden die Eier öfter vor dem Einlegen in die Fll. mit wasserunl. Mitteln, wie Lack, Firnis u. a. überzogen.

Die Ergebnisse der Verss. sind, daß frische, saubere Eier, frei aufgestellt in kühlen, frostfreien, gut gelüfteten und nicht zu feuchten Räumen sich monatelang ebenso brauchbar erhalten, als in Packungsmaterial (Häcksel, Sand) eingebettete. Besonders günstig ist die Lagerung in Kühlhäusern, in denen die Eier auf etwa 0° abgekühlt gehalten und mit frischer Luft von etwa 80% relativer Feuchtigkeit umspült werden. Von Konservierungsflüssigkeiten ist 10%ige Wasserglaslsg. am meisten zu empfehlen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 14. 445—81. 1/10. Bremen.) RÜHLE.

A. Zoso, *Experimentaluntersuchungen über die Beschaffenheit der Mehle, des Brotes und der Nudeln aus Mehl, die sich in der Stadt Venedig im Handel finden.* Die Arbeit enthält ein reichliches Analysenmaterial. Aus den Unterss. der Mehle folgert Vf., daß die Best. der Cellulose und des Fettes für die Beurteilung eines Mehles von Wert ist, ohne allerdings einzig u. allein seinen Handelswert bestimmen zu können. Die Menge von N nimmt bei Mehlen von Körnern derselben Beschaffenheit mit der Abnahme ihrer Güte zu. Das Verhältnis zwischen N u. den anderen Mehlbestandteilen kann immer als gutes Unterscheidungsmittel dienen, ebenso die Best. der Asche und die der Phosphorsäure, ferner das Verhältnis von P_2O_5 u. der Summe der Mineralsubstanzen, zumal letzteres immer konstant 1 : 2 sein soll. Ein Brot ist nach Vf. im allgemeinen um so besser, je geringer sein Gehalt an Asche und je kleiner die Menge Cellulose und Stickstoff ist. Natürlich ist die Asche bei den Broten größer als bei den zu ihrer Bereitung dienenden Mehlen. Die Chloride in der Asche der Brote bilden nur einen Teil der beim Salzen zugefügten Chloride. Die in der Asche eines Brotes vorhandene Phosphorsäure P_2O_5 stellt ziemlich genau die Hälfte der Mineralsubstanzen des angewandten Mehles dar. Demzufolge ist die Best. von P_2O_5 das sicherste Mittel, die Art des zur Brotbereitung benutzten Mehles zu erkennen. Die Methode von JUCKENACK (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 3. 1; C. 1900. I. 520) zur Best. von P_2O_5 in der Asche von Teigwaren gibt nach Vf. bessere Resultate als die von BEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 423; C. 90. I. 741). Die nach dem JUCKENACKschen Verf. extrahierte Menge von Lecithinphosphorsäure nimmt — allerdings nicht in den von JAECKLE (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 7. 513; C. 1904. I. 1664) angegebenen Verhältnissen — mit dem Altern der Teigwaren ab, auch wenn diese gut aufbewahrt werden, während die Menge des Ätherfettauszugs unverändert bleibt. Die Best. des Fettes ist, abgesehen von dem Falle der Zusätze fremder Fette, das sicherste u. auch schnellste Mittel, um annähernd die in einem Teige enthaltene Zahl von Eiern festzustellen. Bei schlecht gewordenen Teigwaren ist allerdings dieses Verf. nicht zugänglich. Man wird aber zweckmäßig stets das entwässerte Prod. mit Ä. behandeln. Ein Ätherextrakt unter 0,5% deutet auf Abwesenheit von Eiern in den Nudeln hin, während man bei höherem Fettgehalt nach JUCKENACK die Lecithinphosphorsäuremenge be-

stimmen wird. Bei abweichenden Mengenverhältnissen wird man erst das Fett, bezw. seine Konstanten näher bestimmen, bevor man die Ggw. fremder Fette annehmen kann. (Sep. aus d. chem. städt. Lab. von Venedig 8/10. 1907. [Dez. 1906].)
ROTH-Cöthen.

H. Lührig, P. Bohrisch u. A. Hepner, *Beiträge zur Fruchtsaftstatistik 1907*. Vff. untersuchten eine Anzahl selbst hergestellter Säfte von I. Himbeeren (39 Analysen), II. Heidelbeeren (6 Analysen), III. Johannisbeeren (8 Analysen) und fanden in 100 ccm Saft:

		Indirekt g	Direkt g	ccm n. Lauge	Citronen- säure g	Mineral- stoffe g	Alkalität der Mineralstoffe (ccm n. Säure)	ccm n. S. für 1 g Mineral- stoffe	Polarisation (200 mm- Rohr)	Alkohol g	Wasserun- lösliche Be- standteile
I.	Mittel .	5,45	4,86	25,6	1,642	0,5109	6,55	12,85	-0,14	2,68	10,51
	Höchst .	11,21	10,95	36,0	2,304	0,6000	7,78	15,31	-1,76	3,93	18,86
	Niedrigst	3,82	3,38	18,2	1,164	0,3244	3,97	11,13	-0,20	1,01	6,30
II.	Mittel .	11,77	11,94	18,1	1,161	0,3721	3,47	10,00	-4,05	0,37	4,91
	Höchst .	13,62	13,39	18,6	1,190	0,4848	4,34	10,91	-4,8	0,85	5,67
	Niedrigst	9,88	9,37	17,7	1,132	0,2516	2,74	9,21	-2,6	0,05	4,27
III.	Mittel .	7,22	6,80	39,8	2,548	0,5568	6,13	11,02	-1,2	1,74	6,98
	Höchst .	10,30	10,70	42,0	2,688	0,6392	7,04	11,98	-3,2	2,55	7,62
	Niedrigst	5,01	4,58	38,3	2,451	0,5132	5,45	10,52	-0,9	0,80	6,11

Die Unters. der Säfte geschah nach den üblichen Methoden. Die für dies-jährige Fruchtsäfte ermittelten Durchschnittszahlen weisen in den wichtigsten Punkten, wie Mineralstoffe und Alkalität, gegenüber den vorjährigen wesentliche Unterschiede nicht auf. Die Vff. haben versucht, sich einen möglichst genauen Einblick in die technische Gewinnung der Säfte zu verschaffen, und sind aufs neue zu der Ansicht gekommen, daß es bei großen Posten von Beeren unmöglich ist, ohne Konservierungsmittel auszukommen. (Pharm. Zentralhalle 48. 841—47. 10/10. [September.] Breslau. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.)
HEIDUSCHKA.

Agrikulturchemie.

Emil Haselhoff, *Versuche über die Einwirkung von Flugstaub auf Boden und Pflanzen*. Vf. konnte durch sehr ausgedehnte Verss. nachweisen, daß die Zus. der Flugstaubarten eine wechselnde ist, selbst bei gleichartigem Brennmaterial und gleicher Betriebsart, weshalb in jedem Falle die Zus. des Flugstaubes festzustellen ist. Der Flugstaub schädigt oder vernichtet entweder die Keimfähigkeit der Samen, oder schädigt das spätere Wachstum. Die schädigenden Bestandteile sind Chloride (NaCl), Sulfide (Na₂S und CaS), vielleicht auch Sulfate (Na₂SO₄). Die Wrkg. des Flugstaubes kann eine direkte durch Bestäubung sein, oder er gelangt erst in den Boden und schädigt so das Pflanzenwachstum. Na₂S erwies sich im Boden als besonders schädlich, weniger, doch noch deutlich erkennbar, CaS. Die Wrkg. dieser Sulfide ist um so schädlicher, je mehr durch die Bodenverhältnisse die B. von H₂S gefördert wird. Auch Na₂SO₄ erwies sich in größeren Mengen als nicht zuträglich, wenn auch in einzelnen Fällen eine günstige Wrkg. beobachtet wurde. Die Zus. der Pflanzen scheint durch den Flugstaub beeinflußt zu werden, und zwar in dem Sinne, daß die im Flugstaub enthaltenen Bestandteile, ferner auch die SiO₂, in den Pflanzen vermehrt sind. Die Bestäubung durch den Flugstaub, bezw. mit den geprüften Salzen, bedingt eine mehr oder minder große Zerstörung der Blattsubstanz,



wodurch die Blatttätigkeit aufgehoben wird. Na_2S wirkt am stärksten, schwächer Na_2SO_4 , am wenigsten nachteilig ist CaS . Die Ergebnisse der chemischen Unters. der Erntesubstanz lassen annehmen, daß durch die Bestäubung die vorwiegend in dem Bestäubungsmaterial vorhandenen Bestandteile in den Pflanzen vermehrt werden. Wenn sich eine solche Zunahme nicht in allen Fällen hat nachweisen lassen, so mag hierbei von großer Bedeutung gewesen sein, in welchem Vegetationsstadium der Pflanzen die Bestäubung stattgefunden hat, da die Aufnahme dieser Bestandteile im wesentlichen mit von dem Entwicklungszustande der Pflanzen abhängig sein wird. Die mkr. Unters. der Blätter zeigt deutlich die zerstörende Einw. einzelner Flugstaube, sowie der geprüften Salze. Typische, anatomische Merkmale, die zur Feststellung einer Schädigung durch eine bestimmte Flugstaubart dienen können, wurden nicht aufgefunden. In erster Linie kann nur die chemische Unters. erkrankter Pflanzen Anhaltspunkte über die Art der schädigenden Einw. geben. 2 Tafeln erläutern die mkr. Befunde. (Landw. Vers.-Stat. 67. 157—205. 8/10. Marburg. Landw. Versuchs-Stat.)

BRAHM.

Luigi Bernardini, *Landwirtschaftliche Versuche mit der Asche, die während des Vesuviusbruchs im April 1906 gefallen ist.* (Vgl. PASSERINI, S. 1013.) Vf. teilt Analysen der Vesuviaschen von Portici, Foggia, Cerignola und Bovino mit, die, bei 100° getrocknet, in % 9,05—10,25 Gesamt- K_2O , 2,81—3,36 Gesamt- Na_2O , 8,21—9,42 Gesamt- CaO , 0,54—0,64 P_2O_5 , 1. in HCl , und 0,21—0,47 Cl , in wss. Lsg. bestimmt, enthielten. Kulturverss. mit den Aschen unter verschiedenen Bedingungen (in reiner Asche, in mit H_2O gewaschener, in mit Kulturerde gemischter Asche, bezw. in an der Oberfläche mit Asche bedeckter Kulturerde) zeigten, daß zwar den Pflanzen schädliche Stoffe (NaCl) in der Asche sich finden, daß aber diese durch den Regen, bezw. durch den Ackerbau unschädlich gemacht werden. Dazu kommt noch, daß die Asche größere Mengen P_2O_5 und vor allem K_2O aufweist, die den Pflanzen von Nutzen sein müssen und sich bereits nützlich erwiesen haben. Ein angeblicher Schaden der Asche für die Vegetation kann nur vorübergehend sein. Von Vorteil ist auch die physikalische Beschaffenheit der Asche, die aus sehr feinen, kaum fühlbaren Teilchen besteht. (Staz. sperim. agrar. ital. 40. 310—20. Portici. Agrikulturchem. Lab. d. R. Scuola Superiore di Agricoltura.) ROTH-Cöthen.

S. de Grazia, *Lupine und Kalk. Versuche im vesuvianischen Boden.* Unter den Faktoren, welche die Schädlichkeit von CaCO_3 bestimmen, scheint der wichtigste der zu sein, daß dieses Salz die Acidität der Wurzelsäfte, bezw. der übrigen in der Pflanze zirkulierenden Säfte sättigt. Die weiße Lupine vermag in vesuvianischen Böden trotz ihrer Kalkflüchtigkeit den Zusatz geringer Mengen Kalk oder Gips (200—400 kg pro ha) auszunützen; größere Mengen (über 600 kg) sind schädlich u. daher abzuraten. Mehr als der teure Gips ist in den vesuvianischen Böden der Kalk als Zusatz der Lupine zu empfehlen. Auch rät Vf., Superphosphat der Lupine vor der Aussaat und Kalk erst beim Untergraben zuzusetzen, um nicht gleichzeitig den Ca des Superphosphats und des Kalkes zur Wrkg. zu bringen. (Staz. sperim. agrar. ital. 40. 351—70. Rom. Agrikulturchem. Vers.-Station.)

ROTH-Cöthen.

Gustav Fingerling, *Weitere Untersuchungen über den Einfluß von Reizstoffen auf die Milchsekretion.* Im Anschluß an frühere Unterss. (Journ. f. Landw. 51. 287; 52. 145; C. 1904. I. 208. 1617; Landw. Vers.-Stat. 62. 11—180; C. 1905. II. 70) berichtet Vf. über ausgedehnte Verss., wobei Reizstoffe in den Kreis der Unterss. gezogen wurden, deren Wrkg. früher nicht studiert war, und wobei die Wirkungsweise und die Wirkungsmöglichkeiten der Reizstoffe experimentell geprüft werden sollten. Vf. konnte nachweisen, daß das mit dem äth. Öle des Fenchelsamens ge-

würzte Mischfutter einen günstigen Einfluß auf die Sekretionstätigkeit der Milchdrüse ausübt und eine gehaltreichere Milch und eine größere Menge abgesondert wird als bei fadem Mischfutter. Die früher beobachtete Erhöhung des Fettgehaltes der abgesonderten Milch nach reizstoffreichem Mischfutter wurde bestätigt. Ähnlich dem Fenchelaroma wirkt Kochsalzzugabe zum faden Mischfutter.

Da NaCl bei Herbivoren auch in physiologischer Hinsicht von Bedeutung ist, empfiehlt Vf. für die Praxis die *Würzung eines faden und geschmacklosen Futters durch Natriumchlorid*. Diese Würzungsart ist der Verwendungsart von Vieh-Milch- und Mastpulvern vorzuziehen. Vf. konnte durch die Verss. die Ansicht KELLNERS bestätigen, daß neben NaCl ein gutes, aromatisches Heu das beste Würzungsmittel ist. Eine Beifütterung von As blieb nahezu wirkungslos, desgleichen die psychische Beeinflussung durch Gras. Von den einzelnen Reizstoffarten haben demnach nur die riechenden oder schmeckenden Stoffe die Tätigkeit der Milchdrüse zu beeinflussen vermocht, die anderen blieben ohne Wirkung. (Landw. Vers.-Stat. 67. 253—82. 8/10. Hohenheim. Kgl. Württ. Landw. Versuchsstation.) BRAHM.

Mineralogische und geologische Chemie.

Richard Ehrenfeld, *Untersuchungen über die Radioaktivität mährischer und schlesischer Heilquellen und Mineralbrunnen*. Kurze Übersicht über Geschichte der Radioaktivität. Beschreibung der einschlägigen App. und ihrer Handhabung, besonders des ENGLER-SIEVEKINGSchen Fontanoskops. Die Radioaktivität der Wässer von Andersdorf, Ullersdorf, Johannisbrunn, Karlsbrunn, Teplitz bei Mährisch-Weißkirchen, Deutsch-Jaßnick, Stramberg und Luhatschowitz wird untersucht und in „Mache-Einheiten“ (1000 ESE.) angegeben. Eine Best. der Abklingung zeigt, daß stets Ra das aktive Element ist. Am stärksten radioaktiv ist die Josefaquelle von Andersdorf (28,6) (Säuerling), dann folgen in weitem Abstand einzelne Quellen von Ullersdorf, Johannis- und Karlsbrunn. Alles sind kalte Quellen. Bei Andersdorf sind erhebliche Reste ehemaliger vulkanischer Tätigkeit zu finden; der Kohlen säurereichtum der Gegend ist bemerkenswert groß; doch lassen sich allgemeine, schlüssige, geologische Bemerkungen noch nicht machen. Die stärksten bisher untersuchten Quellen werden besprochen (Ischia, Gastein, Karlsbad.) Zwischen Salzgehalt und Radioaktivität besteht kein deutlicher Zusammenhang. Beim Fassen von neuen Quellen kann das Fontanoskop von Wichtigkeit werden, wenn es gilt, die Tagwässer nach Möglichkeit fernzuhalten. Bei der stärksten vom Vf. untersuchten Quelle ist darauf Rücksicht genommen, daß das W. möglichst ruhig, ohne Aufwallen durch die CO₂-Blasen, aufsteigt. (Festschr. der Landes-Oberrealschule in Brünn. 136—54. Brünn. Lab. d. K. K. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

Albert Gockel, *Über die in der Atmosphäre enthaltene radioaktive Materie*. Auf einem freien, in der Luft aufgespanntem Draht, der negativ aufgeladen ist, schlagen sich neben den Zerfallsprodd. des Ra auch solche des Th nieder. Der Vf. exponiert einen 20 m langen, auf — 2000 Volt geladenen Cu-Draht in Freiburg i. d. Schweiz 10—12 Stunden lang. Auf dem Brienzer Rothorn (2300 m) ist eine Aufladung nicht nötig, falls man 24 Stunden exponiert. In den Zerstreungsapp. gebracht (n. Zerstreung 8 Volt pro Stunde), erhöht der Draht die Zerstreung auf 1000—2000 Volt pro Stunde. In der ersten halben Stunde ist die Abklingung infolge sekundärer Störungen unregelmäßig; dann folgt sie zwei Stunden lang einem Exponentialgesetz (Halbwertszeit ca. 1 Stunde), dann ist sie einige Zeit unregelmäßig, um zum Schluß wieder streng dem Exponentialgesetz zu gehorchen. (Halbwertszeit 10—11½ Stunden.) 4—5 Stunden nach dem Einbringen kann keine meßbare

Menge Ra- oder Aktiniuminduktion mehr auf dem Draht vorhanden sein. Der relative Wert an Th-Induktion schwankt zwischen 20 u. 60%. In den ersten zwei Stunden klingt die Aktivität etwas langsamer ab, als sich für Ra und Th allein berechnet; es scheint also auch Aktiniuminduktion vorhanden zu sein. An klaren Tagen ist die Aktivität des Drahtes am größten, nach längerem Regen ist der Betrag an Th-Induktion gering. Es scheint mehr ThA und ThB als Emanation in der Atmosphäre vorhanden zu sein. Die Zus. der Induktion ist in der Ebene und auf dem Berge etwa die gleiche, die absolute Menge auf dem Berge größer. — In einem geschlossenen Gefäß nimmt die Ionisation bei schlechtem Wetter stark zu. In einem Al-Gefäß sind die Schwankungen geringer als in einem Zn-Gefäß. (Physikal. Ztschr. 8. 701—3. 15/10. [Aug.] Freiburg, Schweiz.) W. A. ROTH-Greifswald.

Jean Bosler, *Über das Spektrum des Kometen Daniel 1907 d.* Die Arbeit gibt Messung u. Intensität der beobachteten Linien, die zum Teil durch die *Ggw. von KW-stoffen u. Cyan* hervorgerufen werden. Die Werte beziehen sich auf Kopf u. Kern des Kometen; der Kometenschweif gab keine spektroskopischen Resultate. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 582—83. [7/10*].) LÖB.

Analytische Chemie.

Hartwig Klut, *Qualitative und quantitative Bestimmung von Salpetersäure im Wasser und Abwasser.* Zum qualitativen Nachweis von N_2O_5 im W. ist Brucin dem Diphenylamin vorzuziehen, da die Rk. schärfer ist. Mit Brucin läßt sich noch 1 mg N_2O_5 in 1 l W. deutlich nachweisen, während mit Diphenylamin unter 7 mg N_2O_5 in 1 l kaum noch festzustellen sind. Für den Nachweis von N_2O_5 in Abwässern, und zwar in solchen mit vorwiegend organischen Stoffen (Hausabwässern), ist ebenfalls Brucin im allgemeinen besser geeignet, als Diphenylamin. Bei gewerblichen Abwässern lassen sich bei ihrer häufig äußerst verschiedenartigen chemischen Zus. allgemein gültige Regeln nicht aufstellen. Hier muß von Fall zu Fall entschieden werden, wie und in welcher Weise der N_2O_5 -Nachweis am besten und zweckmäßigsten zu erbringen ist.

Für die quantitative Best. der N_2O_5 im W. eignet sich am besten die gasvolumetrische Methode von SCHULZE-TIEMANN (TIEMANN-GÄRTNERS Handbuch der Untersuchung und Beurteilung der Wasser, 4. Aufl., Braunschweig 1895, S. 154 ff.), die von allen Bestimmungsmethoden die genauesten Resultate liefert. An zweiter Stelle kommt die Reduktionsmethode von K. ULSCH (Ztschr. f. analyt. Ch. 30. 175; C. 1891. I. 806), Überführung der Salpetersäure durch naszierenden Wasserstoff in Ammoniak und maÑanalytische Best. des letzteren in Betracht; sie liefert für die Praxis fast immer sehr gut brauchbare u. hinreichend genaue Resultate. Nur bei geringen N_2O_5 -Mengen — unter 10 mg N_2O_5 in 1 l — werden die Werte etwas ungenau. Für approximative Bestst. der N_2O_5 ist das colorimetrische Verf. nach NOLL (Ztschr. f. angew. Ch. 14. 1317; C. 1902. I. 374) — Vergleichung mit Kaliumnitratlsgg. von genau bekanntem Gehalt — geeignet.

Zur Ermittlung des Salpetersäuregehalts eines Abwassers eignet sich ebenfalls am besten die oben erwähnte Methode von SCHULZE-TIEMANN. Beim Fehlen organischer N-Verbb. liefert auch die titrimetrische Best. nach ULSCH sehr gute Resultate. Für die Praxis genügt häufig die indirekte Best. der Salpetersäure aus der Differenz des Gesamt-N von organischem + Ammoniak-N. (Vortrag auf dem 14. Kongreß für Hygiene u. Demograph. Berlin. Sept. 1907. — Berlin. Kgl. Prüfungs-Anst. f. Wasservers. u. Abwasserbeseitig.) PROSKAUER.

V. Schenke u. P. Krüger, *Beitrag zur Bestimmung des Kaliums nach der Überchlorsäuremethode in Düngemitteln, Boden, Schlamm, Stallmist, Ernteprodukten u. dgl.* Bei der Best. des K als überchlorsaures Kalium empfehlen Vff. die völlige Ausfällung der H_2SO_4 , da infolge der Unlöslichkeit des K_2SO_4 in A. leicht zu hohe Resultate erhalten werden. Vff. stellen vergleichende Bestst. des Kaliums nach der von H. NEUBAUER ausgearbeiteten, modifizierten FINKENERSchen Methode und der Perchloratmethode an.

Zur Best. des K nach der Platinchloridmethode in Kaliumsuperphosphaten, Kaliumammoniumsuperphosphaten, Mischdüngern, Stallmist, Ernteprodukt. etc. wurde das Filtrat, falls nicht schon, wie bei Ernteprodukt., ein schwefelsaures Aufschluß vorliegt, nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 in einer Platinschale zur Trockne verdampft und durch vorsichtiges Glühen die H_2SO_4 , durch etwas stärkeres die Ammoniumsalze zerstört. Zur sicheren Entfernung der Ammoniumsalze empfehlen Vff. das Verf. von H. NEUBAUER (Ztschr. f. anal. Ch. 43. 29; C. 1904. I. 539). Die Überchlorsäuremethode gelangt bei den von Vff. mitgeteilten Verss. mit obengenannten Düngemitteln etc. in nachstehender Weise zur Ausführung. Das salzsaure, bezw. mit HCl angesäuerte Filtrat wurde zur Kieselsäureabscheidung eingedampft, mit h. W. aufgenommen und nach Zusatz von wenig HCl die H_2SO_4 mit einem geringen Überschuß von $BaCl_2$ gefällt. Ein aliquoter Teil des Filtrats wurde mit NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ versetzt und zur Trockne verdampft, die NH_3 -Salze und die organische Substanz durch gelindes Glühen zerstört und der Rückstand durch h. W. ausgelaut. Im Filtrat wurde das K nach der Perchloratmethode in üblicher Weise bestimmt. Vff. teilen noch eine Methode mit, die sich bei Erden, Teich- und Grabenschlamm bewährt hat; desgleichen bei Boden- und Schlammanszügen. Die Übereinstimmung der unter Beobachtung oben mitgeteilter Einzelheiten nach der Platinchloridmethode und der Überchlorsäuremethode gewonnenen Resultate ist gut. Vff. teilen dann noch eine Tabelle mit, nach der der Prozentgehalt an K aus dem gewogenen Kaliumperchlorat berechnet ist, und zwar für Kainite, Karnallite, Sylvinit, Kieserite bei Anwendung von 0,5 g Substanz. Auch bei 40%ig. Kalisalzen kann man 0,5 g Substanz anwenden, es genügen dazu 6 ccm 20%ig. Überchlorsäure in 80 ccm alkoh. Waschlöslichkeit. (Landw. Vers.-Stat. 67. 145—56. 8/10. Breslau. Agrik.-chem. Vers.-Stat.)

BRAHM.

G. Meillère, *Isolierung der Kohlehydrate und Glucoside durch Fällung mittels der Metallsalze.* Das zur Fällung der Kohlehydrate und Glucoside am besten geeignete Metallsalz ist das Kupferacetat. Die Abscheidung der Glucoside durch dieses Salz bietet nichts Bemerkenswertes gegenüber einer Bleifällung; die Ndd. bilden sich in der Hitze leichter als in der Kälte. Bei der Abscheidung der Kohlehydrate durch Kupferacetat ist zu beachten, daß die reduzierenden Zucker, vor allem die Lävulose, in weniger starkem Maße die Galaktose, Glucose, Maltose und Lactose, das genannte Salz reduzieren, so daß in diesen Fällen das Erhitzen gänzlich zu unterlassen oder doch sehr zu mäßigen ist. Ganz besonders eignet sich das Kupferacetat zur Abscheidung des *Inosits*. Letzterer wird in der Hitze in einer durch NH_3 genau neutralisierten Fl. durch überschüssiges Kupferacetat vollständig gefällt, und zwar vor sämtlichen Zuckern. Die Kupferacetatfällung kann auch, allein oder in Verb. mit den üblichen Methoden, mit Vorteil zur Isolierung der Kohlehydrate des Harns dienen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 300—4. 1/10.)

DÜSTERBEHN.

N. Rusting, *Über den Nachweis von Zucker im Harn.* Hierzu empfiehlt sich NYLANDERSche Lsg., der man etwas Platinchlorid zugibt, u. zwar verwendet man auf 10 ccm Harn zweckmäßig 1 ccm NYLANDERSches Reagens und 2 Tropfen einer

5%ig. PtCl_4 -Lsg. Erwärmt man das Gemisch in einem Reagensglas in einem kochenden Wasserbade, so tritt bei Ggw. von Zucker ein schwarzer Nd. ein; die Rk. ist sehr empfindlich und erlaubt, noch 0,05% Zucker nachzuweisen. — Gelegentlich dieser Verss. hat sich gezeigt, daß auch der Harn gesunder Personen mehr Zucker enthält, als man gewöhnlich annimmt. (Pharmaceutisch Weekblad 44. 1178—84. 28/9. Batavia.) HENLE.

Alexandre Leys, *Nachweis von fremden Fetten im Schweineschmalz*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 851.) Nachzutragen ist folgendes: Eine Beimischung gewisser Öle zum Schweineschmalz beeinflußt den F. der festen Glyceride nicht; eine derartige Verfälschung läßt sich, wenn das Öl keine charakteristischen Farbenrk. gibt, nur durch die Jodzahl der fl. Fettsäuren erkennen. Andererseits kann man, wenn der F. der festen Glyceride unterhalb 60° liegt, mit Sicherheit folgern, daß dem Schweinefett ein fremdes Fett zugesetzt worden ist, und zwar gibt der niedrigere F. den F. der festen Glyceride des fremden Fettes an. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 289—300. 1/10. Paris. Städt. Lab.) DÜSTERBEHN.

A. Lauffs u. J. Huismann, *Über den Einfluß der Ranzidität auf die Baudouinsche Sesamölreaktion*. Die BAUDOUIsche Probe versagt zuweilen, und zwar hauptsächlich, wie WEIGMANN und SOLTSIEN (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 13. 7; C. 1906. I. 787) beobachteten in Ggw. von ranzigen Fetten. Der Vf. gibt dafür folgende Erklärung: Die BAUDOUIsche Rk. beruht offenbar auf einem Kondensationsvorgange, die durch den Ranziditätsprozeß gebildeten Stoffe von aldehyd- und ketonartiger Natur wirken auf die Rk. ein, indem sie selbst mit dem *Sesamin* eine Kondensation eingehen und so die Farbeerscheinungen beeinflussen. Durch Verss. wurde festgestellt, daß der BAUDOUIschen Rk. und der BISHOPschen Probe auf Ranzidität (KREIS, Chem.-Ztg. 23. 802; C. 99. II. 887) ein und derselbe Stoff als wirksames Prinzip zugrunde liegt, fehlt derselbe in *Sesamöl*, so können beide Rk. nicht in Erscheinung treten. Ferner weisen Vf. daraufhin, daß das bei der Schätzungsprobe als Verdünnungsmittel verwandte Baumwollsaatöl sich aktiv an der Rk. beteiligt, indem es die Kondensation zwischen Sesamin und den aldehydartigen Stoffen im ranzigen Fett bis zu einem gewissen Grade verhindert, so daß die BAUDOUIsche Rk. deutlicher eintritt. Auf die BISHOPsche Rk. wirkte ein Baumwollsaatölzusatz störend.

Auf Grund seiner Beobachtungen stellt der Vf. folgende Forderung: Die BAUDOUIsche Rk. ist stets mit Mischungen der Fette mit gleichen Mengen Baumwollsaatöl auszuführen. Ist ein Farbstoff zugegen, der sich mit HCl rot färbt, so ist das Ölgemisch vor dem Furfurolzusatz mit HCl (D. 1,125 oder 1,19) auszuziehen. Bei der Schätzungsprobe ist die Verdünnung des zu prüfenden Fettes keinesfalls mit PAc . vorzunehmen. (Chem.-Ztg. 31. 1023—25. 12/10. Elberfeld. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) HEIDUSCHKA.

Hugo Milrath, *Über Rüböl und dessen Verfälschung mit Waltran*. Vf. hat 3 Proben einheimische, zuverlässig reine Rüböle, sowie 8 Proben Waltrane und 1 Probe Spermacetöl auf ihre Konstanten hin untersucht. Die Rüböle zeigten höhere Jodzahlen (106,9—108,0—108,2) als in der Literatur angegeben sind; die Jodzahlen der Trane lagen zwischen 94,1 u. 125,1, die des Spermacetöles lag bei 90,2. Tranzusatz erhöht demnach die Jodzahl keineswegs immer, wie bisher angenommen wird. Ähnliches gilt auch für die Refraktionszahlen. Bei der Prüfung von Rüböl auf Verfälschung mit Waltran, der sich vielfach schon durch den Geruch des Öles zu erkennen gibt, ist vor allem die Viscosität, die stets durch Tranzusatz erniedrigt wird, zu bestimmen und ferner die Rk. mit sirupöser Phosphorsäure aus-

zuführen. Gemische aus Rüböl und 10% Tran zeigten sämtlich beim Erhitzen mit Phosphorsäure Braunfärbung; bei geringeren Tranzusätzen kann diese Färbung ausbleiben. Jodzahl, VZ. u. Refraktion können dann mitunter weitere Anhaltspunkte geben. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 13. 371—72. 15/10. [16/9.] Prag. Chem. Lab. Dr. R. OFNER & Co.)

RÜHLE.

H. Lührig, *Über Weinessig*. Anknüpfend an eine Arbeit von W. FRESENIUS (S. 1123) wendet sich der Vf. dagegen, den Wert des *Glycerins* als Kriterium für die *Ermittlung* der Menge des bei der Erzeugung des Essigs *verwendeten Weines* zu benutzen (vergl. JONSCHER, Ztschr. f. öffentl. Ch. 11. 467; C. 1906. I. 606) Vf. stellte die Verluste fest, die bei Anwendung des üblichen Bestimmungsverf. des *Glycerins* erhalten werden. Bei der Analyse eines künstlichen Gemisches mit 0,2640 g Glyceringehalt betrug der größte absol. Verlust 37 mg, das entspricht einer Analysenlatitude bis 0,04 g in 100 ccm bei sorgsamster Arbeitsweise. Ferner analysierte Vf. einwandfreie Betriebsproben der Essigfabrikation und er kommt zu dem Ergebnis, daß bei der Umgärung des Weines Glycerinverluste eintreten können u. daß daher aus einem verminderten Glyceringehalt nicht auf Verwendung von zu wenig Wein geschlossen werden darf. Weiterhin ergibt sich, daß keiner der als Kriterien dienenden Bestandteile des Weines regelmäßig unverändert aus der Gärung hervorgeht. Eine sichere und einwandfreie Beurteilung des Weinessigs, ob er aus 20 Raumteilen Wein hergestellt ist, ist somit zur Zeit nicht möglich. Extrakt und Mineralstoffe können durch Lagerung und durch die Beschaffenheit des zur Verdünnung dienenden W. große Veränderungen erleiden, ebenso der N-Gehalt, der auch durch Verwendung von Nährsgg. beeinflusst werden kann. Mit Grenzzahlen zu operieren sollte vermieden werden. Nur beim Fehlen des Weinaromas können die analytischen Zahlen einen Wert haben. In bezug auf die Veränderung des fertigen alkoholfreien Weinessigs bei längerer Aufbewahrung zeigt Vf., daß eine Abnahme des Extrakt- und Glyceringehaltes und der Mineralstoffe nicht festzustellen ist. (Pharm. Zentralhalle 48. 863—68. 17/10. [Oktober.] Breslau.) HEIDUSCHKA.

E. Ristenpart, *Kritische Studien zur Analyse der Seidenschwerung*. Es wurde die Einw. von HF und HCl auf verschiedenartig beschwerte Seide studiert, wobei Konzentration und Temperatur in mannigfacher Weise variiert wurden; weitere Verss. wurden in der Weise angestellt, daß die beschwerte Seide abwechselnd mit S. und Soda oder KOH behandelt wurde. Insbesondere wurde die Einw. der genannten Agenzien auf „monopolschwarz“ gefärbte Seide untersucht, wobei sich gezeigt hat, daß eine fast völlige Entschwerung zu erzielen ist. — Zur Ermittlung der Beschwerung monopolschwarzer Seide kann man folgendermaßen verfahren: Man legt 1 g des Musterns unter öfterem Umrühren 1 Stunde in 10%ig. HCl ein, wäscht gut aus, läßt 5 Minuten in $\frac{1}{4}$ -n. KOH liegen, wäscht, trocknet u. wägt. — Zum Abziehen von couleurter Seide ist folgendes Verf. zu empfehlen: Die gewogene und genetzte Probe wird 1 Stunde lang in einem Cu-Becher in 10%ig. HF eingelegt unter zeitweiligem Umrühren mit einem Cu-Stab; alsdann wird mit W. gewaschen, 5 Minuten lang mit k. KOH von 7° Bé. behandelt, wieder gewaschen, mit Essigsäure abgesäuert, nochmals gewaschen, getrocknet u. gewogen. (Färberztg. 18. 273—80. 15/9. 294—98. 1/10.)

HENLE.

Technische Chemie.

B. Sjollema, *Produktive Reinigung des Abwassers von Kartoffelmehlfabriken*. Die Abwässer von Kartoffelmehlfabriken enthalten in erster Linie beträchtliche

Mengen Eiweißstoffe, welche sich größtenteils dadurch abscheiden lassen, daß man das Abwasser mit einer Mineralsäure behandelt. Die Eiweißkörper werden durch H_2SO_4 als dickbreiige M. ausgefällt, und der Eiweißgehalt ist groß genug, um eine Verarbeitung auf Viehfutter lukrativ und praktisch ausführbar zu machen. Um auch die bei diesem Verf. noch im Abwasser zurückbleibenden N-Verbb. u. gleichzeitig die K- und P-Verbb. nutzbar zu machen, empfiehlt es sich, das zuvor mit S. behandelte Abwasser durch Torf zu filtrieren; dieser hält große Mengen N zurück und kann alsdann als Düngemittel verwandt werden. Das schließlich im W. noch reichlich enthaltene K kann möglicherweise mit Hilfe von Na- oder Ca-Doppelsilicaten ebenfalls ausgeschieden werden. (Chemisch Weekblad 4. 637—58. 5/10. [8/3.*])

HENLE.

J. D'Ans, *Bildung von Estrichgips im Kolonnenapparat einer Ammoniaksoda-fabrik*. Erwiderung an P. ROHLAND (vgl. S. 1025). (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1852—53. 25/10.)

BLOCH.

William H. Walker, Anna M. Cederholm und Leavitt N. Bent, *Die Korrosion von Eisen und Stahl*. Die beachtenswertesten Theorien, die zur Erklärung der beim Rosten des Eisens auftretenden Vorgänge aufgestellt worden sind, sind die CO_2 -Theorie (vgl. MOODY, Journ. Chem. Soc. London 89. 720; C. 1906. I. 1526), die elektrolytische Theorie (WHITNEY, Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 394; C. 1903. I. 1293) und die H_2O_2 -Theorie (DUNSTAN, JOWETT u. GOULDING, Journ. Chem. Soc. London 87. 1548; C. 1905. II. 1777). Vf. berichten über Vers., die zur Prüfung dieser Theorien ausgeführt worden sind. Sie führten zu den folgenden Ergebnissen: 1. Die Ggw. von CO_2 für das Rosten des Eisens ist nicht von Bedeutung. — 2. Die Angabe von WHITNEY, daß sich Eisen in reinem W. bei Abwesenheit von CO_2 und O_2 lösen, wurde bestätigt gefunden. — 3. Bei der Korrosion des Eisens besteht die primäre Funktion des Sauerstoffs darin, daß er die kathodischen Teile des Eisens, auf denen Wasserstoff sich niederzuschlagen strebt, depolarisiert, während sekundär das Ferrocisen zu Ferricisen oxydiert wird, worauf Ferrihydroxyd zur Ausscheidung gelangt. — 4. Die Geschwindigkeit der Korrosion im W. ist eine lineare Funktion des Partialdruckes des Sauerstoffs in der über dem W. befindlichen Atmosphäre. — 5. Zwischen blankem u. oxydiertem Eisen kann ein elektrischer Strom durchgehen, wenn erstens die Konzentration der H-Ione durch die Ggw. einer S. erhöht wird, oder wenn zweitens Sauerstoff oder eine andere depolarisierende Substanz zugegen ist. — 6. Auf der Oberfläche eines zur Korrosion neigenden Stückes Eisen sind zu gewissen Zeiten in größerer Anzahl Gebiete von deutlicher Potentialdifferenz vorhanden, als auf der Oberfläche eines der Korrosion widerstehenden Stückes Eisen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1251—64. Sept. Research Lab. of Technical Chem. of the Massachusetts Inst. of Technology.)

ALEXANDER.

D. F. Calhane und A. L. Gammage, *Untersuchung der Ursachen unreiner Nickelplattierungen unter besonderer Berücksichtigung des Eisens*. Nickelplattierte Gegenstände rosten, wenn sie längere Zeit dem Einflusse feuchter Luft ausgesetzt sind. Dies wird durch die Ggw. von Fe veranlaßt, das mit dem Ni eine Reihe galvanischer Elemente bildet. Vf. berichtet über Vers. zur Ermittlung der Bedingungen, von denen die Abscheidung dieser unerwünschten Verunreinigung abhängig ist, und kommt zu dem Resultate, daß die Ggw. kleiner Mengen Fe in den Nickelplattierungen mit Anoden, wie sie zurzeit in den technischen Betrieben angewendet werden (Nickelstäbe, die ca. 7,5% Fe enthalten), nicht vollkommen vermieden werden kann.

Im Verlauf dieser Unters. wurde die auffallende Beobachtung gemacht, daß durch den gleichen Strom eine bedeutend geringere Menge Ni niedergeschlagen wird, wenn die Kathode rotiert. Die Verzögerung der Abscheidung wächst mit der Umdrehungsgeschwindigkeit. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1268—74. Sept. Worcester. Polytechnic Inst. Lab. of Applied Electro-Chem.) ALEXANDER.

H. Strache, *Die Erzeugung des Wassergases mit Hilfe des Dampfschlußmeters*. Der Vf. beschreibt eine Vorrichtung, welche den Grad der Dampfzers. anzeigt. Mit ihr ist es möglich geworden, jene Verhältnisse ausfindig zu machen, welche die beste Ausbeute, die höchste Stundenleistung, den höchsten Heizwert des Gases, den geringsten CO_2 -Gehalt, den geringsten Dampfverbrauch, den geringsten Kühlwasserverbrauch gewährleisten und diese Verhältnisse auch im Dauerbetrieb festzuhalten. Das Prinzip dieses „Dampfschlußmeters“, sowie die Einrichtung der gesamten Apparatur, besonders die eines die Dampfgeschwindigkeit messenden „Dampfmanometers“, läßt sich in Kürze nicht wiedergeben. Die kontinuierliche Anzeige der CO_2 im Gase wird durch den Autolysator (Chem.-Ztg. 30. 1128; C. 1907. I. 662) ermöglicht. Der CO_2 -Gehalt des Gases beträgt etwa 1—2%. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 885—89. 28/9. Wien.) BLOCH.

Heinrich Pohmer, *Über Kohlenbrände*. Vf. gibt einen Überblick über die Ursachen, die nach den bisherigen Erfahrungen zu Kohlenbränden führen können und über die Mittel, die solchen vorzubeugen gestatten u. mit denen sie, wenn sie entstanden sind, bekämpft werden können. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 929—33. 12/10. Mariendorf. Vortrag u. Besprechung auf der Jahresversammlung des Märkischen Vereins von Gas-, Elektrizitäts- u. Wasserfachmännern in Berlin 1907.) RÜHLE.

M. C. Lamb u. J. W. Lamb, *Säure in der Lederfärberei; ihre Aufnahme und ihre Wirkung*. Zu den Verss. wurde Leder verschiedener Herkunft verwendet, und zwar Stücken gleicher Größe (5 zu 4 Zoll) und möglichst demselben Teile (Rückenstück) des Felles entnommen. Geprüft wurde die Einw. reinen W., sowie von H_2SO_4 , HCl, Ameisensäure, Oxalsäure u. von einem Gemische von H_2SO_4 u. Na_2SO_4 . Die SS. wurden zumeist in $\frac{1}{65}$ -n. Lsg. verwendet, nur bei einigen Verss. in $\frac{1}{10}$ - u. $\frac{1}{100}$ -n. Lsg. Die Ausführung der Verss. geschah derart, daß das zu prüfende Stück Leder in 800 ccm S. eingetaucht und während 1 Stunde darin belassen wurde; hierauf wurde es aus der S. herausgenommen und nach dem Abtropfen getrocknet. In der Säurelsg. wurde die zurückgebliebene S. volumetrisch bestimmt. Die Einw. der S. auf das Leder wurde bei gewöhnlicher und bei höherer, bis 70° steigender Temperatur festgestellt. Die Ergebnisse der Verss. sind: 1. W. unter 60° ist von geringer schädigender Wrkg. auf Leder. — 2. Die Menge der vom Leder absorbierten S. ist praktisch dieselbe, welche auch die Konzentration der S. gewesen sein mag, vorausgesetzt, daß ein genügender Überschuß davon vorhanden war. Auch die Temperatur ist hierfür nicht besonders von Bedeutung, während sie andererseits wesentlich den Zustand des Leders beeinflußt. — 3. Jeder Überschuß nicht absorbierter S. führt das Leder raschem Zerfalle entgegen, und zwar bei viel niedrigeren Temperaturen, als dies sonst der Fall sein würde. — 4. Ameisensäure ist von viel geringerer schädigender Wrkg. als die anderen SS. (Journ. of the Soc. of Dyers and Colourists 23. Nr. 8; Collegium 1907. 339—40. 21/9. 341—46. 28/9. 355—56. 5/10. London S.E. Lederfärberei Lab. der Lederhändler-Genossenschaft. HEROLDS RÜHLE.

Paul Kauschke, *Über die Entsäuerung des Chromleders*. Für die Entsäuerung kommen nur Stoffe in Betracht, die, auch im Überschuß angewandt, dem Leder

höchstens nur einen geringfügigen Schaden zufügen; solche Stoffe sind NaHCO_3 , Borax und Na-Phosphat, von denen Borax fast allgemein verwendet wird. Vf. hat durch geeignete Verss. die Brauchbarkeit dieser 3 Stoffe zu dem gedachten Zwecke geprüft; er hat zunächst festgestellt, daß Borsäure mit in W. aufgeschwemmtem Chromhydroxyd keine Salze bildet, wohl aber Phosphorsäure, und daß diese beim Erhitzen der Fl. auf dem sd. Wasserbade völlig verbraucht werden kann; ein gleiches Verhalten zeigen auch das im Chromleder vorhandene Chromhydroxyd und die basischen Chromsalze des Chromleders. Die Einw. des NaHCO_3 ist einfach eine Neutralisationswrkg. Bei der Entsäuerung nun mittels Borax oder Na-Phosphat werden H_2SO_4 oder HCl durch Borax, bezw. Na-Phosphat gebunden. Die hierbei frei werdende Borsäure bleibt in Lsg., während die Phosphorsäure bis auf einen kleinen Rest gebunden wird. Mit steigender Temperatur werden von allen Entsäuerungsmitteln immer größere Mengen verbraucht, da die im Chromleder enthaltenen unl. basischen Chromsalze unter diesen Umständen S. abspalten. Bei Entsäuerung mit Borax verliert das Leder also außer der freien S. noch einen Teil der gebundenen, und zwar um so mehr der letzteren, je höhere Temperatur in Anwendung kam; bei Entsäuerung mit Na-Phosphat wird die verloren gehende gebundene S. durch Phosphorsäure ersetzt. Hiermit stimmt überein, daß bei Entsäuerung mit Borax u. NaHCO_3 bei 70° , wobei sich die basischen Chromsalze der Formel $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$ nähern, das Leder schrumpft, also entgerbt wird, ohne Cr zu verlieren, während, wenn die verloren gehende S. durch eine andere (H_3PO_4) ersetzt wird, das Leder unversehrt bleibt. Hieraus folgt, daß Chromhydroxyd als solches als Gerbmittel wertlos ist, daß vielmehr das Vorhandensein einer genügenden Menge basischen Salzes für das Gelingen der Chromgerbung Bedingung ist.

Eine wirkliche Entsäuerung wird nach dem Vorhergehenden nur durch das NaHCO_3 , nicht aber durch Borax oder Na-Phosphat erreicht. Vf. will ersteres hierzu aber nicht ohne weiteres empfehlen, da die entstehende CO_2 möglicherweise eine Sprengung des Fasergewebes verursacht; er rät, mit Borax entsäuertes Leder vor weiterer Verarbeitung gut auszuwaschen und in allen Fällen die Entsäuerung bei gewöhnlicher Temperatur oder in nur schwach angewärmter Fl. vorzunehmen. Als noch besser schlägt Vf. folgendes Verf. vor: Das Leder wird mit einer Lsg. von Na-Phosphat und hiernach mit einer schwachen Lsg. von NaHCO_3 , in beiden Fällen bei $20-30^\circ$, behandelt. Über die anzuwendenden Mengen beider Salze muß jeweils ein besonderer Vers. Aufschluß geben. Die Vorteile dieses Verf. sind: Den basischen Chromsalzen etwa entzogene S. wird durch Phosphorsäure ersetzt; das hierbei gebildete Chromphosphat ist in W. und in den zum Färben meist benutzten schwachen SS. unl. Die entstandene freie Phosphorsäure wird durch das NaHCO_3 beseitigt, ohne daß das Leder nachteilig beeinflußt würde. (Collegium 1907. 354—55. 5/10. 357—65. 12/10. [22/9.])

RÜHLE.

Patente.

Kl. 22i. Nr. 187261 vom 24/8. 1906. [9/7. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Bleichen von Leim*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß sich zum Bleichen von Leim das basische Zinksalz der Formaldehydsulfowoxylsäure im Gegensatz zum Natriumsalz (Rongalit) in ausgezeichneter Weise eignet. Während z. B. beim Bleichen von Leim mit Rongalit bei Anwesenheit von Metallsalzen infolge teilweiser Zers. des Bleichmittels leicht Schwefelmetall gebildet und der Leim unter Grau-

färbung entwertet wird, tritt bei der Verwendung des basischen Zinksalzes eine derartige Zers. nicht ein, die Leimmasse wird durch diese Behandlung wesentlich aufgehellt, und es findet kein nachträglicher Rückgang des Effektes statt. Demnach besteht das neue Verf. darin, daß man den Leim mit dem basischen Zinksalz der Formaldehydsulfoxyssäure mit oder ohne Zusatz von organischen oder anorganischen SS. erhitzt.

Kl. 23 a. Nr. 185987 vom 21/1. 1904. [16/7. 1907].

Isaac Liefschütz, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Fettmischungen*. Das Verf. des Pat. 163254 (vgl. C. 1905. II. 1304) wird nun auf Grund der Beobachtung, daß auch Lsgg. von Wollfett oder anderen Fetten in Wachsarten in flüchtigen Lösungsmitteln wie Bzn., Bzl. u. dgl. imstande sind, die wasseraufnehmenden Bestandteile aus der Knochenkohle nach und nach auszuziehen, so daß also diese Lsgg. unter sonst geeigneten Umständen an Stelle der A. etc. treten können, zur *Herst. von Fettmischungen* derart ausgeführt, daß man *Knochenkohle* mit *Wollfettlösungen* so lange behandelt, bis deren Aufnahmefähigkeit für die wasserabsorbierenden Wollfettanteile (*Lanogene*) erschöpft ist, und die so gesättigte Knochenkohle mit frischem Wollfett- oder anderen Fettlösungen extrahiert. Auf diese Weise ist man imstande, die von der Knochenkohle zurückgehaltenen wasseraufnehmenden Bestandteile des Wollfettes, ohne sie erst zu isolieren, einem wenig oder gar nicht wasseraufnehmenden Wollfett oder einer sonstigen Fettart, z. B. *Talg*, *Schweineschmalz*, *Olivenöl* etc. einzuverleiben, indem man letztere in den geeigneten Lösungsmitteln — am besten *Benzin* — löst und damit die genannten Stoffe aus der Knochenkohle auszieht, so daß man die Fettslgg. gleichzeitig als Extraktionsmittel für die genannten Stoffe benutzt, ohne diese erst mit A. etc. auszuziehen zu müssen. Es lassen sich also die in der Kohle verbliebenen Stoffe, die sich z. B. mit Bzn. nicht ausziehen lassen, mit Fettslgg. in demselben Mittel (z. B. Bzn.) gut von der Kohle trennen. Die mit den betr. Wollfettbestandteilen angereicherten Fette und Öle sollen zur *Herst. von Salbengrundlagen, Emulsionen* und sonstigen *Mischungen des Fettes mit Wasser* dienen.

Kl. 23 b. Nr. 185690 vom 17/10. 1903. [5/7. 1907].

D. Holde, Gr.-Lichterfelde, *Verfahren zur Herstellung von in Benzin löslichen Schmierölen*. Viele Schmieröle genügen der Vorschrift, in Petroleumbenzin von D. 0,70 vollkommen u. mit heller Farbe l. zu sein, infolge eines größeren Asphaltgehaltes nicht; um nun aus solchen, insbesondere aber aus dem asphaltreichen, fl. und zähen *Rückständen der Mineralöldestillation in Bzn. l. Schmieröle* herzustellen, wird der betreffende Destillationsrückstand oder dgl. zunächst durch vorherige, unter Vermeidung von Zersetzungen (Kracken) durchzuführende Dest. vom größten Teil des Schmieröls befreit, wodurch der Rückstand einerseits in *Schmieröldestillat* u. andererseits in sehr asphaltreiche, gondronartige, zähe oder feste Destillationsrückstände (D. 0,97) übergeführt wird. Diese letzteren Rückstände werden nun mit Bzn. oder anderen Petroleumdestillaten (D. unter 0,70) extrahiert, und aus der erhaltenen Benzinlsg. wird, nach ihrer Abtrennung von dem ungel. Teil, das Lösungsmittel abdestilliert, worauf der dabei verbleibende Rückstand in dem hellen asphaltfreien Schmieröldestillat gel. wird.

Kl. 23 b. Nr. 187694 vom 1/8. 1905. [1/8. 1907].

Victor Huglo, Lille, Nord., *Vorrichtung zur fraktionierten Destillation von Erdölen*. Zwischen dem eigentlichen Kühler (Kondensator) und der Blase dieses Destillierapp. ist ein Röhrenkühler (Separator) eingeschaltet, welcher durch an den Röhren vorbei geblasene Luft gekühlt wird, und in welchem sich die schweren

Essenzen niederschlagen u. von wo sie in die Blase zurückgeführt werden, während die flüchtigen Bestandteile erst in dem eigentlichen Kühler (Schlange) verdichtet werden. Die Kühlluft wird dem Separator mittels eines Ventilators zugeblasen, durch dessen veränderliche Tourenzahl die Kühlwirkung beliebig variiert werden kann. Die letztere kann auch durch mehr oder minder großes Öffnen der Luftzuführöffnungen, sowie durch vermehrte oder verminderte Einspritzung von W. in den Luftstrom des Ventilators beeinflusst werden.

Kl. 23c. Nr. 188712 vom 15/10. 1905. [4/9. 1907].

Karl Siemens, Hemelingen, *Verfahren zur Darstellung wässriger, konsistenter oder flüssiger, in der Kälte und Siedehitze beständiger Emulsionen aus Fettstoffen aller Art.* Diese auch bei Zusatz von Glycerin beständigen Emulsionen werden erhalten, wenn man *Amide der höheren Fettsäuren*, z. B. Ölsäureamid, Stearinsäureamid etc., oder *Acidyl-derivate der aromatischen Basen*, z. B. Stearinanilid, Stearintoluidid, Ricinolsäureanilid, Stearinxylylidid etc., oder beide mit W. kocht u. in diese Mischung die zu emulgierenden Öle oder Fettstoffe unter Zusatz geringer Mengen von *Alkalisalzen höherer Fettsäuren* einführt. Hierdurch werden, je nach dem Grade der Verdünnung, salbenartige, rahmartige oder milchige Emulsionen von dauernder Beständigkeit erhalten, u. zwar ist die letztere von der Höhe des Wasserzusatzes gänzlich unabhängig, was von höchster Wichtigkeit ist.

Kl. 23a. Nr. 188429 vom 26/1. 1905. [2/9. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 145413 vom 22/4. 1902; vgl. C. 1903. II. 1301.)

Vereinigte Chemische Werke, Akt.-Ges., Charlottenburg, *Neuerung in dem Verfahren zur Spaltung von Fettsäureestern in Fettsäuren und Alkohole.* Es hat sich gezeigt, daß die *fermentative Spaltung der Fettsäureester* nach Pat. 145413 und 147757 (vgl. C. 1904. I. 332) durch die gemeinsame Wirkung von Ferment und S wesentlich schneller und kräftiger bei Anwesenheit *schwerer Metallsalze*, insbesondere von *Salzen des Magans, Eisens, Aluminiums oder Zinks*, insbesondere von *Mangansulfat, Manganchlorür, Mangannitrat, Manganacetat, Eisensulfat, Aluminiumsulfat, Zinkchlorid* verläuft.

Kl. 23a. Nr. 188511 vom 4/11. 1903. [31/8. 1907].

Maurice Nicloux, Paris, *Verfahren zur Gewinnung von für die Verseifung von Ölen und Fetten, sowie für andere Zwecke verwendbarem Protoplasma aus Ricinusamen.* Das Verf. bezweckt die Trennung des Protoplasmas von den übrigen Stoffen des Zelleninhalts des Ricinussamens, wie Öl und Aleuron, mittels der verschiedenen D., welche letztere gegenüber dem Protoplasma haben; danach wird das Verf. wie folgt ausgeführt: Die entschälten und zerkleinerten *Ricinussamen* werden mit Öl, z. B. mit *Ricinusöl*, angerieben, worauf das erhaltene Gemisch filtriert und das trüb ablaufende Öl geschleudert wird. Der hierbei gewonnene Bodensatz besteht aus zwei scharf voneinander getrennten Schichten, nämlich einer unteren weißlichen, aus Zellenkernen mit Aleuronkörnern, u. einer oberen grauen Schicht, die frei von den erwähnten Stoffen ist, und lediglich aus einem sehr feinkörnigen *Protoplasma* besteht. Augenscheinlich enthalten beide Schichten (infolge des Schleuderns im Öl) noch eine gewisse Menge Öl. Die beiden Schichten lassen sich leicht mechanisch voneinander trennen.

Kl. 23a. Nr. 189208 vom 23/8. 1906. [31/8. 1907].

Simon Berliner, Beuthen, O.-S., *Verfahren zur Herstellung von desinfizierenden Seifen unter Verwendung von Paraformaldehyd.* Um eine dauernd desinfizierende, Formaldehyd enthaltende Seife zu gewinnen, wird an Stelle des bisher ver-

wendeten flüchtigen Formalins nunmehr das Paraformaldehyd in Form seines Kalksalzes (*Paraformkalk*) zur Herst. desinfizierender Seifen (*Paraformseifen*), und zwar derart benutzt, daß der *Paraformaldehyd*, in Kalkwasser gel., der fl. Seife kurz vor dem Erstarren zugesetzt wird.

Kl. 26a. Nr. 187736 vom 10/9. 1905. [1/8. 1907].

William Joseph Dibdin und Herman Charles Woltereck, London, *Verfahren zur Herstellung von permanentem Leucht- und Heizgas durch Überleiten eines Gemisches von Kohlenwasserstoffen und überhitztem Wasserdampf über eine auf Hellrotglut erhitzte, aus einem Metalloxyd bestehende Kontaktmasse*. Permanentes, d. h. durch Kondensation an Leucht-, bezw. Heizkraft nicht einbüßendes Gas soll nun bei diesem bekannten Verf. dadurch erzielt werden, daß als *Kontaktmasse* ein *freies Oxydul enthaltendes Metalloxyduloxyd*, am besten *krystallinisches Eisenoxyduloxyd* mit etwa 20% *freiem Eisenoxydul* verwendet wird. Solche wird am einfachsten dadurch erhalten, daß man durch eine mit engen Eisenröhren gefüllte Eisen- oder Stahlretorte Dampf zusammen mit KW-stoffen leitet; es muß hierbei bedeutend mehr KW-stoff im Verhältnis zum Wasserdampf vorhanden sein, als dies später bei der Gasgewinnung der Fall ist. Die Retorte und der Inhalt wird zu heller Rotglut erhitzt, und das Hindurchleiten von Dampf- und KW-stoff wird tagelang fortgesetzt, bis eine Unters. des Retorteninhalts zeigt, daß keine Spur metallisches Eisen in den die Retorte anfüllenden Röhrchen mehr vorhanden ist. Am einfachsten wird dies dadurch festgestellt, daß man das Ende eines der Röhrchen mit einem geeigneten Werkzeug abbrechen versucht. Ist das Eisen völlig oxydiert, so ist die M. spröde wie Glas, so daß sie sehr leicht bricht. Die Oxydmasse zeigt beim Erkalten eine fein krystallinische Struktur; sie enthält ca. gleiche Teile Eisenoxydul und Eisenoxyd und keine Spur Kohlenstoff; jedenfalls soll der Gehalt an Oxyd nicht überwiegen.

Kl. 26a. Nr. 187650 vom 18/9. 1904. [3/8. 1907].

Henry Spencer Blackmore, Mount Vernon (Grfsch. Westchester, V. St. A.), *Verfahren zum Entfernen des Schwefels aus schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffen unter gleichzeitiger Gewinnung von kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffen*. Die Abscheidung des Schwefels geschieht mittels *Carbids*, insbesondere *Calciumcarbids*, gemäß der Gleichung: $C_2H_6S + CaC_2 = C_2H_2 + C_2H_4 + CaS$. Die schwefelhaltigen KW-stoffe können mit dem Carbide in fl. oder dampfförmigem Zustande zur Rk. gebracht werden; an Stelle des Carbids kann auch gleich Acetylen verwendet werden, indem z. B. auf Calciumcarbide gleichzeitig Wasserdampf und die schwefelhaltigen KW-stoffe zur Einw. gebracht werden. Um die Reaktionsfähigkeit des Carbids zu erhalten, mischt man den Carbiden, über die die dampfförmigen KW-stoffe geleitet werden, vorteilhaft Kalk oder dergl. bei, wodurch das Durchstreichen der Gase durch die körnige Carbide-masse erleichtert wird.

Kl. 28a. Nr. 187216 vom 2/2. 1906. [1/8. 1907].

C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh., *Verfahren zum Gerben von Häuten und Fellen mittels Chromsalze*. An Stelle der bisher in den Chromgerbrühen verwendeten Chromsalze (Chlorid, Sulfat, Alaun) sollen nun die *basisch milchsauren Chromoxydsalze* mit Vorteil verwendet werden.

Kl. 29b. Nr. 186766 vom 25/11. 1904. [5/7. 1907].

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung dicker, roßhaarartiger Fäden oder Films aus einer Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak*. Zur Herst. glänzender, elastischer, wasserfester, dicker,

roßhaarähnlicher Fäden oder Films werden nunmehr die aus entsprechend weiten, runden oder schlitzförmigen Öffnungen austretenden Gebilde aus *Kupferoxydammoniakcellulose*, anstatt in S., wie bisher, in *konz. Natron- oder Kalilauge* als Gerinnungsflüssigkeit eingebracht und die so erhaltenen, kupferhaltigen Fäden oder Films in üblicher Weise von Natronlauge befreit und, durch Spannen vor Formveränderung geschützt, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die infolge des Kupfergehaltes den Gebilden eigene Färbung kann, wenn störend, durch Behandlung mit SS. entfernt, oder die kupferhaltige Farbe kann durch Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas, schwefeliger S., Chromsäurelsg. in bekannter Weise beseitigt oder verändert werden.

Kl. 29b. Nr. 188113 vom 17/1. 1905. [10/9. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 186766 vom 25/11. 1904; vgl. vorstehend.)

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung dicker, roßhaarartiger Fäden oder Films aus einer Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak*. Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin verbessert, daß die erhaltenen Gebilde, ehe sie von der konz. Natronlauge befreit, noch längere Zeit in der Fällflüssigkeit belassen oder zunächst noch mit frischer, *konz. Natronlauge*, die unter Umständen bis zu 6% Ammoniak enthalten darf, weiter behandelt u. erst dann gewaschen werden. Auf diese Weise werden fester gefügte Fäden, die z. B. als *künstliches Roßhaar* verwendet werden können, erhalten.

Kl. 29b. Nr. 187313 vom 9/6. 1904. [19/7. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 183557 vom 7/4. 1904; vgl. S. 1034.)

Société générale de la soie artificielle Linkmeyer, société anonyme, Brüssel, *Verfahren zur Überführung ammoniakalischer Kupferoxydcelluloselösungen in eine für die Fabrikation von künstlichen Fäden besonders geeignete Form*. Das Verf. des Hauptpat. kann nun noch in bequemer Weise ausgeführt werden, indem man der *Kupferoxydammoniakcellulose* das *Ammoniak* durch Einblasen von Luft entzieht; auch können beide Methoden — Vakuum u. Einblasen von Luft — in beliebiger Reihenfolge nacheinander zur Anwendung kommen.

Kl. 29b. Nr. 187696 vom 3/5. 1906. [1/8. 1907].

Hanauer Kunstseidefabrik, G. m. b. H., Hanau, *Verfahren zur Herstellung von Celluloseprodukten aus in Kupferoxydammoniak gelöster Cellulose*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß der in üblicher Weise gewonnene künstliche Faden sich viel mehr auf Zug und sonstige äußere Einw. beanspruchen läßt, wenn man den sich bildenden Faden nur so lange in der Gerinnungsflüssigkeit beläßt, als nötig ist, um der durch die Strangpresse austretenden Lösung die ihr gegebene Form äußerlich zu erhalten, im übrigen aber die Koagulation in der freien Luft vor sich gehen läßt. Danach wird das Verf. in der Weise ausgeführt, daß man die Celluloselösung in erwärmte Natronlauge leitet und das entstandene Gebilde sofort nach der Entstehung einer das noch flüssig gebliebene Innere einhüllenden Haut aus dem Bade entfernt und es längere Zeit an der Luft sich selbst überläßt, bis es durchaus fest geworden ist, worauf dann noch die bekannten Nachbehandlungen mit Natronlauge (Glanzgebung) u. Entfärbungsmitteln (angesäuertem W.) erfolgen. Auf diese Weise braucht nur eine ganz kurze Fällungswanne benutzt zu werden und es wird an Zeit und Material (Fällauge) wesentlich gespart.