Chemisches Zentralblatt.

1910 Band I. Nr. 16. 20. April.

Apparate.

Neue *Gasabsorptionsgefäße.* Es sind viereckige, niedrige, allseitig abgerundete, mit den nötigen Zu- und Ableitungsöffnungen versehene Kästen, in denen durch 3 senkrechte Zwischenwände der von Gas und Fl. im Gegenstrom zurückzulegende Weg bedeutend verlängert und durch 4 wagerechte Stauwände von in der Richtung des Stromes der Fl. abnehmender Höhe eine intensive Berührung von Gas und Fl. herbeigeführt wird. Herstellerin ist die Deutsche Steinzeugwarenfabrik für Kanalisation und Chemische Industrie, Friedrichsfeld i. B. (Chem.-Ztg. **34**. 268. 15/3.) RÜHLE.

Uber, *Analytische Apparate mit Ausgleich des Taragewichtes.* Der Vf. empfiehlt, allen geeigneten analytischen App. (Trockengläschen, Trockenschalen, Schiffchen, Pyknometern, Maischbechern, Fettkölbchen, ALLIHNschen Röhren etc.) einen Hohlraum oder Hohlkörper beizufügen, welcher gestattet, durch Beschickung mit Schrot oder Sand u. dgl. jede beliebige Anzahl App. derselben Gattung auf ein gemeinsames Taragewicht zu bringen. Wenn also z. B. von 20 Trockengläschen das leichteste 25,3046 g, das schwerste 34,6135 g wiegt, so wird ein jedes auf das nach oben abgerundete Höchstgewicht, hier also auf 35,0000 g gebracht, für welches Gewicht man sich dann eine Tara herstellt. Wiegen z. B. die Pyknometer leer sämtlich 30,0000 g, mit Malzwürze gefüllt 1. 81,1642, 2. und 3. 81,9800, so hat man 1. 81,1642—30,0 = 51,1642 : 49,8250 = 1,02687; 2. 81,9800—30,0 = 51,9800 : 50,1860 = 1,03574; 3. 81,9800—30,0 = 51,9800 : 49,8250 = 1,04325. Stellt man sich für bestimmte Grenzen kurze Tabellen her, so fällt das Ausrechnen der *spez. Gewichte* überhaupt fort. Arbeitet man wie z. B. bei der Malzanalyse mit immer gleichen Mengen, z. B. 50,0 g Malzmehl und 400 g W., so hat man nur noch die Nummer des Bechers zu notieren. Gesetzlich geschützt u. zu beziehen von FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig, Carolinenstraße. (Chem.-Ztg. **34**. 255—56. 12/3. Malzfabrik Schkeuditz.) BLOCH.

Fritz Hanfland, *Neuer elektrischer Thermostat.* Es wird ein neuer elektrischer Thermostat (Paraffinofen) beschrieben u. skizziert, welcher in der Stunde nur einen Stromverbrauch von $^1/_4$—$^1/_2$ Pfennig hat. Zu beziehen von HERMANN HANFLAND, Berlin NO 43. (Chem.-Ztg. **34**. 256. 12/3. Berlin.) BLOCH.

E. Rupp, *Über eine praktischere Form des Nitrometeranhängefläschchens.* Anstatt des bisherigen Entwicklungsgefäßes mit auf der Bodenmitte angeschmolzenem Einsatzbecher wird ein fast rechtwinklig gebogenes, 2—3 cm weites Glasrohr mit kurzen, geschlossenen Enden empfohlen, das an der Außenseite des Kniees den Tubus für das Verbindungsrohr nebst Gummistopfen angeschmolzen trägt. Der eine Schenkel dient zur Aufnahme der Substanz, der andere des Reagenses; eine Vereinigung beider ist durch Heben eines Schenkels um 45° zu erreichen. Zu beziehen von FR. HUGERSHOFF, Leipzig. (Chem.-Ztg. **34**. 268. 15/3.) RÜHLE.

Marc Nyman, *Ein neuer Sterilisierapparat für die Rezeptur.* Der App. besteht aus einem Kochtopf mit einem hineingesenkten Zylinder, in welchen die zu sterilisierenden Gegenstände gelegt werden. Der aus Cu hergestellte Kochtopf ist mit Asbest bekleidet und ruht auf einem durchbrochenen Dreifuß. Der durchbrochene Nickelzylinder ist mit einem isolierten Deckel aus demselben Material wie der Kochtopf versehen. Der App. wird von KONSTSMIDERIET KORU in Helsingfors (Finnland), Mariegatan 24, in den Handel gebracht. (Pharm. Zentralhalle 51. 183—84. 10/3. Helsingfors.) HEIDUSCHKA.

E. Grafe, *Ein Respirationsapparat.* Der App. beruht auf dem Prinzip der Teilstromabsaugung nach JACQUET. Er gestattet außer der Best. von CO_2 u. O_2 noch die Unters. der Wasserdampfabgabe, der das Prinzip von VOIT-PETTENKOFER zugrunde gelegt wurde. Die Leistungsfähigkeit des App. wurde durch Alkoholverbrennungsverss. geprüft. Der prozentuale Fehler für CO_2 u. O_2 beträgt 0,93% und ist für CO_2 negativ, für O positiv. Über Details des App. vgl. das Original. (Ztschr f. physiol. Ch. 65. 1—20. 12/3. [24/1.] Heidelberg. Medizinische Klinik.) GUGGENHEIM.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Smits, *Allotropie und inneres Gleichgewicht. (Zweite Mitteilung.)* (Vgl. S. 711.) Theoretische Behandlung besonderer Fälle an der Hand von Figuren. Einzelheiten im Original. (Chemisch Weekblad 7. 155—66. 12/2. [3/2.] Amsterdam. Anorgan.-chem. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

F. E. C. Scheffer, *Heterogene Gleichgewichte bei dissoziierenden Verbindungen. Zweiter Teil.* (Forts. von S. 885.) Von den im ersten Teil genannten Systemen eignet sich zu einer quantitativen Unters. nur das *System Schwefelwasserstoff-Ammoniak.* Vf. gibt eine theoretische Ableitung einiger Schnitte durch die *PTX*-Raumfigur mit kritischen Endpunkten, bezüglich welcher Interessenten auf das Original verwiesen werden müssen. Das System H_2S-NH_3 wurde nach zwei verschiedenen Methoden (mittels Röhrchen, die mit einem bestimmten Gemisch gefüllt, zugeschmolzen und dann beim Erhitzen beobachtet wurden; mittels Pumpe nach der CAILLETschen Methode; Einzelheiten nebst Abbildungen der App. siehe im Original) untersucht u. die *Dreiphasenlinie des Schwefelammoniums*, $NH_4 \cdot HS$, neben Fl. und Dampf nebst einem Schnittpunkt mit der kritischen Kurve [103,0° bei 93,9 Atm.; die zugehörige Konzentration (etwa 11% NH_3) konnte nicht genau ermittelt werden] bestimmt. Der zweite Schnittpunkt ist mit der gewöhnlichen Arbeitsmethode nicht zu realisieren, liegt jedoch an derselben Seite der Fläche der Verb. wie der erste. Das System gehört also dem Typus an, bei welchem die kritischen Endpunkte auf dem an der Seite der flüchtigeren Komponente liegenden Dreiphasenast auftreten. Merkwürdig ist die große Entfernung zwischen dem Maximumsublimationspunkt (88,4° bei 19 Atm.) und dem Minimumschmelzpunkt (116—117° bei über 150 Atm.) der Verb. Die Beststt. des F. mit willkürlicher Dampfmenge können also bei diesem System Unterschiede von 28° aufweisen. Auf der Flüssigkeit-Dampf-Fläche kommt eine Linie vom Minimumdruck vor, und sind die Minima stark ausgesprochen. Die Lsgg. auf der H_2S-Seite sind alle dünnflüssig, während die auf der NH_3-Seite sich durch hohe Viscosität auszeichnen. Das $NH_4 \cdot HS$ tritt auf der NH_3-Seite in fluoreszierenden dünnen Platten, auf der H_2S-Seite in Farnstruktur auf. — *Kritischer Punkt von Ammoniak* bei 132,1° und 111,3 Atm., *von Schwefelwasserstoff* bei 103,0° und 93,9 Atm. (Ztschr. f. physik. Ch. 71. 671—704. 11/3. 1910. [12/11. 1909.] Amsterdam. Anorg. chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

A. Smits und **J. P. Wuite**, *Über das System Wasser-Natriumsulfat.* (Vgl. die beiden nachstehenden Referate von SMITS.) Nach vorläufigen Verss. von SMITS muß das System H_2O-Na_2SO_4 dem Typus Äther-Anthrachinon angehören. Vff. haben deshalb zur genaueren Ermittlung des *PTX*-Raumdiagrammes die Dampfspannungslinien und die Schmelzlinien unter dem Dampfdruck bestimmt. Quadrupelpunkte [$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ + Na_2SO_4] + Lsg. (ca. 5,87 Mol.-% Na_2SO_4) + Dampf bei 32,4° und 30,8 mm Druck; [$Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ + Na_2SO_4] + Lsg. (6,15 Mol.-% Na_2SO_4) + Dampf bei 24,4° und 18,9 mm Druck; [$Na_2SO_{4rhomb.}$ + $Na_2SO_{4monokl.}$] + Lsg. (ca. 5,55 Mol.-% Na_2SO_4) + Dampf bei 234° und 27,1 Atm. Druck. Die Schmelzkurve des monoklinen Na_2SO_4 ist rückläufig, indem sie von dem Quadrupelpunkt bei 234° zu dem kritischen Punkt der Lsg. bei 365° verläuft, wo die Löslichkeit von Na_2SO_4 sehr gering ist. Auch die Schmelzlinie des rhombischen Na_2SO_4 ist anfänglich (ausgehend vom Quadrupelpunkt bei 32,4°) rückläufig, zeigt aber bei 125° einen Wendepunkt. Infolgedessen zeigt das System bei Konzentrationen zwischen diesem Wendepunkt und dem Quadrupelpunkt bei 234° ein eigenartiges Verhalten: bei Zimmertemp. ist $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ + Lsg. vorhanden; erhöht man z. B. bei der Zus. 5,39 Mol.-% Na_2SO_4 die Temp., so geht die feste Phase bei 31° ganz in Lsg.; bei 62° scheidet sich rhombisches Na_2SO_4 (Maximum der Ausscheidung bei 125°) aus, welches bei 208° wieder verschwindet; bei 241° scheidet sich schließlich monoklines Na_2SO_4 aus; die Ausscheidung nimmt mit der Temp. zu, bis die kritische Temp. erreicht ist. — Die *Hydratationswärme von* $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ergibt sich aus der Dampfspannung nach der Formel von VAN'T HOFF u. FROWEIN zu 24400 cal. — Die Sulfate von Ca, Cd, Ce, Fe, Gd, La, Mg, Mn, Nd, Ni, Pr, Sr, Th, Yb, Zn, sowie die Salze Li_2CO_3, Na_2SeO_4, Na_2HPO_4, $CaCrO_4$ müssen mit W. als zweiter Komponente ebenfalls rückläufige Schmelzkurven zeigen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **18**. 225—38. 7/10. [25/9.*] 1909. Amsterdam. Anorgan.-chem. Lab. der Univ.) GROSCHUFF.

A. Smits, *Über rückläufige Schmelzlinien.* (1. Mitteilung.) Wendet man die von VAN DER WAALS (Rec. trav. chim. Pays-Bas **5**. 336) für die Schmelzlinie unter dem Dampfdruck gegebene Formel auf das *System* H_2O-Na_2SO_4 (vergl. vorstehendes Referat) an, so kommt man zu dem merkwürdigen Resultat, daß das Na_2SO_4 in der Lösung selbst bis zum kritischen Punkt hydratisiert ist. Da im System Äther-Anthrachinon ebenfalls rückläufige Kurven auftreten, so müßte auch hier in der Lsg. eine Verb. vorhanden sein, obwohl im festen Zustand keine bekannt ist. Vf. zieht vor, anzunehmen, daß die Moleküle der beiden Komponenten sich einander in der Lsg. sehr stark nähern, indem man unentschieden läßt, ob dieser Zustand eine Verb. genannt werden kann oder nicht. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **18**. 294—97. 7/10. [25/9.*] 1909. Amsterdam. Anorgan.-chem. Lab. der Univ.) GROSCHUFF.

A. Smits, *Das PTX-Raumdiagramm des Systems Äther-Anthrachinon.* Da der Typus des vom Vf. früher (Ztschr. f. physik. Ch. **51**. 193; **52**. 587; C. **1905**. I. 1066; II. 735) studierten Systems Äther-Anthrachinon häufig (vgl. vorstehendes Ref. von SMITS und WUITE) vorkommt und stark von dem *PTX*-Diagramm ROOZEBOOMS abweicht, hat Vf. für dieses System ein Gipsmodell angefertigt und gibt eine Beschreibung desselben nebst photographischen Abbildungen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **18**. 297—300. 7/10. [25/9.*] 1909. Amsterdam. Anorgan.-chem. Lab. der Univ.) GROSCHUFF.

R. Marc, *Erörterungen zu einigen neueren Arbeiten über Krystallisations- und Auflösungsgeschwindigkeiten.* WAGNER hat kürzlich ganz unbegründete Einwendungen

gegen die Ergebnisse des Vf. betreffend die Verschiedenheit des Auflösungs- und Krystallisationsvorganges erhoben (S. 1090). LE BLANC u. SCHMANDT stimmen dagegen mit dem Vf. in den wesentlichen Punkten überein und ergänzen seine Verss. (S. 888). Die Krystallisation ist deswegen ein langsamerer Vorgang als die Auflösung, weil zunächst nur eine Anlagerung der krystallographisch gleichgerichteten Molekeln stattfindet und die Gleichrichtung der übrigen Molekeln von der Zähigkeit des Mediums abhängen wird. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 201—4. 15/3. [16/2.] Jena.) SACKUR.

P. von Weimarn, *Über die Existenz eines kritischen Punktes „fest-flüssig" vom Standpunkte der Lehre von den dispersen Systemen.* (Vergl. S. 74.) In diesem Inaugurationsvortrage versucht Vf. die Existenzmöglichkeit eines *kritischen Punktes „fest-flüssig"* darzulegen. Den Ausgangspunkt seiner Ausführungen bildet die Annahme, daß unter hohen Drucken und bei hohen Tempp. die Existenzmöglichkeit von Krystallen geringer Dispersion sehr unwahrscheinlich wird, und daß oberhalb einer genügend hohen Temp. durch keinen auch so großen Druck Krystalle erzeugt werden, deren Dimensionen von denjenigen der Molekeln verschieden wären. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. Physik. Teil. 56—64. 24/3. 1910. [Dez. 1909.] Petersburg. Chem.-Lab. d. Berginstituts.) V. ZAWIDZKI.

Zd. H. Skraup, *Über das Verhalten wässeriger Lösungen bei Capillarvorgängen.* Die früher (Monatshefte f. Chemie **30**. 675; C. **1909**. II. 1715) beschriebenen Verss. über Adsorption von Lsgg. durch Löschpapier wurden bei einer größeren Zahl von Objekten durchgeführt, wobei sich die beobachteten Übereinstimmungen bestätigten; doch gewähren die Daten erst einen ganz allgemeinen Überblick. Es wurden meist mit einem Indicator (Lackmus, Kongo, Azolitmin) gefärbte Löschpapierstreifen 10 mm in die betr. Lsg. eingetaucht und die Höhe bestimmt, bis zu der gleichzeitig W. und der den Indicator färbende Stoff aufstiegen; das Aufsteigen wurde unterbrochen, wenn die Höhe des W. 100 mm über dem Flüssigkeitsspiegel betrug. Die Steighöhe wird von dem Feuchtigkeitsgrad des Papiers nicht merklich beeinflußt, wohl aber von dem der umgebenden Luft. — Der Grad des Zurückbleibens des gelösten Stoffes hinter dem W. hängt vom gelösten Stoff u. der Konzentration ab. Bei Säuren ist von $^1/_{10}$-n. Konzentration abwärts durchgehends ein Zurückbleiben zu beobachten, bei n. Lsgg. nur bei starken SS. (HCl, HBr, HJ, HNO_3), für 100 mm Wasserhöhe rund 5 mm; schwache SS., wie Ameisen-, Essig- u. Propionsäure steigen in n. Lsg. so rasch wie das Wasser auf. Bei fortschreitender Verdünnung nehmen die Steighöhen aller SS. ab, mit Ausnahme der H_3BO_3; dabei treten wesentliche, mit zunehmender Verd. wachsende Unterschiede zwischen den einzelnen SS. auf. In vielen Fällen sind die Höhenunterschiede annähernd so groß wie die Unterschiede der elektrolytischen Dissoziation; doch ist letzteres nicht der ausschließliche Grund, da H_2SO_4 bei Verdd., in denen sie viel weniger dissoziiert ist als die Halogenwasserstoffsäuren u. HNO_3, doch nahezu dieselbe Steighöhe hat. Phosphorsäure hat auffallenderweise weit geringere Steighöhen als die stärksten SS.

Bei den *Alkalien* treten im allgemeinen dieselben Erscheinungen auf wie bei den SS., die Steighöhen nehmen wieder mit fortschreitender Verd. ab, doch haben die stärkeren Hydroxyde höhere Steigwerte wie die schwächeren. Bei größeren Verdünnungen steigen die Hydroxyde, vor allem die starken der Alkalimetalle, höher als äquivalente Lsgg. der starken SS. Ein abnormes Verhalten zeigen Ammoniak und Äthylamin, die weit größere Steighöhen haben als die starken Alkalihydroxyde. Ihre Steighöhen nehmen bei wachsender Verdünnung anfänglich nur sehr wenig ab, bei NH_3 nähert sich in $^1/_{10}$-n. Konzentration die Steighöhe der der

Alkalien. — *Salze* steigen im allgemeinen viel weiter auf als äquivalente Lsgg. der in ihnen enthaltenen Basen u. SS., bei manchen ist ein Zurückbleiben gegenüber dem W. auch bei großer Verdünnung kaum nachzuweisen. Von wesentlichem Einfluß und selbst bei sehr beständigen Salzen wahrzunehmen ist die Hydrolyse; so bewirken NaCl u. K_2SO_4 beim Aufsteigen unter Anwendung von neutralem Lackmus oder Azolitmin außerhalb der Fl. schwache Blaufärbung, im eintauchenden Ende schwach rötliche Färbung. Stärker hydrolysierte Salze zeigen bei fortschreitender Verdünnung ein Zurückbleiben der Steighöhe. K_2CO_3 steigt bis zu $^1/_{100}$ Konzentration höher als KOH, bei $^1/_{200}$ Konzentration ebenso hoch, wohl infolge praktisch vollständiger Hydrolyse. Sogar der Grad der elektrolytischen Dissoziation ist in manchen Fällen indirekt nachweisbar. Die Steighöhen des kaum dissoziierten $Hg(CN)_2$ nehmen mit fortschreitender Verdünnung kaum ab, bei CdJ_2 ist die Abnahme schon weit stärker. — Bleiacetat zeigt unter einer roten Zone deutlich eine blaue; Essigsäure steigt also rascher als Bleihydroxyd.

Von Nichtelektrolyten wurden untersucht Traubenzucker und Antipyrin, die bei allen Konzentrationen ebenso rasch aufsteigen wie W. für sich, ferner kolloidales Eisenhydroxyd. Letzteres steigt in unverd. Lsg. fast gar nicht auf, dagegen von $^1/_{10}$·n. Konzentration abwärts ungefähr in gewöhnlichem Tempo, wobei mit Abnahme der Konzentration die Steighöhe abnimmt.

Experimenteller Teil. (Mit **E. Krause** u. **Arpad v. Biehler.**) Die Verss. wurden mit folgenden Verbb. durchgeführt: HCl, HBr, HJ, HNO_3, H_2SO_4, CrO_3, H_3BO_3, CO_2; Oxal-, Wein-, Citronen-, Bernstein-, Ameisen-,Essig-, Propion-, Isovaleriansäure; KOH, NaOH, RbOH, LiOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $C_2H_5 \cdot NH_2$, NH_3; NaCl, K_2SO_4, NH_4Cl, $MgCl_2$ Na-Acetat, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, K_2CO_3, Na_2CO_3, Na_2HPO_4, $Na_2B_4O_7$, Bleizucker, $Pb(NO_3)_2$, $CuSO_4$, CdJ_2, $Hg(CN)_2$. Bezüglich der umfangreichen experimentellen Daten, sowie der Angaben über physikalische Einflüsse auf die Absorption, Einfluß von Vorbehandlung u. Art des Papiers, Adsorption in anderen Medien etc. sei auf das Original verwiesen. (Monatshefte f. Chemie **30**. 773—824. 28/1. 1910. [14/10. 1909*.] Wien, II. Chem. Univ.-Lab. HÖHN.

D. B. Pearson, *Mitteilung über einen Versuch, einen Unterschied in den magnetischen Eigenschaften der beiden Arten von Sauerstoffionen zu entdecken.* Die Verfasserin beschäftigt sich mit der Frage, ob ein *magnetisches Feld* (ca. 6000 Gauß) imstande ist, *ionisierten Sauerstoff* in seine positiven und negativen Bestandteile zu trennen. Die Möglichkeit einer derartigen Trennung würde für einen Unterschied im magnetischen Verhalten der beiden Ionenarten sprechen. Der durch Überleiten über Uranoxyd ionisierte Sauerstoffstrom ging zwischen den Polen eines starken Elektromagneten hindurch in einen FARADAYschen Zylinder, der mit einem DOLEZALEKschen Elektrometer verbunden war. Die Ablenkung der Nadel wird, solange kein magnetisches Feld besteht, von der Ladung bewirkt, die aus dem Überwiegen der einen Ionenart über die andere (infolge der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeit) resultiert. Tritt das Magnetfeld in Kraft, so müßte, wenn die eine Ionenart magnetischer als die andere wäre, die erstere eine größere Tendenz zeigen, in die Gegend der größten Feldstärke zwischen den Polen zu gelangen, und der in den FARADAYschen Zylinder tretende Sauerstoffstrom mußte ärmer an dieser magnetischeren Ionenart sein als vorher, was mit Hilfe des Elektrometerausschlags festgestellt werden könnte. Zahlreiche Beobachtungen ergaben, daß der erwartete Einfluß des Magnetfeldes nicht besteht, oder wenigstens unterhalb der Genauigkeitsgrenzen der angewandten Methode liegt. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **15**. 373—74. 31/1. 1910. [11/11. 1909.*].) BUGGE.

J. J. Thomson, *Über die Theorie der Bewegung geladener Ionen durch ein Gas.* Der Vf. leitet einen Ausdruck für die *Ionenbeweglichkeit* in Gasen ab u. betrachtet

an der Hand dieses Ausdrucks die verschiedenen Ansichten über die Natur der Ionen. Genaueres Eingehen im Referat nicht möglich. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **15**. 375—80. 31/1. 1910. [8/11. 1909.*].) BUGGE.

Hans Happel, *Entgegnung auf die Arbeit von Herrn Rudorf: Die Edelgase und die Zustandsgleichung II.* (Vgl. S. 793.) RUDORF hat einen Teil der Einwände des Vf. berücksichtigt, hält aber trotzdem an seiner Ansicht fest, daß die bisher vorliegenden Beststs. nicht ausreichen, eine Entscheidung zwischen den verschiedenen Zustandsgleichungen für die Edelgase herbeizuführen. Der Vf. sucht nachzuweisen, daß diese Anschauung unhaltbar ist, u. daß nur die vom Vf. verbesserte VAN DER WAALSsche Gleichung die Beobachtungen angenähert richtig wiedergibt, während die ursprüngliche Gleichung versagt. (Ann. der Physik [4] **31**. 841—46. 15/3. [7/2.] Tübingen.) SACKUR.

Karl Scheel und **Wilhelm Heuse**, *Bestimmung des Sättigungsdruckes von Wasserdampf zwischen 0 und +50°.* Im Anschluß an die früheren Verss. (Ann. der Physik [4] **29**. 723; C. **1909**. II. 576) wurde nach einer sehr genauen statischen Methode der Sättigungsdruck des Wasserdampfes zwischen 0 und 50° untersucht. Als Temperaturbäder dienten unterhalb Zimmertemp. ein Wasserbad, oberhalb derselben ein Paraffinölbad im Vakuummantel. Auf die Konstruktion der beiden benutzten Quecksilbermanometer kann im Referat nicht näher eingegangen werden. Die Temp. wurde mit einem Platinwiderstandsthermometer gemessen. Die Beobachtungen werden durch die Formel von THIESEN (Ann. der Physik [3] **67**) mit großer Annäherung, aber nicht vollständig genau dargestellt. Da sich keine völlig exakte Formel aufstellen ließ, so werden die Resultate in Tabellenform mitgeteilt. Die absolute Genauigkeit dürfte bei 20° ± 0,005 mm, bei 50° ± 0,05 mm betragen. (Ann. der Physik [4] **31**. 715—36. 15/3. [19/1.] Phys.-Techn. Reichsanstalt. Charlottenburg.) SACKUR.

P. Lenard, *Über Lichtemission und deren Erregung.* Der Vf. hat seine früheren Verss. über das Leuchten der *Erdalkaliphosphore* mit verbesserten Hilfsmitteln fortgesetzt. (LENARD u. KLATT, Ann. der Physik [3] **15**. 633; C. **1905**. I. 333, ferner WERNER, Ann. der Physik [3] **24**. 164; C. **1907**. II. 1726.) Außer der schon früher beschriebenen Momentan- und Dauererregung (m- und d-Prozeß) wurde noch ein dritter Erregungszustand festgestellt (u-Prozeß), der sich hauptsächlich im Ultraviolett beobachten läßt, und der von mittlerer Dauer ist. Die Messungsergebnisse werden in einer Tafel der Erregungsverteilungen mitgeteilt, indem für jeden Phosphor die Länge der erregenden Lichtwelle als Abszisse und die Intensität des erregten Phosphorescenzlichtes als Ordinate aufgetragen wird. Der m- und d-Erregung entsprachen hierbei ganz verschiedene Kurven. Während die Kurve der ersteren meist ein Maximum besitzt, enthält die der d-Erregung mehrere Maxima, die nahzu äquidistant sind. Die den Maximis entsprechenden Wellenlängen des erregenden Lichtes stehen zu den Dielektrizitätskonstanten für verschiedene Phosphore in einer sehr engen Beziehung. Die Gesamtheit der Ergebnisse von Verss. an verschiedenen Phosphoren, die aus Erdalkalisulfid und Schwermetall bestehen, sowie am Zinksulfid, lassen es wahrscheinlich hervortreten, daß das Leuchten der Phosphore und die Spektrallinienemission der Metalldämpfe Vorgänge gleicher Art in den betreffenden Metallatomen sind. Die Erregung des Phosphors besteht in der Abtrennung der lichtelektrischen Elektronen aus den Metallatomen. Das Leuchten tritt bei der Rückkehr der Elektronen zu den Atomen ein, nämlich dadurch, daß hierbei sogenannte Emissionselektronen in Schwingungen versetzt werden. Bei allen Leuchterscheinungen der Metalle sind diese Eigenschwingungen der Emissions-

elektronen die Ursache der charakteristischen Lichtemission, nur die Art, in welcher zuerst ein Elektron aus dem Metallatom zum Austritt gebracht wird, kann in verschiedenen Fällen verschieden sein.

Die Anwendung dieser Anschauung auf die Phosphorescenz und Fluorescenz gibt auch eine Erklärung der STOKESschen Regel. Die Emissionszentren des Dauerleuchtens sind raumbeanspruchende Molekeln, die die Atome des Erdalkalimetalles, des Schwermetalles und des Schwefels enthalten, von einer bis jetzt noch nicht bekannten Konstitution. Die Momentanerregung kommt wahrscheinlich in schwefelfreien Zentren zustande. Im allgemeinen ist die Helligkeit und die Dauer der Phosphorescenz um so größer, je höher das Atomgewicht des im Phosphor enthaltenen Schwermetalles ist. Dem Schwefelatom scheint die Fähigkeit zuzukommen, die gesamte aus den Metallatomen entweichende Elektronenzahl aufzuspeichern. Erwärmung und Bestrahlung mit ultrarotem Licht heben diese Aufspeicherung auf. Offenbar rufen beide Ursachen derartige Schwingungen des Schwefelatoms hervor, daß dasselbe die in ihm aufgespeicherten Elektronen wieder an das Metallatom abgibt. (Ann. der Physik [4] **31**. 641—85. 15/3. 1910. [21/12. 1909.] Heidelberg. Radiologisches Inst.) SACKUR.

James Robinson, *Untersuchungen über die Ausbreitung von lichtelektrischen Kathodenstrahlen im Vakuum und in verschiedenen Gasen.* Der erste Teil der Abhandlung enthält Betrachtungen u. Verss. über die Ausbreitung der lichtelektrischen Kathodenstrahlen im Vakuum, die im wesentlichen nur physikalisches Interesse besitzen. Die RIECKEsche Theorie, daß die Emission innerhalb eines gewissen Kegels mit derselben Intensität erfolgt, reicht zu einer vollkommenen Erklärung der Beobachtungen nicht aus. Es wurden ferner Messungen über die Absorption der lichtelektrischen Kathodenstrahlen in den verd. Gasen *Stickstoff*, *Sauerstoff*, *Kohlenoxyd* u. *Wasserstoff* ausgeführt. Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe. Den Kathodenstrahlen wurden dadurch verschiedene Geschwindigkeiten erteilt, daß die bestrahlten Zinkelektroden auf verschieden hohe, negative Potentiale aufgeladen wurden. Die mit verschiedenen Gasdrucken und mit verschiedenen Geschwindigkeiten ausgeführten Verss. zeigten, daß die für den Druck 1 berechnete Absorption mit abnehmender Geschwindigkeit bis zu einem konstanten Wert abnimmt. Das sogenannte Massengesetz, welches die Größe der Absorption in Beziehung zur Masse der absorbierenden Gasmolekel setzt, gilt nur für größere Geschwindigkeiten. Bei kleinen Geschwindigkeiten besitzt Wasserstoff auffallenderweise die größte Absorption. Aus den für die Absorption erhaltenen Werten kann man den Molekulardurchmesser der absorbierenden Gase berechnen. Folgende Tabelle gibt diese Berechnungen für die vom Vf. und früher von LENARD untersuchten Gase (Ann. der Physik [4] **12**. 714).

Gas	Durchmesser eines Moleküls $s \times 10^8$ cm	Gas	Durchmesser eines Moleküls $s \times 10^8$ cm
H_2	3,87	CO	3,50
O_2	2,59	Ar	3,14
N_2	3,50	CO_2	3,44

(Ann. der Physik [4] **31**. 769—822. 15/3. 1910. [12/12. 1909.] Göttingen. Phys. Inst. d. Univ.) SACKUR.

J. A. Orange, *Über die Gestalt der Kanalstrahlenbündel.* (Vgl. S. 793.) Der Vf. hat früher die Ansicht vertreten, daß die eigentlichen *Kanalstrahlen* geradlinig sind, und daß die Krümmung des Bündels sich nur auf die äußere Umhüllung

beschränkt. Es werden einige Beobachtungen (Schattenverss. mit einem Glimmerhindernis) mitgeteilt, welche diese Anschauung stützen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **15**. 334—36. 31/1. 1910. [8/11.* 1909.] Trinity Coll.) BUGGE.

J. de Kowalski, *Beiträge zur Kenntnis der Luminescenz. III. Über die Abweichungen vom Stokesschen Gesetze.* (Vgl. Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1909**. 724; C. **1909**. II. 959. 1618.) Die Erklärung der Abweichungen von dem STOKESschen Gesetz, die bei Lsgg. organischer Stoffe regelmäßig aufzutreten scheinen, bietet im allgemeinen große theoretische Schwierigkeiten. Betrachtet man aber die *Fluorescenzerscheinungen* vom Standpunkte der PLANCK-EINSTEINschen Lichtquantentheorie, so erscheint es wahrscheinlich, daß die Energiebeträge, welche nötig sind, damit ein Lichtstrahl von bestimmter Wellenlänge ein Fluorescenzlicht von kürzerer Wellenlänge emittieren kann, durch die kinetische Energie der Molekularbewegungen geliefert werden. Wäre dies der Fall, dann müßte jede Ursache, welche in bestimmter Weise die lebendige Kraft der Molekularbewegungen ändert, in entsprechendem Maße auch die Abweichungen vom STOKESschen Gesetze beeinflussen. So läßt sich nach Ausführungen des Vf. der Einfluß der Temperatur auf die Abweichungen vom STOKESschen Gesetz in erster Annäherung durch folgende Gleichung ausdrücken: $L_1 - L_2 = 3K(T_1 - T_2) = 6{,}55 \cdot 10^{-27}\, C \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right)$.

In derselben bedeuten: L_1, L_2 — die mittleren lebendigen Kräfte der Molekularbewegungen bei den absoluten Tempp. T_1 und T_2; K — die universelle BOLTZMANNsche Konstante; C — die Lichtgeschwindigkeit und λ_1 und λ_2 — die Grenzwellenlängen des Fluorescenzlichtes bei den Tempp. T_1, bezw. T_2.

Die experimentelle Prüfung dieser Gleichung hatte Vf. an Lsgg. der Rhodaminbase in A. bei +18 u. —185° durchgeführt. Zur Erregung der Fluorescenz wurde die gelbe Linie (λ 577 $\mu\mu$) die Lichtes einer Hochdruck-Quarz-Quecksilber-Bogenlampe angewandt. Bei diesen Versuchsbedingungen konnte in dem Fluorescenzlicht bei 18° noch die Wellenlänge λ 557 $\mu\mu$ und bei —18,5° die Grenzwellenlänge λ 565 $\mu\mu$ beobachtet werden. Werden diese λ-Werte in obige Gleichung eingesetzt, so ergibt sich für die universelle Konstante der Wert $K = 7{,}5 \cdot 10^{-17}$, statt des von EINSTEIN aus der kinetischen Gastheorie berechneten $K = 6{,}5 \cdot 10^{-17}$. Eine genügende Übereinstimmung, zugleich ein neuer Beweis der Zweckmäßigkeit des Lichtquantenbegriffes. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1910**. 12—16. 1/2. [3/1.*] Fribourg. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

J. de Kowalski, *Beiträge zur Kenntnis der Luminescenz. IV. Absorption und Phosphorescenz gewisser organischer Verbindungen.* (Vgl. vorstehendes Referat.) In weiterer Verfolgung der mit DZIERZBICKI begonnenen Unterss. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1909**. 724; C. **1909**. II. 959) hatte Vf. die Phosphorescenzspektra einer Reihe aromatischer Verbb. in A. bei der Temp. der fl. Luft photographiert. Die Phosphorescenzspektra bestanden aus einzelnen Banden auf kontinuierlichem Grunde, das sehr rasch an Intensität abnahm. Das Abklingen des Bandenspektrums geschah dagegen viel langsamer. Aus dem Vergleich der Phosphorescenzspektra der Lsgg. des Bzl., Toluols, Äthylbenzols und p-Xylols mit den anderweitig bekannten Absorptionsspektra derselben Lsgg. hat sich ergeben, daß zwischen beiden Spektra eine sehr enge Beziehung besteht, die vom Vf. folgendermaßen formuliert wird: jedem Absorptionsband des gelösten Körpers entspricht ein Phosphorescenzband, das um eine konstante Schwingungszahl von dem ersten differiert.

Im einzelnen bestimmte Vf. folgende Phosphorescenzspektra: das *Phosphorescenzspektrum des Benzols* in A., bestehend aus 6 Doppelbanden u. zwei schwächeren

einzelnen Banden in Intervallen folgender Wellenlängen: 439—429; 419—413: 402—397; 385—380; 371—365; 357—352; 346 und 339 $\mu\mu$. Die Mitten dieser Absorptionsbanden entsprachen folgenden Schwingungszahlen:

Phosphorescenzspektrum	291	282	272	261	250	241	231
Absorptionsspektrum .	428	421	411	401	391	383	371
Differenz	137	139	139	140	140	142	140.

Die *Phosphorescenzspektra des Toluols und Äthylbenzols* in A., die einander sehr ähnlich waren. Die Mitten ihrer sieben Banden entsprachen den Wellenlängen:

für Toluol $\mu\mu$ . .	346	358	365	380	389	406	412
für Äthylbenzol $\mu\mu$	345	358	364	378	385	405	412.

Das *Spetrum des p-Xylols in A.*, bestehend aus drei Bandengruppen, von denen jede in drei besondere Banden zerfiel, und außerdem aus einem etwas verschwommenen Band im ultravioletten Ende. Die Mitten dieser 10 Banden entsprachen folgenden Wellenlängen:

Phosphorescenzspektrum $\mu\mu$	427	419	413	401	395	389	376	370	366	355
Absorptionsspektrum $\mu\mu$.	273	268	265	262	259	254	252	250	247	245.

Und diese letzteren Werte auf Schwingungszahlen umgerechnet, ergeben:

Phosporescenzspektrum	234	239	243	249	253	258	265	270	273	282
Absorptionsspektrum .	366	373	377	381	385	393	397	400	404	408
Differenz	132	134	134	132	132	135	132	130	131	126.

Eine ähnliche Konstanz der Schwingungsdifferenzen zeigte auch das Phosphorescenzspektrum des p-Xylols seinem Kathodoluminescenzspektrum gegenüber, das von GOLDSTEIN bei der Temp. der fl. Luft bestimmt wurde. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1910**. 17—22. 1/2. [3/1.*] Fribourg. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

Kurt Gebhard, *Bemerkung zu der Abhandlung von Herrn F. Weigert über photochemische Erscheinungen an Farbstofflösungen.* (Vgl. WEIGERT, S. 500, sowie die Literaturangaben im Original.) Es ist einwandfrei nachgewiesen, daß in Abwesenheit von Sauerstoff die Farbstoffe nicht ausbleichen. Letztere Rk. wird durch Feuchtigkeit, noch mehr durch Alkalien beschleunigt; SS. wirken verzögernd. Dem Vf. ist es gelungen, die primär entstehenden *Farbstoffperoxyde* experimentell nachzuweisen. Hiernach wird der Nachweis des Sauerstoffverbrauchs beim Ausbleichen der Farbstoffe nicht hinfällig. Die größere Löslichkeit des Stickstoffs in Farbstofflsgg. beim Belichten ist vielleicht dadurch zu erklären, daß ein anderes gel. Gas (O) der Lsg. entzogen wird, wodurch diese die Fähigkeit erlangt, mehr N zu lösen. Für diese Annahme spricht die Beobachtung der größten N-Aufnahme bei dem lichtempfindlichsten Farbstoff Uranin, ferner die Tatsache, daß die Farbstoffe ihre Nuancen ändern, bezw. dunkler werden, was auf das Entstehen von Farbstoffperoxyden hindeutet. Durch diese Peroxydbildung erklärt sich auch der größere O-Verbrauch bei den Verss. von GROS. — Die Schnelligkeit des Ausbleichens, bezw. die Farbänderung ist kein Maß für den Reaktionsverlauf; ein Farbstoff kann bei gleichem Aussehen schon tiefgreifend verändert sein. Übereilte Annahme katalytischer Rkk. ist bedenklich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 751 bis 753. 12/3. [15/2.].) JOST.

Edm. Van Aubel, *Über die Pulfrichsche Beziehung zwischen Volumenkontraktion und Lichtbrechung von Flüssigkeitsgemischen.* Nach PULFRICH ist:

$$\frac{R-R_v}{R} = q \quad \frac{D-D_v}{D} = qc$$

(vgl. PULFRICH, Ztschr. f. physik. Ch. **4**. 561), worin der Proportionalitätsfaktor q praktisch konstant ist. Der Vf. benutzt die Resultate der Messungen von R. WINTGEN (Dissertation, Bonn, Juli 1908), um nachzuweisen, daß q stets positiv ist. Eine Ausnahme von dieser Regel bildet nur ein Gemisch von gleichen Volumina einer Lsg. von *Ammoniumheptamolybdat* mit einer Lsg. von *Weinsäure*; in diesem Falle, dem einzigen bis jetzt bekannten, ist q negativ. Der Umstand, daß hierbei eine komplexe Verb. entsteht, kann nicht ausschlaggebend für den negativen Wert sein, denn andere, ebenfalls zu komplexen Verbb. führende Gemische geben ein positives q; so z. B. ein Gemisch einer Lsg. von *Mercurichlorid* mit einer Lsg. von *Kaliumjodid*. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 210—13. [24/1 *].) BUGGE.

J. J. Van Laar, *Betrachtungen über einige fundamentale Eigenschaften des thermodynamischen Potentials*, einmal bei einem willkürlichen Gemisch zweier Stoffe, dann unter der Voraussetzung, daß die eine Komponente durch Dissoziation aus der anderen entstehen kann. Am einfachsten ist es, die thermodynamischen Potentiale beider Zustände getrennt zu berechnen. Es zeigt sich aber, daß dasselbe Resultat erhalten wird, wenn sich die Zus. während der Integration ändert. Einzelheiten im Original. (Chemisch Weekblad **6**. 1027—34. 18/12. [Juni] 1909. Baarn.) LEIMBACH.

W. P. Jorissen, *Die Hydratationswärme*. II. In der früheren Arbeit (Chemisch Weekblad **5**. 875; C. **1909**. I. 336) war eine Unstimmigkeit aufgetreten für Werte der Hydratationswärme der Umwandlung von $SrCl_2 \cdot 2H_2O$ in $SrCl_2 \cdot 6H_2O$, je nachdem man sie aus der VAN'T HOFFschen Formel oder aus den Lösungswärmen berechnete. Es erklärt sich dies aus dem großen Einfluß kleiner Fehler in der beobachteten Dampfspannungstemp. — Die Resultate WUITES (Dissert. Amsterdam 29/9. 1909) bei Messungen der Dampfspannung von etwas verwittertem Glaubersalz, aus denen sich als Hydratationswärme 2,44 Cal. berechnet statt 1,87 nach BERTHELOT u. THOMSEN, bedürfen nach den Unterss. des Vfs. einer weiteren experimentellen Nachprüfung. — Schließlich korrigiert Vf. noch einige früher für $BaCl_2 \cdot H_2O$ angegebene Zahlenwerte. (Chemisch Weekblad **7**. 180—87. 19/2. 1910. [Dez. 1909.] Leiden. Anorgan.-chem. Univ.-Lab.) LEIMBACH.

J. P. Wuite, *Die Hydratationswärme von Glaubersalz*. (*Antwort an Dr. Jorissen.*) Vf. weist nach, daß die von JORISSEN (s. voranst. Ref.) bei seinen Berechnungen der Dampfspannung von Glaubersalz angenommene Hydratationswärme $Q = 1,87$ nicht richtig sein kann. (Chemisch Weekblad **7**. 250—51. 12/3. [4/3.] Wageningen.) LEIMBACH.

W. P. Jorissen, *Die Hydratationswärme von Glaubersalz*. Vf. hält seinen Standpunkt gegenüber WUITE (vgl. voranst. Ref.) aufrecht u. begründet ihn noch weiter. (Chemisch Weekblad **7**. 251—53. 12/3. [5/3.] Leiden.) LEIMBACH.

A. Badior, *Wärmeleitung bei künstlicher Anisotropie*. Nach älteren Verss. von DE SÉNARMONT u. a. ist die Wärmeleitfähigkeit isotroper Stoffe von einer mechanischen Deformation abhängig. Der Vf. hat die Unters. dieser Erscheinung aufgenommen und im Gegensatz zu den älteren Beobachtungen durch Verss. mit Glas, Schiefer und gedehnten Gummibändern an diesen Stoffen keine Abhängigkeit der Wärmeleitung von einem einseitigen äußeren Druck feststellen können. Die Resultate SÉNARMONTs werden dem Einfluß der Schraubstockbacken, mit deren Hilfe der Druck ausgeübt wurde, zugeschrieben. Die weiteren Verss. erstrecken sich im Anschluß an diese Frage auf die Wärmeleitung in geschichteten Materialien, die auch geologisches Interesse bietet in Rücksicht auf die geschichteten u. geschieferten Sedimentgesteine der Erdrinde. Die theoretische Betrachtung zeigte, daß die Wärme-

leitfähigkeit immer in Richtung der Schichtung am größten ist. Aus dem Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten nach den verschiedenen Richtungen kann man die relativen Leitfähigkeiten der einzelnen Schichtmaterialien berechnen. Die Verss. wurden für Schichtungen aus *Glas-Kupfer*, Glas-*Messing*, Glas-*Aluminium*, u. Glas-*Stanniol* ausgeführt und ergaben mit Hilfe der bekannten Wärmeleitfähigkeit des Glases für die Wärmeleitfähigkeiten der Metalle eine Reihe von Werten, die mit den in der Literatur vorliegenden Beststs. befriedigend übereinstimmen. (Ann. der Physik [4] **31**. 737—57. 15/3. [10/1.] Marburg. Phys. Inst. d. Univ.) SACKUR.

W. Nernst, F. Koref und **F. A. Lindemann**, *Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen.* I. *Kupfercalorimeter* (**Nernst** u. **Lindemann**). Ein ca. 400 g schwerer Kupferblock hat eine zentrale, längliche Höhlung für die aufzunehmende Substanz und kreisförmig darum angeordnete kleine Öffnungen für Konstantan-Eisen-Thermoelemente, deren andere Lötstellen in einen darüber befindlichen Kupferblock eingesenkt sind. Dieser hat eine verschließbare, mittelste Bohrung, durch die die auf die gewünschte Temp. gebrachten Substanzen in das Kupfercalorimeter gleiten. Das Kupfercalorimeter steht in einem Vakuumgefäß; dieses und der andere Kupferblock sind von einer gemeinsamen Hülle aus dünnem Cu (Schablonenblech) umgeben u. stehen in einem Kältebad von konstanter Temp. Die zu untersuchende Substanz, deren Temp. ebenfalls thermoelektrisch bestimmt wird, befindet sich in einem kleinen Silbergefäß. Das Cu-Calorimeter wird häufig zwischen den Messungen mit W. oder Blei geeicht (Temperaturerhöhung 2—3°). Nach jedem Vers. wird durch Einbringen einer w. oder k. Substanz die ursprüngliche Temp. wieder hergestellt.

Messungen mit dem Kupfercalorimeter (**Lindemann**). Das Kupfercalorimeter befindet sich bei 0°, die eingeführten Substanzen sind vorher auf 20—48° gebracht. Die Thermoelemente werden mit einem BECKMANNschen Thermometer geeicht. — Bestimmt wird die *spezifische Wärme* von *Kupfer* (0,09153), *Zink* (0,0949), *rhombischem Schwefel* (0,1708), wasserhaltigem und wasserfreiem *Ferrocyankalium* (0,2688, bezw. 0,2142), wasserhaltiger und wasserfreier *Oxalsäure* (0,3742, bezw. 0,2785), *Kaliumjodid* (0,0766), *Calciumcarbonat* (0,2027), *Calciumoxyd* (0,1821), *Natriumphosphat*, Na_2HPO_4, mit 12 u. mit 7 W. (0,3723, bezw. 0,3230). — *Messungen mit dem Kupfercalorimeter* (**Koref**). Die mittleren spezifischen Wärmen einer großen Zahl von Substanzen werden in einem ziemlich großen Temperaturintervall bestimmt. Die Temp. der fl. Luft und +80° sind die Extreme. Untersucht werden *Blei*, Thüringer Glas (Wert bei Zimmertemp. 0,1895), Paraffin, *Zink*, *Aluminium*, *rhombischer Schwefel* (bei Zimmertemp. 0,171), *monokliner Schwefel* (bei Zimmertemp. 0,179), *Jod* (0,0524), *Eis*, *Ferrocyankalium* als Trihydrat und anhydrisch, *Oxalsäure* als Hydrat u. anhydrisch, *Kupfersulfat*, wasserfrei und als Monohydrat, *Natriumphosphat*, Na_2HPO_4, in verschiedenen Hydratationsstufen, *Benzophenon*, krystallisiert und glasig, und *Betol*, krystallisiert und glasig. Die Resultate werden zum Schluß tabellarisch zusammengestellt. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1910**. 247—61. 10/3. [17/2.*] Berlin. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifsw.

W. Nernst, *Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen II.* Die im vorstehenden Ref. abgehandelten Methoden liefern nur Mittelwerte. EUCKEN hat (Physikal. Ztschr. **10**. 587; C. **1909**. II. 1035) eine Methode ausgearbeitet, welche die wahren spezifischen Wärmen liefert. Die Substanz dient als Calorimeter, ein langer, umgewickelter Platindraht, gleichzeitig als Heizdraht u. Widerstandsthermometer. Das Widerstandsthermometer wird mit einem Luft- und einem Sauerstoffthermometer genau kalibriert. Das Vakuum wird durch ein GEISZLERsches Rohr kontrolliert. Untersucht man ein Metall, so wird es in Gestalt eines dick-

wandigen Hohlzylinders benutzt, in den ein massives Stück aus demselben Material hineinpaßt; zwischen beiden befindet sich, durch paraffiniertes Papier isoliert, der Meßdraht. Schlechtleitende Substanzen werden in ein Silbergefäß mit innen angelötetem Silberrohr gefüllt; auf letzteres ist isoliert der Platindraht gewickelt. Das Gefäß ist verlötet, denn im Interesse des Temperaturausgleiches muß in dem Gefäß Luft vorhanden sein. In seltenen Fällen wird ein Glasgefäß benutzt, das außer der zu untersuchenden Fl. noch Wasserstoff enthält. Der Platindraht ist aufgewickelt und durch Paraffin von dem äußeren Gefäß, das aus Silber besteht, isoliert.

Bei gutem Vakuum ist der „Gang" der Temp. vor und nach dem Vers. Null, oder ganz klein, so daß sehr genaue Messungen möglich sind. Untersucht wurden *Blei* von 0 bis —212° (die Atomwärme sinkt von 6,27 auf 5,61), *Silber* (—65 bis —209°), Paraffin, *Glas*, *Jod*, *Jodsilber*, *Schwefel* in beiden Modifikationen, *Eis*, *Ferrocyankalium* mit $3H_2O$ u. wasserfrei, *Oxalsäure*. krystallwasserhaltig u. wasserfrei, *Natriumphosphat*, den Formeln Na_2HPO_4, $12H_2O$ u. $7{,}5H_2O$ entsprechend. Die meisten Molekularwärmen ändern sich linear mit der Temp.

Folgende, für calorimetrische Zwecke wichtigen spezifischen und Molekular-Wärmen werden in Tabellen von 0 bis —210° zusammengestellt: Blei (bequeme Eichsubstanz), Eis, Silber, Glas und Paraffin.

Für *Eis* gilt die Formel: *Molekularwärme* $= 8{,}47 + 0{,}0276\,t - \frac{14{,}0}{t}$, die auch die Beobachtungen von Koref (vorst. Arb.) gut wiedergibt. Die Übereinstimmung mit früher gefundenen Werten (Bogojawlensky, Regnault, Nordmeyer und Bernoulli u. Dewar) ist nicht sehr gut.

Für tiefe Tempp. gilt für *Blei* $6{,}31 + 0{,}2\,\frac{t}{100} - 0{,}55\,\frac{t^2}{10^5}$. Der letzte Ausdruck fällt für Tempp. über Null fort. Bei sehr tiefen Tempp. werden die spezifischen Wärmen Null oder wenigstens sehr klein. (Z. B. bei —210° für Ag 0,0343, für Glas 0,047, für Paraffin 0,12.) Verss. bei der Temp. des siedenden Wasserstoffs müssen dafür die Entscheidung bringen.

Mit dem Wärmetheorem des Vfs. $\left(\lim \frac{dU}{dT} = 0 \text{ u. } \lim \frac{dA}{dT} = 0 \text{ für } T = 0\right)$ steht dies angenäherte oder völlige Verschwinden der spezifischen Wärme im besten Einklang. Einige Beispiele für die Anwendung des Wärmetheorems werden durchgerechnet, so wird für die Rkk.:

$$CuSO_4 + H_2O = CuSO_4 \cdot H_2O,$$
$$K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O = K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O,$$
$$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O + 5H_2O = Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$$
$$\text{und } (COOH)_2 + 2H_2O = (COOH)_2 \cdot 2H_2O$$

die Größe A berechnet. Die Übereinstimmung mit den direkt gefundenen Werten ist gut. Für Schwefel stimmt die im Voraus berechnete Differenz der beiden spezifischen Wärmen $\frac{dU}{dT} = c_2 - c_1 = 2{,}30 \cdot 10^{-5}\,T$ ausreichend mit den Beobachtungen, die nunmehr das Intervall von $T = 83$ bis $T = 329$ umfassen, überein. Für Benzophenon u. Betol konvergiert $\frac{dU}{dT}$ bei tiefen Tempp. deutlich gegen Null; eine genaue Berechnung ist noch nicht möglich. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1910**. 262—82. 10/3. [17/2.*] Berlin. Physik. Chem. Inst. der Univ.)

W. A. Roth-Greifswald.

P. Vaillant, *Über die Gesetze der Verdampfung.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1099; C. **1909**. I. 1919.) Bei Messungen von *Verdampfungsgeschwindigkeiten* bietet die Best. der verdampfenden Oberfläche große Schwierigkeiten. Der Vf. umgeht diese Schwierigkeit, indem er für seine vergleichenden Beststs. ein geschlossenes Gefäß verwendet, dessen Deckel mit einer runden Öffnung versehen ist. Die pro Sekunde verdampfte Flüssigkeitsmenge q ist eine Funktion der Fläche der Öffnung, die unabhängig von der Natur der Fl. ist. Auf die Versuchsanordnung zur Ermittlung des Zusammenhangs zwischen Dampfspannung F, Mol.-Gew. M und verdampfter Menge q kann im Referat nicht näher eingegangen werden. In der folgenden Tabelle findet man unter F_{20} die Maximaltension bei 20°, unter $q \cdot 10^6$, in Millionstel Gramm, das Gewicht der pro Sekunde verdampften Fl., in der dritten Kolumne die Zahl der Moleküle, die pro Sekunde die Öffnung passieren würden, wenn $F = 1$ und die Verdampfungsgeschwindigkeit proportional F wäre; die Gewichte der Moleküle sind in g^{-7} in Rechnung gestellt. Der Quotient aus dieser Zahl dividiert durch $F^{1/3}$ (vierte Kolumne) ist für alle untersuchten Fll. ziemlich derselbe. Nur das *Wasser* zeigt den dreifachen Wert, was möglicherweise auf die Existenz des Moleküls $(H_2O)_3$ schließen läßt.

Fll.	F_{20}	$q \cdot 10^6$	$q \cdot F^{-1} \cdot 10^8 \cdot M^{-1}$	$q \cdot F^{-4/3} \cdot 10^8 \cdot M^{-1} = a$
H_2O	14,4	11,2	3,40	1,290 = 3 × 0,430
CS_2	298	680	3,02	0,452
CCl_4	91	331	2,08	0,444
C_5H_{12} (iso)	573	1450	3,73	0,449
C_6H_{14} (norm.) . . .	120	171	2,01	0,408
C_6H_6	75	105	1,87	0,443
C_7H_8	22	27,6	1,37	0,469
CH_3OH	95	82	2,37	0,498
C_2H_5OH	44	39,7	1,81	0,499
C_3H_7OH	15,2	12,2	1,39	0,529
C_4H_9OH (norm.) . .	4,2	2,80	0,79	0,467
C_4H_9OH (iso) . . .	8,6	5,93	0,85	0,404
$CHCl_3$	160	476	2,19	0,403
C_2H_5Br	387	1678	3,75	0,505
C_2H_5J	110	450	2,37	0,478
$(C_2H_5)_2O$	433	1160	3,28	0,431
$(CH_3)_2CO$	180	298	2,56	0,453
C_6H_5Cl	8,8	11,2	0,99	0,478

In dem untersuchten Fall ist also die Verdampfungsgeschwindigkeit durch die Formel $q = a \cdot M \cdot F^{4/3}$ gegeben, worin a nur sehr wenig von der Natur der Fll. abhängt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 213—16. [24/1.*].) BUGGE.

F. Flawitzki, *Über Anwendung des Gesetzes der Eutexie auf eutektische Silicatschmelzen.* Die Ergebnisse seiner theoretischen Unterss. formuliert Vf. folgendermaßen: Die VAN'T HOFFsche und die RAOULTsche Formel ergeben für eutektische Silicatschmelzen ganz verschiedene *molekulare Schmelzpunktserniedrigungen.* Demnach läßt sich die VAN'T HOFFsche Formel auf jene Gebilde nicht anwenden. Im Gegensatz hierzu gestattet die vom Vf. früher aufgestellte Formel $n_0(M_0)_p T_0 = n_1(M_1)_p T_1$ (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **37**. 862; C. **1906**. I. 313) eine ziemlich genaue Berechnung sowohl der eutektischen Tempp., wie auch der Zus. der eutektischen Schmelzen einer Reihe von Silicaten. — Die Gleichheit der molekularen Schmelzpunktserniedrigungen kann, entgegen den Ansichten von J. H. VOGT (Silicatschmelzlösungen. Christiania 1904. **2**. 146), nicht als Beweis dafür gelten, daß die betreffenden

Komponenten der Schmelzen nicht polymerisiert sind. (Protokolle des Kasaner Naturforsch.-Vereins **1909**. 1—18. Sep. v. Vf.) v. ZAWIDZKI.

L. Tixier, *Über die katalytischen Eigenschaften des käuflichen destillierten Wassers.* Ein den Anforderungen des Codex völlig genügendes, käufliches destilliertes W. bläute in Ggw. von H_2O_2 Guajaktinktur und p-Phenylendiamin sofort u. gab außerdem mit dem MEYERschen Phenolphthaleinreagens eine deutliche, positive Rk. Vf. führt diese Eigenschaft des destillierten W. auf die Ggw. äußerst feiner, während der Dest. mitgerissener Kupferteilchen zurück, ohne daß er indessen Cu nachweisen konnte. Nach einer Rektifikation aus einer Glasretorte gab das W. die erwähnten Rkk. nicht mehr. In gleicher Weise geprüfte Mineralwässer, Quellwasser, Flußwasser und Trinkwasser ergaben ein negatives Resultat. (Bull. des Sciences Pharmacol. **17**. 82—83. Febr.) DÜSTERBEHN.

Anorganische Chemie.

P. von Weimarn, *Über kolloidales Eis.* (Vgl. S. 74.) Vf. hatte bereits früher *feste suspensoide Eislsgg.* auf solche Weise erhalten, daß er gesättigte wss. Lsgg. von $Mn(CNS)_2$, $Ba(CNS)_2$, $Sr(CNS)_2$, $Cu(CNS)_2$, $NaCNS$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnJ_2, $Al_2(SO_4)_3$, $Al(NO_3)_3$, $KHCO_3$, $Pb(ClO_3)_2$, $FeCl_3$, Li_2CrO_4 und $MnSO_4$ in fl. Luft eintauchte. Es entstanden dabei feste, vollkommen durchsichtige und stabile Gläser, die feste suspensoide Lsgg. des Eises bildeten. Die Darst. *fl. suspensoider Eislsgg.* erzielt Vf. durch schnelles Abkühlen mittels fl. Luft einer mit W. gesättigten Ä.-Lsg. Es bildet sich dabei eine stark opalisierende Eissuspension in Ä., die durch Temperaturerhöhung sofort koaguliert wird. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Physik. Teil. **42**. 65—68. 24/3. [27/1.] Petersburg. Chem. Lab. des Berginst.) v. ZAWIDZKI.

P. von Weimarn, *Über Erscheinungen, die beim Vermischen der flüssigen Luft mit Wasser beobachtet werden.* (Vgl. vorstehendes Ref.) Beim Hineingießen kleiner Mengen von W. in fl. Luft (—185°) verbreitet sich das W. auf der Oberfläche der letzteren und nimmt anfänglich einen halbfesten Zustand an. Umgekehrt, beim Hineintropfen fl. Luft in W., bedecken sich die Lufttropfen anfänglich mit einer elastischen Eismembran, und zuletzt erstarrt das W. zu einer trüben, porösen M. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Physik. Teil. **42**. 69—70. 24/3. [29/1.] Petersburg. Chem. Lab. des Berginst.) v. ZAWIDZKI.

Christian Bohr, *Über die Löslichkeit von Gasen in konzentrierter Schwefelsäure und in Mischungen von Schwefelsäure und Wasser.* (Vgl. GEFFCKEN, Ztschr. f. physik. Ch. **49**. 247; C. **1904**. II. 1086.) Der Vf. hat die Löslichkeit von *Kohlensäure, Sauerstoff* u. *Stickstoff* in konz. H_2SO_4 (96%ig) u. in H_2SO_4 von verschiedener Verdünnung bei 20—21° mittels seines Absorptiometers bestimmt. Er fand für $100 \cdot \alpha$ (α = BUNSENscher Absorptionskoeffizient) bei CO_2 92,6, bei O_2 2,748, bei N_2 1,292, also annähernd so große Werte, wie für die Absorption dieser Gase in W. (die Menge der CO_2 ist etwas größer, die von O_2 u. N_2 etwas geringer). Die Schwefelsäure eignet sich danach, abgesehen von ihrer größeren Viscosität, nicht besser als W. zum Absperren dieser Gase, und als Trockenmittel für Luftpumpen sollte sie nach dem Auffüllen unter Schütteln ausgepumpt werden. — Die Löslichkeit von Gasen in Mischungen von Schwefelsäure und Wasser ist geringer als in jedem Bestandteil der Mischung für sich (Tabelle bezüglich N_2 und O_2 vgl. im Original). Für N_2 zeigt die Kurve das Minimum bei einer Normalität von etwa 25. Das Minimum trifft fast ganz mit dem Maximum der Kontraktion bei

der Mischung von H_2SO_4 und H_2O zusammen. (Ztschr. f. physik. Ch. **71**. 47—50. 18/1. 1910. [24/9. 1909.] Physiol. Lab. Univ. Kopenhagen.) BLOCH.

Alfred Stock, *Über die Phosphormodifikationen, Bemerkungen zu einer Abhandlung von Ernst Cohen und J. Olie jun.* Vf. ist nicht der Ansicht, daß seine und GOMOLKAS Mitteilung über roten, insbesondere den sog. HITTORFschen Phosphor (S. 234) die Auffassung COHENS u. OLIES (S. 992) unterstützen kann. Als Bezeichnungen für die beiden P-Arten empfiehlt sich: „farbloser" u. „HITTORFscher" P, nicht „gelb" und „metallisch". Gegen die Auffassung des roten P als eine feste Lsg. von farblosem und HITTORFschen P sprechen die Verhältnisse der D. des farblosen, des HITTORFschen und des roten P. Warum gerade farbloser P ein Bestandteil der festen Lsg. sein soll, als welche der rote P angesehen wird, dafür fehlt jeder experimentelle Beweis. Nach der mitgeteilten D. zu schließen, waren die aus rotem P gewonnenen P-Präparate, welche als „metallisch" angesprochen wurden, keine einheitlichen Substanzen. Vielleicht läßt sich aber die Beobachtung von COHEN und OLIE, daß kurzes Erhitzen auf gewisse Tempp. die D. des roten P zu einem Maximum steigert, für die Gewinnung größerer Mengen HITTORFschen P verwerten. (Chem.-Ztg. **34**. 254—55. 12/3.) LEIMBACH.

Frank Horton, *Die Aussendung positiver Strahlen von erhitzten Phosphorverbindungen.* J. J. THOMSON fand, das erhitztes *Aluminiumphosphat* positive *Ionen* aussendet (vgl. THOMSON, Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**. 105; C. **1907**. II. 1045). Der Vf. untersucht, ob diese Emission positiver Ionen zu dem von GEHRCKE und REICHENHEIM beschriebenen Phänomen der *Anodenstrahlen* in Beziehung steht. Das als Anode benutzte Al-Phosphat wurde mit Graphit u. etwas Silberchlorid gemischt und in einer Quarzröhre im Gebläse erhitzt, wobei der Zusatz von AgCl das Zusammenkitten der M. in der Hitze bewirken sollte. Die Kathode der im Original eingehend beschriebenen Vakuumröhre bildete ein Aluminiumring. Es traten zwar Strahlen auf, die im Aussehen den Anodenstrahlen ähnelten. Ihr Spektrum zeigte aber keine Al-Linien, sondern nur die hellsten Linien des Silberspektrums. Aluminiumphosphat sendet also unter diesen Versuchsbedingungen keine Anodenstrahlen aus. Wenn es sich überhaupt dabei um Anodenstrahlen handelt, werden sie vom *Chlorsilber* emittiert.

Auch *Natrium-* und *Lithiumpyrophosphat* liefern, als Anode mit wenig Graphit verwendet, keine Anodenstrahlen. Dagegen konnten die letzteren nachgewiesen werden, wenn *Calciumphosphid* als Anodensubstanz diente. Das Spektrum zeigte in diesem Fall hauptsächlich Calciumlinien. REICHENHEIM (vgl. REICHENHEIM, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **1909**. S. 168) hat gezeigt, daß bei Ggw. von Phosphordampf in einer Vakuumröhre ein sehr hoher Anodenfall erhalten wird. Wahrscheinlich tritt auch bei dem Vers. mit Calciumphosphid durch die Zers. in der Wärme *Phosphordampf* auf, der den hohen Anodenfall u. infolge davon die Emission von Anodenstrahlen bewirkt, während dies bei den stabileren Phosphaten nicht der Fall ist. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **15**. 329—33. 31/1. 1910. [25/10.* 1909.] ST. JOHNS Coll.) BUGGE.

A. C. Vournasos, *Über die Reaktion des in trocknem Zustande nascierenden Wasserstoffs.* *Natriumformiat* zerfällt bekanntlich in der Hitze in H und Oxalat. Mit diesem nascierenden H verbinden sich gewisse Elemente, welche mit freiem H nicht reagieren. — Unterwirft man geschmolzenes Natriumformiat bei 200° in einer H-Atmosphäre der Einw. von Phosphordämpfen, so bildet sich sofort selbstentzündlicher *Phosphorwasserstoff*: $6HCOONa + 2P = 3Na_2C_2O_4 + 2PH_3$. Die gleiche Rk. vollzieht sich, wenn man ein Gemisch von 1 Tl. rotem P mit 5 Tln.

Natriumformiat in einer H-Atmosphäre rasch auf 400° erhitzt. Ähnliche Resultate werden durch Erhitzen von äquimolekularen Gemischen von Natriumformiat und neutralem Natriumphosphit oder wasserfreiem Dinatriumphosphat erhalten. Für *Vorlesungsverss.* empfiehlt es sich, anstatt Natriumformiat ein äquimolekulares Gemisch desselben mit NaOH und rotem P zu erhitzen; hierbei entsteht an Stelle des Oxalats Na_2CO_3. — Schwefeldampf zers. das Natriumformiat in analoger Weise unter B. von *Schwefelwasserstoff*. Ebenso werden Natriumsulfit und die Sulfide des Hg, Pb u. Sn durch Natriumformiat unter Entw. von H_2S reduziert. Am einfachsten erhitzt man ein Gemisch von 1 Tl. Schwefelblumen mit 4 Tln. Natriumformiat auf 400°. Verwendet man an Stelle von Natriumformiat ein äquimolekulares Gemisch desselben mit NaOH, so gewinnt man reinen, trocknen, für analytische Zwecke verwendbaren H_2S.

Freies oder gebundenes As, insbesondere Natriumarsenit, bildet mit Natriumformiat leicht *Arsenwasserstoff*, desgleichen Natriumantimonit geringe Mengen von *Antimonwasserstoff*. — Si reagiert mit Natriumformiat nicht, dagegen bilden die Chloride und Sulfide des Si etwas *Siliciumwasserstoff*. — Borsäureanhydrid liefert beim Erhitzen mit Na und Natriumformiat geringe Mengen eines $AgNO_3$ schwärzenden Gases, in dem *Borwasserstoff* vorliegen dürfte. — Nitride liefern in analoger Weise *Ammoniak*, Cyanide *Cyanwasserstoff*, Alkalicarbide *Acetylen* etc. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 464—65. [21/2.*].) DÜSTERBEHN.

E. H. **Büchner**, *Über die Radioaktivität von Rubidiumverbindungen.* (Vgl. LEVIN und RUER, Physikal. Ztschr. **9**. 248; C. **1909**. II. 1033.) Wenn ein noch unbekanntes Alkalimetall die Radioaktivität der K-Salze verursacht, müßte dieses auch den Rb- und Cs-Salzen beigemengt sein. Der Vf. setzt bei seinen Vorverss. die gleichen photographischen Platten (LUMIÈRE) der Einw. von K_2SO_4, Rb_2SO_4, Cs_2SO_4, NaCl und Li_2CO_4 aus. Nur die Rb_2SO_4-Platte zeigt eine Schwärzung. Dabei befinden sich die Salze 3—4 mm unter der an dieser Stelle unbedeckten Platte. Neue Verss. zeigen, daß K_2SO_4 und Na_2SO_4 in 81 und 117 Tagen keine Wrkg. auf die Platte ausüben, wohl aber *Rubidiumsulfat*. Weiter werden auf die Platten, wo sie nicht durch Papier geschützt sind, 0,001 mm dicke Al-Blättchen gelegt, die die Salze tragen. Wieder zeigt sich nach 100 Tagen nur unter dem Rb_2SO_4 ein schwarzer Fleck, der aber schwächer ist, als im ersten Vers. Frühere Forscher haben meist mit Rubidiumalaun (16% Rb) gearbeitet, der Vf. mit Rb_2SO_4 (64% Rb). Daß das Rb-Salz kein Licht von außen aufgenommen hatte, wird durch einen weiteren Vers. bewiesen, bei dem Rb_2SO_4 aufgelöst wird; die Lsg. wird im Dunkeln eingedampft u. getrocknet u. gibt dasselbe Resultat, während ein blindes Verf. unter gleichen Umständen keine Schwärzung ergibt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **18**. 91—94. 13/7. [26/6.*] 1909.) W. A. ROTH-Greifswald.

V. **Auger**, *Über die Alkalimanganimanganate.* (Vgl. AUGER u. BILLY, C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 500; C. **1904**. I. 857.) Von den beiden von SACKUR (S. 802) durch Analyse nachgewiesenen Salzen, $Mn_5O_{13} \cdot 5K_2O$ u. $Mn_2O_5 \cdot 2Na_2O$, hat Vf. das letztere in fester Form isolieren können. — Läßt man $KMnO_4$ mit pulverisiertem, mit W. befeuchtetem NaOH in Berührung, so tritt in der Kälte langsam Entw. von O bis zur B. von Manganat ein. In der Hitze und im Vakuum ist die O-Entw. eine raschere; bei 220—260° entspricht sie der B. eines Manganimanganats $Mn_2O_5 \cdot nNa_2O$, welches bis zu 360° beständig ist. Zur Darst. dieses Salzes in etwas größerer Menge schm. man 10 g $KMnO_4$, 100 g NaOH u. 20 ccm W. in einem Silbertiegel und läßt die M., nachdem die O-Entw. aufgehört hat, langsam erkalten. Dieses Manganimanganat, welches durch W. sofort in MnO_2-Hydrat und Na_2MnO_4 gespalten wird, ist gegenüber konz. Natronlauge beständig. Man behandelt daher

die pulverisierte M. in der Kälte mit Natronlauge von 40° Bé und trocknet das zurückbleibende, grünblaue, mikrokrystallinische Pulver auf Ton über NaOH. Das Prod. enthielt anscheinend noch überschüssiges NaOH; seine Zus. entsprach im Mittel von 2 Analysen der Formel $Mn_3O_5 \cdot 3{,}5Na_2O \cdot 8H_2O$. Das Verhältnis von Mn zum aktiven O stimmte mit der Theorie gut überein. An der Luft bräunt sich das Manganimanganat, in 30%ig Natronlauge löst es sich mit blaugrüner Farbe, beim Verdünnen der Lsg. mit W. zers. diese sich unter Abscheidung von Braunstein. — Durch Schmelzen eines Manganoxyds mit einem Nitrat oder Chlorat und überschüssigem NaOH erhält man kein höheres Oxyd, als Mn_2O_5. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 470—72. [21/2.*].) DÜSTERBEHN.

Léon Kolowrat, *Tabelle der radioaktiven Konstanten.* (Vgl. Le Radium **6**. 193; C. **1909**. II. 967.) Die früher mitgeteilte Tabelle ist neu durchgesehen und vervollständigt worden. (Le Radium **7**. 1—3. Jan. Fac. des Sciences. Lab. CURIE.) BUGGE.

H. Gaudechon, *Über die Bromderivate des Dimercuriammoniums.* Vf. hat die Rk.: $2HgBr_2 + 4NH_3 = NHg_2Br \cdot xNH_4Br + (3-x)NH_4Br$ eingehend studiert, indem er das System $2HgBr_2 + 4NH_3$ mit wechselnden Mengen von W. im Rohr bei Lichtabschluß bei 8—10° 21—45 Tage in Rk. brachte und darauf die Zus. des Nd. u. den Gehalt der Fl. an Hg, Br u. N bestimmte. In allen Fällen beobachtete Vf. die Ggw. von freiem NH_3, ein Zeichen dafür, daß die Rk. eine begrenzte war. Im übrigen glaubt Vf. aus seinen Verss. folgern zu können, daß 3 bestimmte Verbb., nämlich $(NHg_2Br)_4HgBr_2$. $NHg_2Br \cdot NH_4Br$ u. $NHg_2Br \cdot 3NH_4Br$, existieren. Die sich in den am stärksten konz. Lsgg. bildende feste Phase $NHg_2Br \cdot 3NH_4Br$ entsprach zwar nie genau dieser Formel, sondern eher der Zus. $NHg_2Br \cdot 2{,}8NH_4Br$, so daß man annehmen muß, daß entweder der Gleichgewichtszustand nicht erreicht oder beim Aufstreichen auf Ton etwas NH_4Br mitgerissen worden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 467—70. [21/2.*].) DÜSTERBEHN.

W. P. A. Jonker, *Das System Sublimat-Kalomel.* Ein praktischer Fall für die früher (Ztschr. f. physik. Ch. **66**. 300; C. **1909**. I. 1843) auf theoretischem Wege abgeleiteten Schmelz- und Siedekurven bei konstantem Druck von einer Atmosphäre. *Sublimat*, $HgCl_2$, schm. bei 277°, sd. bei 301°. Bei Zusatz von *Kalomel* HgCl sank der F. auf 271°, wobei ein deutliches Eutektikum zu beobachten war. War so viel Kalomel zugegen, daß beim Sieden ein Teil desselben in fester Form zurückblieb, so war der Kp. der Lsg. 304°; sie enthielt dann 12% HgCl. Kalomel scheint bei 373° zu sublimieren. Im Dampf, der mit der gesättigten Lsg. von HgCl in $HgCl_2$ im Gleichgewicht war, ließ sich nur quantitativ HgCl nachweisen. Die Menge war nicht wägbar. Das Eutektikum enthält weniger als 12% HgCl. (Chemisch Weekblad **6**. 1035—38. 18/12. [Oktober] 1909. GOES Lab. R. H. B. S.) LEIMBACH.

Arthur C. Melcher, *Die Löslichkeit von Silberchlorid, Bariumsulfat und Calciumsulfat bei hohen Temperaturen.* In der Stahlbombe wurde mittels Leitfähigkeitsmessungen die Löslichkeit von AgCl u. $BaSO_4$ bei den Tempp. 18, 50 u. 100°, sowie die Löslichkeit von $CaSO_4$ bei 18, 50, 100, 156 und 218° und seine Existenz in den 3 Formen Gips, löslicher Anhydrit und gewöhnlicher Anhydrit bestimmt. Die Resultate sind in Tabellen und Kurven niedergelegt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 50—66. Januar 1910. [Oktober 1909.] Boston. Research Lab. of Physic. Chemistry of the MASSACHUSETTS Inst. of Techn.) LEIMBACH.

A. Miolati, *Über zwei neue komplexe Säuren. Kaliummolybdotellurat.* B. beim Kochen einer Lsg. von Kaliumtellurat und Kaliummolybdat u. allmählichem Zusatz

von Salpetersäure, so daß die Lsg. nicht sehr stark sauer wird. Da die Lsg. beim Kochen stark sauer wird, fügt man entsprechend KOH und KNO_3 hinzu. Beim Erkalten scheiden sich stark glänzende, körnige Krystalle ab, welche aus h., mit HCl angesäuertem W. umkrystallisiert werden. Es bleibt dahingestellt, ob das neue Salz der Formel $Fe_2O_{11}K_{10} \cdot 12MoO_3 \cdot 18H_2O$ oder einer einfacheren, etwa $FeO_6HK_5 \cdot 6MoO_3 \cdot 8H_2O$ entspricht. Dasselbe Salz erhält man auch ausgehend von Tellursäure und gelbem Molybdänsäurehydrat. Wahrscheinlich verbinden sich Molybdän- und Tellursäure aber auch in anderem Verhältnis. Beim Erhitzen von *Tellursäure mit überschüssigem Bariummolybdat* und allmählichem H_2SO_4-Zusatz, nach mehrstündigem Erhitzen des Filtrats mit konz. HCl, erhält man eine gelbe Lsg., aus der, durch Ä. extrahiert, weiße, äußerst zerfließliche Krystalle gewonnen werden, ziemlich klar l. in k. W., in w. W. zersetzt unter Abscheidung von Molybdänsäure.

Ammonium- und Kaliummolybdoformiate. B. beim Ansäuern einer kalt gesättigten Lsg. von gewöhnlichem Ammoniummolybdat sowie Ameisensäure und kurzem Erwärmen. Feine, körnige, weiße Krystalle, aus w. W. umkrystallisiert. Die Analyse stimmt auf die Formel $HC(OH)(Mo_2O_7NH_4)_2 \cdot 2H_2O$, entsprechend den Estern der Orthoameisensäure. Analog entsteht das Kaliumsalz $HC(OH)(Mo_2O_7K)_2 \cdot H_2O$ in kleinen weißen Krystallen. (Ztschr. f. physik. Ch. **70**. II. Arrhenius-Festband. 330—34. Februar 1910. [März 1909.] Torino. Regio Politecnico.)

Leimbach.

H. Copaux, *Über die Ungleichheit der Eigenschaften der beiden Formen, der rechten und linken, des Kaliumsilicowolframats und, allgemein, der optisch-aktiven Krystalle.* Nach Wyroubow scheidet sich das Kaliumsilicowolframat, $Si_2O_4 \cdot 24WO_3 \cdot 4K_2O \cdot 36H_2O$, aus seinen Lsgg. stets in der d-Form ab. Zufällig erhielt nun Vf. bei der spontanen Krystallisation des rohen Salzes neben der d-Form auch Krystalle der l-Form, worauf sich durch Impfen einer gesättigten Lsg. des gewöhnlichen Salzes mit dieser Form und langsames Eindunsten der Lsg. bei konstanter Temp. die Gesamtmenge des in ihr enthaltenen Silicowolframats in der l-Form abscheiden ließ. Andererseits kehrte die l-Form beim Umkrystallisieren aus W. völlig in die d-Form zurück. Die beiden Formen sind demnach von verschiedener Beständigkeit. Durch ihre geometrische Form lassen sich die beiden Formen kaum voneinander unterscheiden, wohl aber durch ihre Löslichkeit, indem beim Impfen einer gesättigten Lsg. mit Keimen der d- und l-Form die d-Form rascher krystallisiert, als die l-Form, während umgekehrt die l-Form sich in W. rascher löst, als die d-Form; die Endlöslichkeit ist bei beiden Formen dieselbe.

Diese beiden Formen des Kaliumsilicowolframats verhalten sich demnach wie zwei dimorphe Körper, welche die Eigentümlichkeit besitzen, daß sie geometrisch kaum voneinander zu unterscheiden sind. — Die gleichen Erscheinungen finden sich, zwar in etwas weniger deutlicher Form, bei den isomorphen Kaliumsilico-, -boro- und -metawolframaten, dem Silicomolybdat und auch bei den beiden Formen des Natriumchlorats. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 475—77. [21/2.*].)

Düsterbehn.

Marcel Délepine, *Über Komplexsalze.* VII. *Über die Auflösung von Platin durch Schwefelsäure und über die Produkte dieser Reaktion.* (VI. vgl. S. 999; vgl. auch C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 866. 1013; C. **1906**. I. 126. 328.) Die Resultate von Quennessen (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1341; C. **1906**. II. 220) werden vollständig erklärt, wenn man die Reaktion als umkehrbar ansieht nach: $2Pt + 7H_2SO_4 \rightleftharpoons 2Pt(OH)(SO_4H)_2 + 3SO_2 + 4H_2O$. Danach muß von vornherein die Ggw. von W. schädlich sein, u. im geschlossenen Rohr können SO_2 und H_2O der Lsg. entgegenwirken; ist im geschlossenen Rohr O zugegen, so vereinigt sich dieser, besonders bei 400° in Ggw. von Pt, mit SO_2 zu SO_3, welches dann das

gesamte H_2O verschwinden macht. Der Vf. stützt diese Annahme durch Verss. in Ggw. von inerten Gasen (CO_2). Nichts berechtigt zu der Annahme, daß der O direkt oxydierend wirkt zu einem Platooxyd, welches dann von der H_2SO_4 nur aufgelöst würde. — Die Lsgg. enthalten zwei krystallisierte Verbb. des dreiwertigen Pt mit maskierter Schwefelsäure, die gelbe *Sesquioxyplatinschwefelsäure*, $Pt(OH)(SO_4H)_2 \cdot H_2O$, von BLONDEL (Ann. Chim. et Phys. [8] **6.** 126; C. **1905.** II. 1415), die aber einbasisch ist, sowie eine rotbraune, neue Verb., vermutlich $Pt(OH)_2SO_4H \cdot H_2O$. Zur B. der ersteren kocht man 50 ccm H_2SO_4 $^1/_2$—1 Stde. lang mit 5—10 g Platinschwamm, läßt erkalten, dekantiert und mischt mit 2 Vol. einer verd. Lsg. eines K-Salzes (nicht KCl, sonst entstehen leicht Chloroplatinat und Chloroplatinit); man erhält so die Verb. $Pt(OH)(SO_4H)(SO_4K)$, bisweilen in Nadeln wie BLONDEL, bisweilen in prismatischen (rhomboedrischen) Krystallen, selten in Oktaedern. (Die Verb. ist im Verhältnis zu den Iridodisulfaten sehr unbeständig u. zers. sich mit A. oder h. W.) Setzt man das Kochen fort, so läßt sich die zweite Verb. in kleinen, rautenförmigen Lamellen isolieren, die aus W. braune bis schwarze, rechteckige Prismen bilden, in W., konz. H_2SO_4, Essigsäure, A. und Aceton sll. sind, aber weniger l. in wenig H_2O-haltiger H_2SO_4 (Isolierungsmethode!). Sie verflüssigen sich mit Ä. unter B. einer in Ä. unlöslichen Fl., die wahrscheinlich eine Verb. mit 2 Mol. Ä. enthält, u. aus der sie beim Verjagen des Ä. wieder auskrystallisieren. Sie verlieren bei 100° 1,5 Mol. H_2O u. geben mit Alkalien Fällung eines dunkelbraunen Oxyds. — Die beiden Verbb. entstehen leichter aus Platindisulfid u. Salpetersäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150.** 104—6. [10/1.*]; Bull. Soc. Chim. de France [4] **7.** 99—104. 5/2. [5/1.].) BLOCH.

Organische Chemie.

L. H. Cone, *Einige neuere Fortschritte in der organischen Chemie.* Bericht über Fortschritte in der Zeit vom 1/1. 1908 bis 1/7. 1909. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32.** 410—26. März. Ann Arbor. Univ. of Michigan.) PINNER.

Edmund O. von Lippmann, *Zur Geschichte der Tautomerie.* Die Tatsache, daß Kohlenstoffverbb. scheinbar im Sinne zweier verschiedenen Reaktionsformeln reagieren, d. h. daß man Verbb. unter Umständen zwei oder mehr Konstitutionsformeln beilegen müßte, findet sich bereits in GERHARDTS „Lehrbuch der anorganischen Chemie" von 1854 ausgesprochen, worin es unter § 2453 heißt: „Ein und derselbe Körper kann mehrere rationelle Formeln haben". (Chem.-Ztg. **34.** 49. 18/1.) BLOCH.

Ch. M. Van Deventer, *Zur Gerhardtschen Kritik der rationellen Formeln.* Entgegen der Ansicht von v. LIPPMANN (vgl. vorst. Ref.) darf man in GERHARDTS Kritik der rationellen Formeln doch wohl nicht das moderne Problem der *Tautomerie* vorgefühlt sehen. Nach GERHARDT hat keine Substanz eine rationelle Formel. Aber im Gegensatz hierzu wurde nach KEKULÉ zum großen Vorteil der organischen Chemie der relative und empirische Wert von Konstitutionsvorstellungen aufs neue gewürdigt. (Chem.-Ztg. **34.** 182. 22/2.) BLOCH.

K. A. Hofmann und **Rudolf Roth**, *Aliphatische Diazosalze.* Von aliphatischen Aminen kennt man bis jetzt keine Diazosalze; das vermeintliche Diazoguanidinnitrat von THIELE (LIEBIGS Ann. **270.** 46; C. **92.** II. 68) ist von HANTZSCH und VAGT (LIEBIGS Ann. **314.** 339; C. **1901.** I. 441) als Carbamidimidazidnitrat aufgeklärt worden. Den Vff. ist es gelungen, mit Hilfe der Perchlorsäure (vgl. HOFMANN, ARNOLDI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39.** 3146; C. **1906.** II. 1405) zu einem aliphatischen

tischen Diazohydroxyd, $C_2H_7N_{10}\cdot OH$, zu gelangen. Man diazotiert Aminoguanidinnitrat nicht in saurer Lsg. bei 40° wie THIELE, sondern ohne Säurezusatz in der Kälte mit der gleichmolekularen Menge Nitrit. Man erhält so beständige, farblose, charakteristische Krystalle, die mit starken SS. gut krystallisierte Salze liefern, z. B. $C_2H_7N_{10}\cdot Cl$ etc. Die Salze werden durch W. weitgehend hydrolysiert, erzeugen in absolut-alkoh. Lsg. mit aromatischen Aminen Färbungen und spalten beim Kochen mit W. nahezu 4 Atome N ab. Wahrscheinlich bildet eine Diazoaminokette den Zusammenhang zwischen den zwei C-Atomen, während eine Diazohydroxydgruppe N : NOH salzbildend wirkt. Da die Substanz auch mit Basen Salze bildet, so nehmen die Vff. eine Isodiazohydratgruppe an, und sie bezeichnen die Verb. als *Aminoguanidindiazohydroxyd*, $C_2H_8ON_{10}$; zur Reinigung löst man in 68%ig. HNO_3 bei 0° u. fällt mit W.; fast farbloses Pulver aus mkr. wetzsteinförmig zugespitzten Prismen; explodiert durch starken Stoß; verpufft bei 135—140°; gibt beim Kochen mit W. *Aminotetrazolsäure*, beim Kochen mit überschüssiger konz. Kalilauge 4 Mol. NH_3. — *Chlorid*, $C_2H_7N_{10}\cdot Cl$; man überschichtet die filtrierte Lsg. in eiskalter, rauchender HCl mit reinem Ä.; farblose, seidenglänzende Prismen oder Nadeln; das Salz verpufft bei ca. 140° heftig und explodiert beim Reiben mit dem Porzellanspatel; swl. in absol. A.; W. spaltet merklich freie HCl ab; gibt mit α-Naphthylamin eine tiefrote, mit β-Naphthylamin u. m-Phenylendiamin eine gelbrote Lsg.; gibt (ebenso wie die Base selbst) beim Erhitzen mit Resorcin-Schwefelsäure eine intensiv violette Färbung, die mit wss. NH_3 leuchtend rot wird, mit ziegelroter Fluorescenz (wie bei einem Nitrit, Diazobenzolsulfat gibt die Färbung nicht). — *Perchlorat*, $C_2H_7N_{10}\cdot ClO_4$; entsteht beim Eintragen von Diazohydroxyd in eine Mischung von 70%ig. Perchlorsäure mit Ä.; farblose Prismen, denen spitze Pyramiden aufsitzen; explodiert heftig durch Stoß und durch Erhitzen; l. in absol. A.; die Lsg. gibt mit α-Naphthylamin Rosa-, dann leuchtend rote Färbung. — *Nitrat*, $C_2H_7N_{10}\cdot NO_3$; aus 1 g Diazohydroxyd und einer Mischung von 5 ccm 68%ig. HNO_3 mit 25 ccm Ä.; feine, doppeltbrechende Nädelchen; beträchtlich l. in absolutem A.; die Lsg. gibt mit α-Naphthylamin Rosa-, dann Tiefrotfärbung; ist nicht besonders empfindlich gegen Stoß und Temperatursteigerung. — *Sulfat*, $(C_2H_7N_{10})_2SO_4$; aus dem Diazohydroxyd u. 20%ig. H_2SO_4; feines, weißes Pulver. — Das Diazohydroxyd löst sich in 10%ig. NaOH fast farblos; aus der Lsg. fällt verd. HNO_3 u. $AgNO_3$ einen fast farblosen, flockigen Nd., der beim Auswaschen mit 5%ig. NH_3 gelbliche Flocken von Cyanimidsilber hinterläßt, während ein farbloses Salz, silberglänzende, schneesternartig gruppierte Schuppen von lebhaften Polarisationsfarben aus der ammoniakal. Lsg., in Lsg. geht. Dieses explodiert äußerst leicht und heftig mit roter Flamme. Die Vff. konnten auch ein hellblaues Kupfersalz gewinnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 682—88. 12/3. [22/2.] Chem. Lab. Bayr. Akad. d. Wissenschaften München.)

BLOCH.

Edward H. Keiser und **Le Roy Mc Master**, *Die Einwirkung von Magnesium auf die Dämpfe organischer Verbindungen.* In Verfolgung früherer Unterss. (KEISER, Amer. Chem. Journ. **18**. 328; C. **96**. I. 1156) haben Vff. die Einw. von metallischem Mg auf die Dämpfe von Butylalkohol, Benzylalkohol, Äther, Äthylbromid, Benzylchlorid, Buttersäure, Isobuttersäure, Äthyl-, Isobutyl- u. Amylacetat, Hexan, Benzol, Petroleum, Leuchtgas, Cyan, Acetylen, CO, CO + N, CO + N + HCl untersucht. Wie früher (l. c.) entstand jedesmal eine schwarze Masse, die mit W. *Allylen* entwickelt, und welche Vff. für *Mg-Allylid* halten. Die Ausbeute an dieser Substanz war bei Einw. H-freier Dämpfe wie CO etc. sehr gering (Mg-Pulver enthält selbst etwas H); in diesen Fällen entwickelte das Rk.-Prod. ebenso wie das durch C_2H_2 erhaltene neben Allylen noch Acetylen bei der Einw. von W., enthielt also MgC_2. Die Analyse der Gase führten Vff. durch Einleiten in ammoniakalische Ag-Lsg.

aus. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 388—91. März. St. Louis. Mo. Washington. Univ. Chem. Lab.) PINNER.

Rud. Wegscheider und **Ernst Späth**, *Über die Anlagerung von Säureanhydriden an Aldehyde und Ketone.* Außer in ihrer Enolform (vgl. SEMMLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 584; C. **1909**. I. 999) können die *Aldehyde* mit organischen SS. auch in ihrer Eigenschaft als Anhydride von ω,ω-Glykolen Verbb. geben, und zwar 3 Typen: Monoester, R·CH(OH)(OAc), entspricht einer Anlagerung der freien S. an den Aldehyd, ferner Anhydride der Monoester, R·CH(OAc)·O·CH(OAc)·R, entspricht einer Anlagerung von 1 Mol. des Säureanhydrids an 2 Mol. Aldehyd, u. Diester, R·CH(OAc)$_2$, entsprechen einer Anlagerung von 1 Mol. Säureanhydrid an 1 Mol. Aldehyd. Die vorliegende Arbeit hat hauptsächlich die Darst. der Aldehyddiacylate zum Gegenstand. — Die B. der Diester aus Aldehyden und Essigsäureanhydrid erfolgt bei niedriger Temp. nur sehr langsam; um das bei vielen Aldehyden für die Anlagerung der Säureanhydride nötige hohe Erhitzen zu vermeiden, verwendet man Katalysatoren, von denen sich die zuerst von FRANCHIMONT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**. 1941) benutzte Schwefelsäure ausgezeichnet bewährt hat. Da diese Methode bis jetzt nur zur Darst. von Aldehyddiacetaten verwendet worden ist, u. zwar überwiegend von solchen, die sich auch ohne Katalysator relativ leicht bilden (z. B. Benzaldiacetat), wurde insbesondere untersucht, wie sich aliphatische, namentlich gesättigte Aldehyde gegen Acetanhydrid und H_2SO_4 verhalten, und ob Abkömmlinge anderer SS. ähnlich darstellbar sind. Ferner wurden Ketone geprüft.

Anlagerung von Säureanhydriden an Aldehyde bei Gegenwart von Schwefelsäure. Von Säureanhydriden wurden außer *Essigsäureanhydrid* auch die *Anhydride* der *Propionsäure*, *Monochloressigsäure* und *Benzoesäure* mit Erfolg verwendet. Das Verf. scheint allgemeiner Anwendung fähig zu sein; es versagte nur beim Citronellal, weil dieser Aldehyd durch SS. außerordentlich leicht verändert wird. Neu dargestellt haben die Vff. die Diacetate des Propion-, Isobutyr- und Önanthaldehyds, Benzaldipropionat, ferner die Dibenzoate des Acetaldehyds, Chlorals, der 3 Nitrobenzaldehyde und des Zimtaldehyds. Die Ausbeuten sind bei den Diacetaten und Dibenzoaten der aromatischen Aldehyde und des Chlorals sehr gut, bei Methylendibenzoat gut, geringer bei den Diacetaten und Dipropionaten fetter Aldehyde; sie scheinen mit steigender Zahl der C-Atome im Aldehydmolekül zuzunehmen. Acetylierung polymerisierter Aldehyde erfolgt bisweilen (z. B. bei Trioxymethylen) vorteilhaft bei höherer Temp., ebenso die Darst. der Dibenzoate. Bei Aldehyden, die durch H_2SO_4 leicht verändert werden (Acetaldehyd, Zimtaldehyd), darf anfänglich nur sehr wenig H_2SO_4 zugefügt werden; die Darst. der Dibenzoate erfordert in der Regel einen etwas größeren Zusatz von H_2SO_4. Durch Eg. läßt sich das Acetanhydrid bei Acetylierungen mit H_2SO_4 nicht ersetzen.

Als katalytisch wirksam erwiesen sich die starken anorganischen SS. (H_2SO_4, HCl, HNO_3, H_3PO_4), begreiflicherweise mit Ausnahme der schwefligen S., da sich diese an die Aldehydgruppe leicht anlagert und ihre Rkk. auch in anderen Fällen beeinträchtigt. Von den untersuchten organischen SS. ist Oxalsäure wirksam, die anderen nicht, darunter die starke 3-Nitrophthalsäure. Die Annahme, daß die Beförderung der B. von Aldehyddiacetaten durch SS. auf intermediäre B. gemischter Anhydride zurückzuführen sei, ist nicht wahrscheinlich. Die katalytische Wrkg. der SS. geht nicht ihrer Stärke in wss. Lsg. parallel; trotzdem liegt wahrscheinlich eine Wrkg. der Wasserstoffionen vor, weil einerseits die Reihenfolge der Stärke der SS. in Acetanhydrid eine andere sein kann als in W., während andererseits jene SS., welche trotz ihrer Stärke unwirksam sind (3-Nitrophthalsäure, Weinsäure),

unter den Versuchsbedingungen in Anhydride übergehen können; dann tritt aber statt der starken S. die schwache Essigsäure auf.

Die Schmelz- und Siedepunkte der Aldehyddiester zeigen manche Unregelmäßigkeiten; z. B. siedet Methylendiacetat etwas höher als Acetaldehyddiacetat. Durch h. W. erfolgt leicht Verseifung; Acetaldehyddiacetat wird auch durch Chlorcalcium zers. Einige der Aldehyddiacylate erwiesen sich als heftige Gifte (nach HANS H. MEYER). — Phenylhydrazin zerlegt die Aldehyddiacetate unter B. von Aldehydphenylhydrazon und α,β-Acetylphenylhydrazin. — Durch Behandeln mit kohlenstoffreicheren Säureanhydriden können die Säurereste der Aldehyddiacylate ausgetauscht werden; z. B. lassen sich Acetaldehyd- und p-Nitrobenzaldiacetat in die Dibenzoate überführen. Dagegen gelang der Austausch in umgekehrter Richtung, der am o-Nitrobenzaldiacetat versucht wurde, nicht. — Verss., *Ketone* (Aceton, Acetophenon, Benzophenon) mittels Acetanhydrid u. H_2SO_4 zu acetylieren, blieben erfolglos. Es liegt hier einer der wenigen wesentlichen *Unterschiede zwischen Aldehyden und Ketonen* vor; dies ist um so bemerkenswerter, als in der B. von Enolestern beim Erhitzen mit Acetanhydrid ohne Schwefelsäurezusatz kein ähnlich scharfer Unterschied zu bestehen scheint.

Versuche. Die Anlagerung von Essigsäureanhydrid an Aldehyde mittels Schwefelsäure vollzieht sich unter Selbsterwärmung, was zum Teil durch Wassergehalt des Aldehyds bedingt sein kann; die Hydratisierung des Acetanhydrids wird durch H_2SO_4 katalytisch beschleunigt. — Zur Acetylierung des monomolekularen Formaldehyds wurden 18 g Trioxymethylen rasch destilliert u. der Dampf in 90 ccm Acetanhydrid + 1—2 Tropfen konz. H_2SO_4 geleitet. Man ließ dann $1^1/_2$ Tag stehen, schüttelte mit W., trocknete das Öl mit $CaCl_2$ und fraktionierte. Die erhaltene schlechte Ausbeute an *Methylendiacetat* (13,8 g vom $Kp._{745}$ 169—171°, 17% der Theorie) ist zum Teil auf die zers. Wrkg. des $CaCl_2$ zurückzuführen, hauptsächlich aber darauf, daß der Formaldehyd sich unter dem Einfluß der H_2SO_4 größtenteils wieder zu Trioxymethylen polymerisiert, u. letzteres mit Acetanhydrid + H_2SO_4 bei Zimmertemp. nur langsam reagiert. Eine brauchbare Darstellungsmethode bietet die direkte Einw. von Acetanhydrid + H_2SO_4 auf Trioxymethylen bei höherer Temp. Man erhitzt 5 g Trioxymethylen mit 30 ccm Acetanhydrid und einigen Tropfen H_2SO_4 $^3/_4$ Stdn. zum Sieden und gießt die erkaltete Lsg. in Na-acetathaltiges W. Ausbeute 23% der Theorie. $^1/_4$-stdg. Erwärmen auf 70—80° gab eine wesentlich schlechtere Ausbeute. Bei längerem Aufbewahren im verschlossenen Gefäß scheidet sich aus Methylendiacetat unter Auftreten von Essigsäuregeruch Trioxymethylen ab.

Zur Darst. des *Äthylidendiacetats* fügt man zu einem Gemisch von 16 g Acetaldehyd mit 80 ccm Acetanhydrid am Glasstab eine Spur H_2SO_4, mindert die eintretende Erwärmung durch Kühlung, gibt noch 2 Tropfen H_2SO_4 zu, wodurch nochmals Erwärmung eintritt, und gießt nach 12 Stdn. in W. Ausbeute 36%, $Kp._{740}$ 168° (korr.). Paraldehyd (7 g) gibt mit Acetanhydrid (35 ccm) und H_2SO_4 nur 22% Ausbeute. Äthylidenacetat hat $Kp._{10}$ 70—73°; der Geruch ist schwach, erinnert etwas an Obst, ist aber auch etwas beißend. Durch mehrstdg. Stehen mit Phenylhydrazin wird es gespalten. — *Propylidendiacetat*, $C_7H_{12}O_4$, entsteht durch 12-stdg. Stehen von 10 g Propionaldehyd mit überschüssigem Acetanhydrid und wenigen Tropfen H_2SO_4; Ausbeute 28%. Kp. 184—185° (korr.); wird durch $1^1/_2$-stdg. Kochen mit viel W. glatt verseift. — *Isobutylidenacetat*, $C_8H_{14}O_4$, entsteht wie das vorige bei $1^1/_2$-tägigem Stehen; Ausbeute 54%. Kp. 189° (korr.); Geruch nicht unangenehm. — Analog entsteht *Önanthylidendiacetat*, $C_{11}H_{20}O_4$, in 42% Ausbeute. Öl von eigentümlichem, zum Teil an Önanthol, zum Teil an Senf erinnerndem Geruch, $Kp._{15}$ 126°; ll. in A. und Bzl., schwerer in Ä., fast unl. in PAe. — *Chloraldiacetat*, durch 1-stdg. Stehen der Acetylierungsmischung; $Kp._{751}$ 221°, Geruch eigentümlich,

zum Teil an Senf erinnernd. — *Crotonaldehyddiacetat*, $C_8H_{12}O_4$, aus 5 g Crotonaldehyd, 50 ccm Acetanhydrid und 4—5 Tropfen H_2SO_4 bei 18-stdg. Stehen; Ausbeute 37%. Öl von nicht unangenehmem, etwas an Anisol erinnerndem Geruch, $Kp._{10}$ 89—92°. Es entsteht auch durch 3-stdg. Kochen von 3 g Crotonaldehyd mit 15 ccm Acetanhydrid ohne H_2SO_4 in 34% Ausbeute.

Citronellal (8 g) liefert bei 2-tägigem Stehen mit 50 ccm Acetanhydrid und 3 Tropfen H_2SO_4 Isopulegol und dessen Acetat, sowie das von BARBIER u. LESER mit 5%ig. H_2SO_4 erhaltene Kondensationsprodukt $C_{20}H_{34}O_4$ vom $Kp._{10}$ 185°. — Zur Darst. von *Benzaldiacetat* verwendet man pro 1 g Benzaldehyd 5 ccm Acetanhydrid und 1 Tropfen H_2SO_4 (die Mischung erwärmt sich stark) und schüttelt nach 15 Min. mit der 5—6-fachen Menge W. Ausbeute 97%, F. 43°, aus Bzl.-PAe. 45°. 8-stdg. Kochen mit der 800-fachen Menge W. bewirkt völlige Verseifung. Durch 4-stdg. Kochen von 2 ccm Benzalchlorid mit 1 ccm 70%ig. H_2SO_4 u. 10 ccm Acetanhydrid konnte kein Benzaldehyddiacetat gewonnen werden, obwohl sich HCl entwickelte. — *o-Nitrobenzaldiacetat*, $C_{11}H_{11}O_6N$, entsteht wie die Benzalverb. in theoretischer Ausbeute. F. 88—89° (aus wenig Bzl. mit PAe.). — Dasselbe ist der Fall bei *p-Nitrobenzaldiacetat*, das ohne Reinigung den richtigen F. zeigt (vgl. THIELE, WINTER, LIEBIGS Ann. **311**. 355; C. **1900**. II. 374). — Die Veresterung des *Salicylaldehyds* mit Acetanhydrid und H_2SO_4 führt zum *Triacetat*, $C_{13}H_{14}O_6$. Man versetzt 1 g Aldehyd mit 5 ccm Acetanhydrid u. 1 Tropfen H_2SO_4, wobei sich die Lsg. auf ca. 60° erwärmt, und gießt nach 20 Min. in W. F. 102 bis 105°. Auch Kochen des Aldehyds mit Acetanhydrid führt zum Triacetat. Auf keinem der in der Literatur angegebenen Wege (vgl. BARBIER, C. r. d. l'Acad. des sciences **90**. 37), z. B. Behandlung des Triacetats mit KOH, war es möglich, Salicylaldehyddiacetat zu erhalten; das von BARBIER u. a. vermeintlich erhaltene Diacetat war wohl Acetsalicylaldehyddiacetat. — Bei Zimtaldehyd muß der H_2SO_4-Zusatz vorsichtig erfolgen; nach 15 Min. gießt man in W. Ausbeute 94%. — *Cinnamaldiacetat*, $C_{13}H_{14}O_4$, fast farblose Nadeln (aus Bzl.-PAe.), F. 86°; zerfließt bei längerem Aufbewahren im verschlossenen Gefäß unter B. von Zimtaldehyd und Essigsäure. Eine Mischung des trockenen Präparates mit Phenylhydrazin erhitzt sich bald und erstarrt schließlich zu einem gelblichen Krystallkuchen, aus dem sich Zimtaldehydphenylhydrazon und α,β-Acetylphenylhydrazin isolieren lassen.

Eg. wirkt auf Aldehyde bei Ggw. von H_2SO_4 unter Bedingungen, bei denen mit Essigsäureanhydrid Anlagerung erfolgt, nicht ein; auch ein Gemisch von 5 ccm Eg. u. 2,5 ccm H_2SO_4 wirkt nicht acetylierend. — Die katalytische Wrkg. anderer SS. als H_2SO_4 (HCl, HNO_3, SO_2, H_3PO_4, Oxalsäure, 3-Nitrophthalsäure, Weinsäure, m-Nitrobenzoesäure, Benzoesäure) wurde am Zimtaldehyd studiert. HCl, HNO_3, H_3PO_4 u. Oxalsäure gaben gute Ausbeuten; am günstigsten wirkte H_3PO_4, wahrscheinlich wegen der Empfindlichkeit des Zimtaldehyds gegen starke SS. Die Verss. mit den anderen SS. ergaben kein Diacetat, ebenso Verss. mit Acetanhydrid bei Abwesenheit von SS. — *Äthylidendipropionat*, aus 2 g Paraldehyd mit 10 g Propionsäureanhydrid und 2 Tropfen H_2SO_4 bei 12-stdg. Stehen. Ausbeute 19%, $Kp._{754}$ 190—194°. — *Benzaldipropionat*, $C_{13}H_{16}O_4 = C_7H_6O_2(CO \cdot C_2H_5)_2$, aus 1 g Benzaldehyd, 5 g Propionsäureanhydrid und mehreren Tropfen H_2SO_4 bei 12-stdg. Stehen. Öl, $Kp._{10}$ 158—159°, wird durch h. W. leicht verseift. — Zur Darst. von *Chloralbismonochloracetat*, $C_8H_5O_4Cl_5$, schm. man 2 g Chloralhydrat mit 14 g Monochloressigsäureanhydrid, versetzt mit 3—5 Tropfen H_2SO_4, erwärmt 1 Stde. auf 100°, läßt 2 Tage stehen u. schüttelt dann mit Na-acetathaltigem W. Ausbeute 83%. Öl vom $Kp._{10}$ 168°, zers. sich anscheinend bei längerem Aufbewahren. Der Geruch ist dem des Chloraldiacetats ähnlich, aber etwas schwächer. — Ähnlich scheint *Chloralbisdichloracetat*

aus Chloralhydrat und Dichloressigsäureanhydrid zu entstehen. Dichloressigsäure selbst wirkt bei mehrtägigem Stehen mit Chloral und H_2SO_4 nicht ein.

Zur Darst. von *Methylendibenzoat*, $C_{15}H_{12}O_4$, erwärmt man 1 g Trioxymethylen mit 6 g Benzoesäureanhydrid und 6 Tropfen H_2SO_4 3 Stdn. auf 100° und knetet schließlich mit ziemlich konz. KOH gut durch. Ausbeute 66%. Farblose Krystalle (aus h. PAe.), F. 97—99°; ll. in CCl_4 u. h. CH_3OH, schwerer in k. CH_3OH, etwas l. in h., swl. in k. PAe. — Verss., Äthylen- und Önanthylidendibenzoat nach der Schwefelsäuremethode darzustellen, scheiterten an der Schwierigkeit der Reinigung; dagegen konnte *Äthylidendibenzoat*, $C_{16}H_{14}O_4$, aus Äthylidendiacetat durch Verdrängung der Acetylgruppen rein erhalten werden. Man erwärmt 1,6 g Äthylidendiacetat mit 8 g Benzoesäureanhydrid und 2 Tropfen H_2SO_4 6 Stdn. auf 100°, verrührt gut mit ziemlich konz. KOH und filtriert nach 12 Stdn. Ausbeute 30%. Glänzende Kryställchen, F. 70—71°. — *Chloraldibenzoat*, $C_{16}H_{11}O_4Cl_3$, entsteht durch 1-stdg. Erwärmen von 2 g Chloral mit 10 g Benzoesäureanhydrid u. 5—6 Tropfen H_2SO_4 auf 100°, langsames Abkühlen und mehrtägiges Stehen mit KOH zur Lsg. des Anhydrids. Ausbeute 85%. Glasglänzende, große Krystalle (aus PAe.), F. 63—65°.

Benzaldibenzoat, $C_{21}H_{16}O_4$, konnte durch Einw. von Benzalchlorid auf Silberbenzoat nicht erhalten werden; es entsteht durch 1-stdg. Erwärmen von 1 g Benzaldehyd mit 5 g Benzoesäureanhydrid in 6—8 Tropfen H_2SO_4 auf 100°. Ausbeute 93%. Seideglänzende Nadeln (aus sd. PAe.), F. 61—62°, ll. in Bzl., Ä., CCl_4 und h. CH_3OH, schwerer in k. CH_3OH. — *o-Nitrobenzaldibenzoat*, $C_{21}H_{15}O_6N$, aus 1 g o-Nitrobenzaldehyd, 5 g Benzoesäureanhydrid und 4 Tropfen H_2SO_4 bei 100° (Ausbeute 92%), ist dimorph; Krystalle (aus Chlf.-PAe.), F. 123—124°, bezw. 147—148°. Verreibt man gleiche Teile der Substanzen vom F. 123 und 147°, so schm. das Gemisch bei 147—148°. Die Umwandlung ist bisweilen schon nach kurzer Zeit vollständig, erfordert aber manchmal auch längere Zeit. Sll. in Chlf., unl. in PAe.; beim Schütteln mit PAe. geht die hochschmelzende Form nicht in Lsg. Beim Erhitzen zerfällt die Verb. unter B. von o-Nitrobenzaldehyd u. Benzoesäure. Die höher schm. Form ist weniger zersetzlich, die Zersetzlichkeit der Verb. vom F. 123° bewirkt schon von 100° ab allmähliche Verflüchtigung. Mit Acetanhydrid und H_2SO_4 reagiert o-Nitrobenzaldibenzoat nicht. — *m-Nitrobenzaldibenzoat*, $C_{21}H_{15}O_6N = C_7H_5O_4N(COC_6H_5)_2$, aus 2 g m-Nitrobenzaldehyd und 10 g Benzoesäureanhydrid mit 6—7 Tropfen H_2SO_4 bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen auf 100°; Ausbeute 72%. Weiße, seidenglänzende Rosetten (aus Chlf.-PAe.), F. 97—99°; sll. in Aceton, Chlf. und Bzl., ll. in A., Ä. und CCl_4, fast unl. in PAe. — *p-Nitrobenzaldibenzoat*, $C_{21}H_{15}O_6N$, wird wie die m-Verb. bei 1-stdg. Erwärmen auf 100° erhalten. Krystalle (aus Chlf.-PAe.), F. 118—119°, unl. in verd. NH_3, ll. in Bzl. und Chlf., weniger in Chlf., fast unl. in PAe. Die Verb. läßt sich auch durch Einw. von Benzoesäureanhydrid (2,5 g) auf p-Nitrobenzaldiacetat (0,5 g) mit oder ohne Zusatz von H_2SO_4 erhalten. — In der Reihenfolge der FF. der 3-Nitrobenzaldibenzoate — o- 123 und 147°, m- 98°, p- 118° — liegt eine Ausnahme von der Regel vor, daß p-Verbb. den höchsten F. haben. — Die Darst. von *Cinnamaldibenzoat*, $C_{23}H_{18}O_4$, erfolgt durch Verflüssigung eines Gemisches von 1 g Zimtaldehyd und 5 g Benzoesäureanhydrid, Zusatz von 1 Tropfen H_2SO_4 u. öfteres vorsichtiges Erwärmen. Nadeln (aus Bzl.-PAe.), F. 133 bis 135°. (Monatshefte f. Chemie **30**. 825—69. 28/1. 1910. [4/11. 1909.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

George F. White und **Harry C. Jones**, *Die Wirkung von Temperatur und Verdünnung auf die Leitfähigkeit organischer Säuren in wässeriger Lösung.* Es werden die molekulare Leitfähigkeit und die Dissoziation bei Verdünnungen von 64—2048 und Tempp. zwischen 0 und 35° bestimmt für *Essigsäure, Propionsäure,*

n-Buttersäure, Phenylessigsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, o-Phthalsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Gerbsäure, Zimtsäure, o-Aminobenzoesäure, p-Aminobenzoesäure, Sulfanilsäure und tabellarisch und graphisch wiedergegeben. Die Dissoziationskonstanten bei 25°, nach der OSTWALDschen Verdünnungsformel berechnet, sind von derselben Größenordnung, wie sie OSTWALD (Ztschr. f. physik. Ch. **3.** 170) erhalten hat. Die Temperaturkoeffizienten nehmen ganz entsprechend der JONESschen Hydratationstheorie mit steigender Temp. und steigender Verdünnung ab. Allgemeine Gültigkeit scheint zu beanspruchen, daß die Leitfähigkeit der untersuchten organischen Salze eine parabolische Funktion der Temp. ist. Wenn Sulfanilsäure, o- u. p-Aminobenzoesäure davon abweichen, so erklärt sich das mit der B. innerer Salze. (Amer. Chem. Journ. **42.** 520—41. Dezember [Okt.] 1909. JOHNS HOPKINS Univ. Physik. Chem. Lab.) LEIMBACH.

A. Haller und **A. Brochet**, *Oxydation des Ricinolsäuremethylesters durch Ozon.* Leitet man ozonisierten O mit 150 mg Ozon pro l in ein von außen mit Eiswasser gekühltes Gemisch von Ricinolsäuremethylester, $Kp._{15}$ 225—227°, mit 10% W. ein, so verdickt sich im Laufe der Zeit die Fl., wird milchig und beginnt zu schäumen. Sobald das Hindurchleiten des Gases schwierig wird, hört man mit dem Kühlen auf und beendigt die Rk., wenn die Schaumbildung eine reichliche wird. Beim Abkühlen der Masse scheidet sich das gebildete *Ozonid*, $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot O \cdot O \cdot O \cdot CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOCH_3$, als nahezu feste M. ab, die man im Vakuum auf Ton trocknet, mit Ä. wäscht und von neuem trocknet. Weißes, an trockner Luft beständiges Pulver, F. 80—85°. Zur Zers. des Ozonids verteilt man das Rohprod. in W., erwärmt die M. auf dem Wasserbade und trägt allmählich Na_2CO_3 in dieselbe ein. Beim Erkalten erhält man eine wss. und eine ölige Schicht. Der in Sodalsg. l. Anteil scheidet beim Ansäuern mit verd. H_2SO_4 ein Gemisch von SS. ab, welches man in Ä. löst und mit Na-Disulfit behandelt. Die äth. Lsg. liefert beim Eindampfen ein Gemisch aus β-Oxypelargonsäure, Azelainsäure und Azelainsäuremethylester.

β-Oxypelargonsäure, $C_9H_{18}O_3 = CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOH$, weiße, sich fettig anfühlende Blättchen aus PAe., F. 47—48°, $[\alpha]_D = +2^0\,26'$ in absol.-alkoh. Lsg., unl. in W., l. in k. A., k. Ä. und sd. PAe. $C_9H_{17}O_3Ag$, weißes, krystallinisches Pulver aus W. Die auf synthetischem Wege aus der Mg-Verb. des Bromessigesters und Önanthol gewonnene β-Oxypelargonsäure, F. 61°, ist optisch-inaktiv. — In der Absicht, das Gemisch von β-Oxypelargonsäure, Azelainsäure u. Azelainsäuremethylester zu trennen, unterwarfen Vff. dasselbe der fraktionierten Dest. unter 15 mm Druck, wobei die Oxypelargonsäure unter Austritt von W. in Nonensäure, $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH : CH \cdot COOH$, überging, welche bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ Oxalsäure u. *Heptansäure*, $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot COOH$, Kp. 220—225°, $C_7H_{13}O_2Ag$, Blättchen aus W., lieferte. — Der in Sodalsg. unl. Anteil gab an konz. Na-Disulfitlsg. die Disulfitverb. des Nonanal-1-säuremethylester-9, $CH_3OOC \cdot (CH_2)_7 \cdot CH(OH)(SO_3Na)$, als weiße Krystallmasse ab, die sich unter dem Einfluß von verd. h. H_2SO_4 in *Nonanal-1-säuremethylester-9*, $CH_3OOC \cdot (CH_2)_7 \cdot CHO$, Fl., $Kp._{15}$ 140—145°, und *Nonanal-1-säure-9*, $COOH \cdot (CH_2)_7 \cdot CHO$, F. 70°, $Kp._{15}$ 181—182°; *Semicarbazon*, weißes Pulver, F. 162—163°, spaltete. Durch $KMnO_4$ werden beide Aldehyde zu Azelainsäure oxydiert.

Die Mutterlauge der Disulfitverb. lieferte beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 eine bräunliche Fl., welche bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ ein Gemisch von SS. bildete, aus welchem die obige Heptansäure, Kp. 222—225° isoliert werden konnte. Diese S. kann nur aus dem *Aldehydalkohol*, $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHO$, entstanden sein. Der weder in Sodalsg., noch in Disulfit l. Anteil (10%) bestand aus

öligen Prodd. und einem Gemisch aus Palmitin- u. Stearinsäuremethylester. — Da alle diese Resultate unter Bedingungen erhalten werden, welche eine Wanderung der Doppelbindung im Mol. der Ricinolsäure ausschließen, so bestätigen dieselben die gegenwärtig geltende Konstitution der Ricinolsäure, $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$. Das sich unter dem Einfluß des Ozons bildende Ozonid spaltet sich also im Sinne der Gleichung:

$$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot \overline{CH \cdot O \cdot O \cdot O \cdot CH} \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH + H_2O =$$
$$H_2O_2 + CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHO + COOH \cdot (CH_2)_7 \cdot CHO.$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences **150.** 496—503. [28/2.*].) DÜSTERBEHN.

F. Ageno und **G. Donini**, *Über die Geschwindigkeit der elektrolytischen Oxydation einiger organischer Säuren.* Die Vff. geben eine eingehende Zusammenstellung und Diskussion früherer Arbeiten. Speziell werden die Verss. mit *Oxalsäure* herangezogen und der Einfluß des Elektrodenmateriales. — Bei den Verss. der Vff. ist die Kathode aus glattem Platinblech mit einem beiderseits offenen Glasrohr umgeben, um die Diffusion des Wasserstoffs an die Superoxydanode zu verhindern. Eine titrimetrische Prüfung des Reaktionsverlaufes zeigt, daß die monomolekularen Reaktionskonstanten sehr stark ansteigen, während die GOLDSCHMIDTsche Konstante (Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 263; C. **1900.** II. 1255):

$$K = \frac{3}{t} \left(\sqrt[3]{a} - \sqrt[3]{a - x}\right)$$

ziemlich konstant ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der $^2/_3$-Potenz der Konzentration proportional; die Rk. tritt an der Elektrodenoberfläche ein. Zwischen Oxalsäure u. PbO_2 ist die Rk. von Anfang an eine Oxydation durch den elektrolytisch entwickelten Sauerstoff unter der katalytischen Vermittlung der Anode. Dem entspricht auch der Verlauf des Anodenpotentiales; dieser ist, wenn man von einer anfänglichen depolarisierenden Wrkg. des Elektrolyten absieht, konstant. Da die Oxalsäurelsgg. 1 Mol. H_2SO_4 im Liter enthielten, sind keine Ionen der schwachen S. in Lsg. vorhanden. Mit *Natriumbioxalat* erhält man kleinere Reaktionskonstanten; es scheint also die nichtdissoziierte S. und das Ion HC_2O_4' hauptsächlich oxydiert zu werden. Die Oxydation ist eine sekundäre chemische Rk. unter dem spezifischen, katalytischen Einfluß der Elektrode. Mit MnO_2-Elektroden erhält man dieselben Erscheinungen wie mit PbO_2. In alkal. Lsg. tritt an Elektroden von Nickel- oder Kobaltsuperoxyd keine Oxydation auf, augenscheinlich weil das C_2O_4''-Ion nicht mit dem elektrolytischen Sauerstoff reagiert.

Freie *Bernsteinsäure* und *Malonsäure* werden an platiniertem Platin, an PbO_2 u. MnO_2 anodisch nicht zers., wohl aber ihre Alkalisalze. Die Kaliumsalze werden an PbO_2-Elektroden oxydiert; doch genügt keine der beiden oben diskutierten Geschwindigkeitsformeln für den komplizierten Reaktionsverlauf. (Gaz. chim. ital. **40.** I. 21—31. 18/2. 1910. [September 1909.] Pisa. Inst. f. allgem. Chem. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Jan von Zawidzki, *Über Absorptionsspektra des Kaliumkobaltrhodanids in organischen Lösungsmitteln.* Vf. zeigt, daß das komplexe Kaliumkobaltrhodanid, $K_2Co(CNS)_4$, in den verschiedensten organischen Solvenzien (mit Ausnahme der KW-stoffe und der Halogenalkyle) ll. ist. Diese Lsgg. sind dunkelblau gefärbt und weisen ein charakteristisches Absorptionsspektrum auf, das von der chemischen Natur des Lösungsmittels in hohem Grade unabhängig ist. Vorläufige Beststs. der Lage und der Ausdehnung der schärfsten Absorptionsbanden in verd. Lsgg. haben ergeben, daß diese Lage und Ausdehnung in den verschiedensten Alkoholen (Äthyl-,

Propyl-, Capryl-, Allyl-, Benzyl-), Aldehyden (Valer-, Salicyl-), Ketonen (Aceton, Acetylaceton, Acetophenon), Säuren (Essig-, Propion-, Butter-, Oxalessig-), Estern (Formiaten, Acetaten, Propionaten, Malonaten), Nitroverbb. (Nitrobenzol), Nitrilen (Aceto-, Propio-, Benzo-), Cyanhydrinen, Rhodaniden etc. dieselbe bleibt. Da die genannten Solvenzien sowohl gute, wie auch schlechte Ionisierungsmedien darstellen, so kann die blaue Farbe und das charakteristische Absorptionsspektrum der betreffenden Lsgg. nur durch den Atomkomplex $Co(CNS)_4$ bedingt sein. Zerfällt dieser Komplex, wie dies in wss. und Formamidlsgg. der Fall ist, so verschwindet damit auch das charakteristische Absorptionsspektrum, und die betreffenden Lsgg. weisen die den Kobaltsalzen eigentümliche hellrosa Färbung auf. (Chemik Polski **10**. 49—52. 1/2. Dublany. Landwirtschaftl. Hochschule.) V. ZAWIDZKI.

C. Schall, *Bemerkung zu einer Fußnote der Herren M. Busch, Gustav Blume und Ernst Punge in ihrer Abhandlung: „Zur Kenntnis des Carbodiphenylimids"*. Zu der angeführten Fußnote (Journ. f. prakt. Ch. [2] **79**. 519; C. **1909**. II. 426), in der die früheren Ergebnisse des Vfs. besprochen werden, gibt Vf. einige Richtigstellungen. Vf. hat das amorphe, glasige und das kolloidale Carbodiphenylimid nicht als einheitliche chemische Individuen betrachtet. Das sogenannte WEITHsche Diimid vom F. 168—170° ist nicht als glasig, sondern als mikrokrystallinisch beschrieben worden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 191—92. 3/2. Leipzig. Physik.-chem. Inst.) POSNER.

Gustav Heller (mitbearbeitet von **Wilhelm E. Galleh**), *Über den Einfluß von Hydroxylionen bei der Azokupplung. II.* Vf. hat früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 189; C. **1908**. I. 1269) gezeigt, daß Benzoldiazoniumlsgg., wenn sie bei Ggw. von Hydroxylionen geringer Konzentration der Zers. anheimfallen, nicht nur Phenolazo- und Phenoldisazobenzol bilden, sondern daß auch eine dritte Azogruppe in das Molekül eintreten kann unter B. von *Phenoltrisazobenzol*. Vf. hat nun die Einw. von 3 Mol. *Benzoldiazoniumchlorid* auf 1 Mol. *Phenol* bei Ggw. verschiedener Alkalimengen quantitativ verfolgt und das Resultat in einem Diagramm wiedergegeben. Mit steigender Alkalikonzentration nimmt die Menge des gebildeten *Phenoldisazobenzols* ziemlich gleichmäßig, aber nur allmählich zu, während die Ausbeute an *Phenoltrisazobenzol* sehr viel rascher zurückgeht und dafür die B. von Nebenprodd. stark hervortritt. Diese Nebenprodd. konnten nicht isoliert werden, sind aber vermutlich O-Verbb. der dreimal oder zweimal kombinierten Azogruppe. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 184—87. 3/2. Leipzig. Lab. f. angew. Chem.) POSNER.

F. J. Moore, *Die gefärbten Salze von Schiffschen Basen. III. Die Salze der durch Kondensation von m-Aminodimethylanilin und m-Aminodiäthylanilin mit aromatischen Aldehyden gebildeten Basen.* (Vgl. MOORE, GALE, Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 394; C. **1908**. I. 1539; MOORE, WOODBRIDGE, Journ. Americ. Chem. Soc **30**. 1001; C. **1908**. II. 687.) Um zu entscheiden, ob die früher dargestellten gefärbten Salze chinoide Konstitution besitzen, hat Vf. die Salze von m-substituierten Basen dargestellt, bei denen eine solche Konstitution sehr unwahrscheinlich wäre. Tatsächlich bilden diese Basen im Gegensatz zu den p-Verbb. hellgefärbte Monohydrochloride, bei einigen tritt sogar durch überschüssige S. eine Vertiefung der Farbe ein. Andererseits sind aber die m-Verbb. im Gegensatz zu den p-Verbb. nicht krystallisierbar, ohne scharfen F. und scheinen polymer zu sein. Molekulargewichtsbestimmungen (durch Best. des E. in Bzl. und Diphenylamin) zeigten, daß die Basen in 0,5%ig. Lsg. etwa dimolekular sind, in 2%ig. Lsg. etwa 3—4 mal der einfachen Molformel entsprechen.

Experimenteller Teil. *Benzal-m-aminodimethylanilin*, $C_{15}H_{16}N_2$, aus Benz-

aldehyd und m-Aminodimethylanilin, hellgelbe, amorphe M., wl. in verd. A., l. in 95%ig. A. — *Anisal-m-aminodimethylanilin*, $C_{16}H_{11}ON_2$. — *Cinnamal-m-aminodimethylanilin*, $C_{17}H_{18}N_2$. — *Piperonal-m-aminodimethylanilin*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$. — Bei der Darst. des *m-Aminodiäthylanilins* nach GROLL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 200) destilliert man vorteilhaft das *m-Nitrodiäthylanilin* mit überhitztem Wasserdampf aus einem Ölbade von 160°. — *Kondensationsprod. mit Zimtaldehyd*, ziegelrote M., l. in Ä. HCl fällt aus der äth. Lsg. ein flockiges, rotes Salz. — *Kondensationsprod. mit Piperonal*, grünlichgelbe Schmiere. HCl fällt aus der äth. Lsg. ein hellgelbes Salz, das durch mehr HCl erst hellrot, dann leuchtend citronengelb wird. — *Kondensationsprod. mit Vanillin*, dunkelblutrot, gelb durchscheinend. HCl fällt gelbe Salze. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 382—88. März. Boston. Mass. Mass. Inst. Technology.) PINNER.

Wilhelm Schlenk, Tobias Weickel und **Anna Herzenstein**, *Über Triphenylmethyl und Analoga des Triphenylmethyls in der Biphenylreihe. (Zweite Mitteilung über Triarylmethyle.)* (Vgl. LIEBIGS Ann. **368**. 295; C. **1909**. II. 1454.) Von den neuen Ergebnissen dieser Arbeit ist das wichtigste der Nachweis, daß das *Tribiphenylmethyl* in Lsg. monomolekular ist, wodurch die Existenz des dreiwertigen Kohlenstoffs experimentell erwiesen wird.

Tribiphenylmethyl, $C_{37}H_{27} = C(C_6H_4—C_6H_5)_3$. (Bearbeitet von **T. Weickel**.) Aus 2 g Tribiphenylchlormethan, 5 g Kupferbronze und 50 ccm Bzl. in einer CO_2-Atmosphäre in dem SCHMIDLINschen App. Grünschwarzer, körnig-krystallinischer Nd. aus Bzl. + Gasolin. F. im geschlossenen Röhrchen 186°. In den meisten organischen Lösungsmitteln l. Die Lsgg. sind tiefviolett, in sehr dünner Schicht grünlich. Violett l. in fl. SO_2. Liefert mit Luftsauerstoff sofort das entsprechende Superoxyd. Scheint nur in einer gefärbten Modifikation zu existieren. — *Diphenylmonobiphenylmethyl*, $(C_6H_5)_2C(C_6H_4—C_6H_5)$. Aus Diphenylmonobiphenylchlormethan und Kupferbronze in h. Bzl. Wurde nur in Lsg. dargestellt. Die Bzl.-Lsg. ist orangerot und wird von Luftsauerstoff sofort unter Superoxydbildung entfärbt. Die Bzl.-Lsg. enthält die Verb. in einer gefärbten und einer farblosen Modifikation. — *Phenyldibiphenylmethyl*, $(C_6H_5)C(C_6H_4—C_6H_5)_2$. Aus Phenyldibiphenylchlormethan und Kupferbronze in h. Bzl. Wurde nur in Lsg. dargestellt. Die Bzl.-Lsg. ist rot und wird von Luftsauerstoff sofort unter Superoxydbildung entfärbt. Die Lsg. enthält die Verb. überwiegend in einer gefärbten Modifikation, zum kleineren Teil in einer farblosen Modifikation.

Bemerkungen zur Kondensation von Triphenylmethyl zum Benzhydryltetraphenylmethan. (Bearbeitet von **T. Weickel**.) Während Triphenylmethyl, wie bekannt, unter dem Einfluß von Chlorwasserstoff in Benzhydryltetraphenylmethan umgelagert wird, liefert *Diphenylmonobiphenylmethyl* bei gleicher Behandlung nur Diphenylmonobiphenylmethan und Diphenylmonobiphenylchlormethan. Die nähere Unters. zeigte dann, daß auch *Triphenylmethyl* in analoger Weise neben Benzhydryltetraphenylmethan geringe Mengen von Triphenylmethan und Triphenylchlormethan liefert. Möglicherweise stellen diese Verbb. Zwischenprodd. dar, obwohl ihre direkte Kondensation zu Benzhydryltetraphenylmethan noch nicht gelungen ist.

Verhalten von Triarylcarbinolsalzen und Triarylmethyl gegenüber flüssigem Schwefeldioxyd. (Bearbeitet von **T. Weickel**.) *Diphenylmonobiphenylchlormethan* und *Phenyldibiphenylchlormethan* verhalten sich gegen fl. SO_2 ebenso wie Triphenylchlormethan, d. h. sie liefern intensiv gefärbte (orangerote, bezw. rote) Lsgg., die beim Verdunsten wieder die ungefärbten Chlormethane hinterlassen. Im Gegensatz hierzu hinterläßt die Lsg. von *Tribiphenylchlormethan* in SO_2 beim Verdunsten fuchsinartige, metallisch glänzende Krystalle einer *Verb.*

$(C_6H_5—C_6H_4)_3CCl, 4SO_2$. Verliert beim Liegen SO_2. *Tribiphenylmethyl* löst sich in fl. SO_2 mit intensiv violettroter Farbe. Die Lsg. leitet den Strom und hinterläßt beim Verdunsten ebenfalls fuchsinartige Krystalle eines Anlagerungsprod.

Bildung von Triphenylmethyl durch Elektrolyse. (Bearbeitet von **A. Herzenstein.**) Mit Hilfe eines besonderen, im Original abgebildeten App. studieren die Vff. das elektrolytische Verhalten der Lsgg. von *Triphenylbrommethan* in fl. SO_2. Dasselbe verhält sich in der Tat, wie schon WALDEN angenommen hat, wie ein Metallsalz. An der Kathode entsteht eine Lsg. von *Triphenylmethyl*, an der Anode anscheinend Triphenylmethylperbromid.

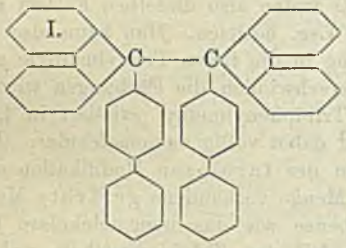
Verhalten der Triarylchlormethane beim Bestrahlen mit Kathodenstrahlen. (Bearbeitet von **A. Herzenstein.**) Ähnlich wie Alkalihalogenide färben sich die Triarylchlormethane bei der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen intensiv, und zwar *Triphenylchlormethan* gelb, *Diphenylmonobiphenylchlormethan* intensiv orangerot, *Tribiphenylchlormethan* tiefviolett. Es treten also dieselben Farben auf, welche die entsprechenden Triarylmethyle in Lsg. besitzen. Man kann also annehmen, daß die Kathodenstrahlen eine Spaltung in die freien Triarylmethyle und Halogen bewirken. Beim Liegen am Licht verschwinden die Färbungen wieder.

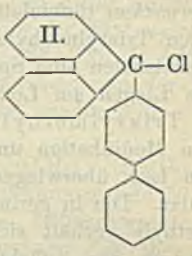
Konstitution der Triarylmethyle. Tribiphenylmethyl existiert in Lsg. nur in einer gefärbten Modifikation und ist dabei völlig monomolekular. Triphenylmethyl existiert in Lsg. überwiegend in der farblosen Modifikation und ist überwiegend dimolekular. Die in geringer Menge vorhandene gefärbte Modifikation des Triphenylmethyls verhält sich ebenso wie das monomolekulare Tribiphenylmethyl. Danach ist der gefärbte Anteil des *Triphenylmethyls* wahres *Triphenylmethyl*, der farblose Anteil *Hexaphenyläthan*. Da die Bzl.-Lsgg. von Tribiphenylmethyl keine Leitfähigkeit zeigen, ist das Tribiphenylmethyl nicht in Form von Ionen vorhanden; es muß also dreiwertiger Kohlenstoff vorliegen. Die Vff. geben der gewöhnlichen Formel $(C_6H_5)_3C$ den Vorzug vor der JACOBSONschen chinoiden Formel.

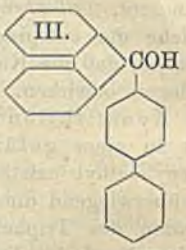
Triphenylmethyl, $(C_6H_5)_3C$. Aus 30 g Triphenylchlormethan in 150 ccm trockenem, thiophenfreiem Bzl. beim Kochen mit 60 g Kupferbronze ($^1/_2$ Stde.). — *Diphenylmonobiphenylchlormethan*, $(C_6H_5)_2CCl \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. Aus 40 g Diphenyl in 100 ccm CS_2 mit 26 g $AlCl_3$ beim Zutropfen von 40 g Benzophenonchlorid in 50 ccm CS_2. Krystalle aus Bzl. + Lg. — *Diphenylmonobiphenylmethan*, $C_{25}H_{20} = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. Aus Diphenylmonobiphenylcarbinol in Eg. beim Kochen mit Zinkstaub. Nadeln aus h. A., F. 112—113°; ll. in Bzl., zwl. in k. A. — *Phenyldibiphenylmethan*, $C_{31}H_{24} = C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4—C_6H_5)_2$. Aus Phenyldibiphenylcarbinol in Eg. beim Kochen mit Zinkstaub. Rautenförmige Blättchen mit 1 Mol. Bzl. aus Bzl. Nadeln aus Eg., F. mit Krystallbenzol 161°. — *Diphenylmonobiphenylmethylperoxyd*, $C_{50}H_{38}O_2 = (C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot)(C_6H_5)_2C \cdot O \cdot O \cdot C(C_6H_5)_2(\cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5)$. Aus der Lsg. des Diphenylmonobiphenylmethyls durch Einw. von Luftsauerstoff. Krystalle aus Bzl., F. 180°; wl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *Tribiphenylmethylperoxyd*, $C_{74}H_{54}O_2 = (C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot)_3C \cdot O \cdot O \cdot C(C_6H_4 \cdot C_6H_5)_3$. Aus der Lsg. des Tribiphenylmethyls durch Einw. von Luftsauerstoff. Krystalle aus Bzl., F. 198°; swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. (LIEBIGS Ann. **372**. 1—20. 1/3. [15/1.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) POSNER.

Wilhelm Schlenk und **Anna Herzenstein**, *Über Derivate des Biphenylenbiphenylcarbinols. (Dritte Mitteilung über Triarylmethyle.)* (Vgl. vorstehendes Ref.) Im Gegensatz zu allen anderen bis jetzt untersuchten Triarylmethylen, die in Lsg. einen Gleichgewichtszustand zwischen monomolekularer und dimolekularer Form darstellen, ist das Tribiphenylmethyl in Lsg. vollkommen dissoziiert. Ein Beispiel für das entgegengesetzte Extrem, d. h. ein Triarylmethyl, das in Lsg. nur in

dimolekularer Form, also als Hexaaryläthan existiert, fanden die Vff. in dem *Dibiphenylendibiphenyläthan* (I.), das in Lsg. farblos und relativ beständig gegen Luftsauerstoff ist, d. h. ihn nicht unter Superoxydbildung absorbiert. Damit in Zusammenhang steht das Verhalten des *Biphenylenbiphenylchlormethans* (II.), das in Phenol und fl. SO_2 farblos l. ist u. in Bzl. auch beim Behandeln mit Metallen farblos bleibt, obwohl das Halogen unter B. von *Dibiphenylendibiphenyläthan* (I.) austritt. Offenbar repräsentiert die „vierte Valenz" des Methankohlenstoffs in der letztgenannten Verb. einen größeren Affinitätsbetrag, als in den bisher untersuchten Hexaaryläthanen. Damit stimmt die Tatsache überein, daß das Biphenylenbiphenylchlormethan nur in geringem Maße befähigt ist, unter Betätigung von Nebenvalenzen Additionsverbb. zu liefern. Die Basizität der Triarylcarbinole nimmt zu in dem Grade, wie die Stärke der „vierten Valenz" des Carbinolkohlenstoffatoms abnimmt.

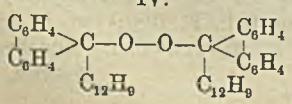






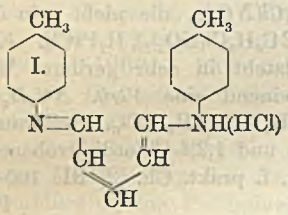
Experimenteller Teil. *Biphenylenbiphenylcarbinol*, $C_{25}H_{18}O$ (III.), entsteht aus Fluorenon und p-Jodbiphenyl mit Magnesium und Ä., läßt sich aber nach dieser Methode nicht gut isolieren, weil es mit unverändertem Fluorenon eine additionelle Verb. eingeht. Dargestellt wird es aus Biphenylenbiphenylchlormethan (siehe unten) durch Kochen mit Natriumacetat und Eg. Sternförmig verwachsene Nadeln aus Bzl. + Gasolin. F. 137—139°. Fünfseitige Blättchen aus Eg. F. 149°; sll. in Bzl. und h. Eg., l. in Eg.-H_2SO_4 mit tiefblauer Farbe. — Perchlorat. Tiefblaue, metallischglänzende Prismen. — *Biphenylenbiphenylchlormethan*, $C_{25}H_{17}Cl$ (II.), entsteht aus dem Carbinol beim Kochen mit Acetylchlorid. Dargestellt wird es aus 60 g Biphenyl in 75 ccm CS_2 mit 25 ccm $AlCl_3$ mit 30 g Fluorenondichlorid in 50 ccm CS_2 beim Kochen (10 Min.), Krystalle aus Bzl. + Gasolin oder aus Lg. Die Ausbeute ist schlecht. F. 138—140°; sll. in Bzl., zll. in h. Lg. Farblos l. in Phenol und in fl. SO_2. Mit $SnCl_4$ u. $AlCl_3$ entstehen dunkle, metallisch glänzende Doppelsalze, deren Lsgg. in Acetylchlorid blau sind. Mit A. entsteht *Biphenylenbiphenylcarbinoläthyläther* (analog III.). Krystalle aus A. F. 176°. — *Dibiphenylendibiphenyläthan*, $C_{50}H_{34}$ (I.). Aus 2 g Biphenylenbiphenylchlormethan in 50 ccm Bzl. beim Kochen mit 6 g Kupferbronze (Naturkupfer C) in einer CO_2-Atmosphäre (2 Stdn.). Farblose Prismen aus Bzl. F. 175—176°; wl. in k. Bzl., swl. in A., zll. in Chlf. Ist sehr beständig gegen Sauerstoff. Entfärbt Jodlsg. nicht. Gibt mit H_2SO_4 keine Farbreaktion. — *Biphenylenbiphenylmethylperoxyd*, $C_{50}H_{34}O$ (IV.). Aus 2 g Biphenylenbiphenylchlormethan in 40 ccm Bzl. beim Kochen mit 6 g Kupferbronze unter Einleiten von Sauerstoff (1 Stde.). Sechsseitige Blättchen aus Bzl. F. 193°; wl. in A., Ä., Bzl. Tiefblaugrün l. in konz. H_2SO_4. (Liebigs Ann. **372**. 21—31. 1/3. [15/1.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) Posner.

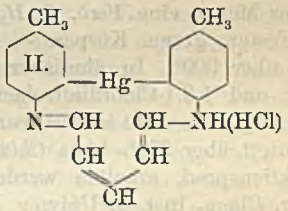
IV.



L. Rosenthaler, *Glucosidchemie.* Bericht über den Stand im Jahre 1909. (Chem.-Ztg. **34**. 329—30. 31/3.) Bloch.

Fritz Reitzenstein und **Georg Stamm**, *Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf mercurierte Amine.* Im Anschluß an die von ZINCKE (LIEBIGS Ann. **333**. 313; C. **1904**. II. 1145) aufgefundene glatte Einw. von Dinitrophenylpyridinchlorid auf primäre Amine untersuchen die Vff. die analoge Rk. des Dinitrophenylpyridinchlorids auf mercurierte Amine (*p-Aminophenylquecksilberacetat*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot HgOCO \cdot CH_3$, und *p-Aminophenylquecksilberchlorid*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$) um bei den entstehenden Verbb. den Einfluß zu prüfen, welchen das eintretende Quecksilber auf den Farbcharakter äußert. *p-Aminophenylquecksilberacetat* liefert in der Kälte in vollständiger Analogie mit den ZINCKEschen Beobachtungen die Verbindung $CH_3COOHgC_6H_4N{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}NH(HCl)C_6H_4HgOOCOCH_3$, während in der Wärme das als Nebenprod. entstehende Dinitranilin einen Acetylrest verdrängt und die Verb. $CH_3 \cdot COOHgC_6H_4N{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}NH(HCl) \cdot C_6H_4HgNHC_6H_3(NO_2)_2$ liefert. Daneben entsteht noch eine Verb. $CH_3 \cdot COOHg \cdot C_6H_4N{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}NH(HCl)C_6H_4HgOH$. Ähnlich verläuft die Rk. mit *p-Aminophenylquecksilberchlorid.* Die so erhaltenen quecksilberhaltigen Amine sind jedoch nicht löslich genug, um zu Färbeverss. benutzt zu werden. Dies gelang dagegen bei den Verbb. I. und II., und der Vergleich zeigt, daß durch den Eintritt von Hg die Nuance vertieft wird. Die Unters. der Absorptionsspektren bestätigt die NIETZKIsche Beobachtung, daß Gruppen aller Elemente, die das Molekulargewicht eines Farbstoffs vergrößern, die Absorptionsbande nach Violett verschieben, d. h. hypsochrom wirken.



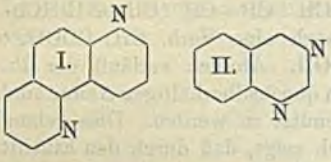


Experimenteller Teil. *Verb.* $C_{25}H_{22}O_6N_5ClHg_2$ = $CH_3 \cdot COO \cdot Hg \cdot C_6H_4 \cdot N{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}NH(HCl){-}C_6H_4 \cdot HgNHC_6H_3(NO_2)_2$. Aus 5 g p-Aminophenylquecksilberacetat in 450 ccm sd. A. mit 1,2 g Dinitrophenylpyridinchlorid. Brauner, krystallinischer Nd. vom F. 244°, der sich nicht umkrystallisieren läßt; unl. in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln. Aus der Mutterlauge fällt W. eine als Nebenprod. entstehende *Verb.* $C_{19}H_{19}N_2O_3ClHg_2$ = $CH_3 \cdot COOHg \cdot C_6H_4 \cdot N{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}NH(HCl) \cdot C_6H_4 \cdot HgOH$. Gelber, flockiger Nd. Wird bei 180° schwarz. Läßt man auf eine Lsg. von 5 g p-Aminophenylquecksilberacetat in Aceton in der Kälte 1,2 g Dinitrophenylpyridinchlorid einwirken, so erhält man bei Zusatz von W. eine *Verb.* $C_{22}H_{21}O_4N_2ClHg_2$ = $CH_3 \cdot COOHg \cdot C_6H_4 \cdot N{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}NH(HCl) \cdot C_6H_4 \cdot HgOCO \cdot CH_3$. Braunes, krystallinisches Pulver. F. 164°; unl. in fast allen organischen Lösungsmitteln.

p-Aminophenylquecksilberchlorid, $C_6H_6NClHg = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$, wird erhalten, wenn man 5 g p-Aminophenylquecksilberacetat mit 20 g Kochsalz und 1200 ccm W. ½ Stde. kocht. Weiße Blättchen aus Bzl. F. über 240°. Kocht man 3 g dieser Verb. in 500 ccm sd. A. mit 1,29 g Dinitrophenylpyridinchlorid, so erhält man eine *Verb.* $C_{17}H_{16}ON_2Cl_2Hg_2$ = $ClHg \cdot C_6H_4 \cdot N{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}NH(HCl) \cdot C_6H_4 \cdot HgOH$, Rotbraunes Pulver. F. 125°; unl. in den meisten organ. Lösungsmitteln. Läßt man auf 5 g p-Aminophenylquecksilberchlorid in 300 ccm Aceton in der Kälte 2,15 g Dinitrophenylpyridinchlorid einwirken, so entsteht eine *Verbindung* $C_{17}H_{15}N_2Cl_3Hg_2 = ClHg \cdot C_6H_4 \cdot N{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}NH(HCl) \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$. Rotbraunes Pulver. F. 151°; unl. in den meisten organischen Lösungsmitteln. —

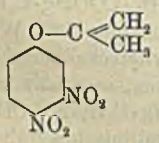
3-Quecksilber-p-toluidin liefert in Pyridin mit Dinitrophenylpyridinchlorid beim Erhitzen eine *Verb.* $C_{19}H_{19}N_2ClHg$ (II.). Braunes Pulver. F. 133°; l. in Chlf. Diese Verb. wurde spektroskopisch untersucht und mit dem *Dianilid*, $C_6H_5 \cdot N{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}NH(HCl)C_6H_5$, und dem *p-Ditoluidid* (I.) von ZINCKE (l. c.) verglichen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 150—60. 3/2. Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Fritz Reitzenstein und **Georg Stamm**, *Die Einwirkung von 1,2,4-Chlordinitrobenzol auf Pyridinbasen.* Während aus Pyridin und 1,2,4-Chlordinitrobenzol außerordentlich leicht das sehr reaktionsfähige Dinitrophenylpyridinchlorid entsteht, reagiert *1,2,4-Chlordinitrobenzol* mit komplizierteren Pyridinbasen, wie *Phenanthrolin* (I.), *Dipyridyl*, $NC_5H_4{-}C_5H_4N, 2H_2O$, und *Chinazolin* (II.) nur unter B. labiler Additionsprodd., die sehr leicht wieder zerfallen und infolge dessen z. B. mit Anilin ebenso reagieren wie das freie Chlordinitrobenzol selbst. In sehr geringer Menge konnten allerdings beim Phenanthrolin und Dipyridyl Platinsalze erhalten werden, deren Grundverbb. dem Dinitrophenylpyridinchlorid analog zu sein scheinen.



Phenanthrolin (I.) reagiert anscheinend weder beim Zusammenschmelzen, noch in A. mit *1,2,4-Chlordinitrobenzol.* Beim Kochen in Aceton entsteht anscheinend in geringer Menge eine *Verb.* $C_{12}H_8N_2, 2\,C_6H_3Cl(NO_2)_2$, die nicht rein dargestellt wurde. Fester, grauer Körper. — $[C_{12}H_8N_2, 2\,C_6H_3Cl(NO_2)_2], H_2PtCl_6$. Kleine Nadeln. F. über 300°. In ähnlicher Weise entsteht in sehr geringer Menge aus *Dipyridyl* und 1,2,4-Chlordinitrobenzol anscheinend eine *Verb.* $NC_5H_4{-}C_5H_4N$, $2\,C_6H_3Cl(NO_2)_2$, die nicht isoliert wurde. — $C_{22}H_{14}O_8N_6, H_2PtCl_6$. Hellbraune Nädelchen. Sintert über 270°. Aus *Chinazolin* (II.) und 1,2,4-Chlordinitrobenzol konnte kein Reaktionsprod. erhalten werden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 160—66. 3/2. Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Fritz Reitzenstein und **Georg Stamm**, *Über die Janovskysche Reaktion der Dinitrokörper und die von Bittosche Reaktion der Aldehyde und Ketone mit aromatischen Verbindungen.* Die Vff. fanden, daß *1-Chlor-2,4-dinitrobenzol* mit verd. Natronlauge und verschiedenen Ketonen (außer Benzophenon) Farbreaktionen gibt. Aus Acetonnatrium und 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol konnte eine *Verb.* $C_9H_8O_5N_2$ isoliert werden, der die Vff. nebenstehende Formel zuerteilen. Braunes Pulver. F. zwischen 95 und 105°; zwl. in den meisten Lösungsmitteln. Die erwähnte Farbreaktion ist schon früher von JANOVSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 971) als Erkennungsmittel für Dinitroverbb. und von BÉLA VON BITTO (LIEBIGS Ann. **269**. 377) für Aldehyde und Ketone beschrieben worden. Die Vff. haben die Rk. nach beiden Richtungen etwas weiter verfolgt.



Nitroverbindungen. *Mononitrokörper* geben mit Aceton u. Kalilauge (1,14) keine Farbreaktionen. *1,2-Dinitrobenzol:* Himbeerrot; *1,3-Dinitrobenzol:* Rot, dann Lila; *1,4-Dinitrobenzol:* Keine Färbung; *1,3,5-Trinitrobenzol:* Blutrot; *2,4-Dinitrotoluol:* Dunkelblau; *1-Chlor-2,4-dinitrobenzol:* Rot, dann Lila, mit Eg. Kirschrot; *1-Chlor-3,5-dinitrobenzol:* Bläulich, dann Fuchsinrot; *Pikrylchlorid:* Blutrot; *o-Nitrophenol:* Gelblich; *m-Nitrophenol:* Rötlichgelb; *p-Nitrophenol:* Hellgelb; Dinitroresorcin: Keine Färbung; *2,4-Dinitrophenol:* Hellgelb; *Trinitrophenol:* Orangefarben; *o-Nitranilin:* Gelb; *m-Nitranilin:* Hellgelb; *p-Nitranilin:* Hellgelb; *2,4-Di-*

dinitrodiphenylamin: Dunkelrot; *2,4-Dinitrophenyl-o-toluidin:* Blutrot; *2,4-Dinitrophenyl-β-naphthylamin:* Blutrot.

Aldehyde und Ketone ergaben mit m-Dinitrobenzol und Kalilauge (1,14) folgende Farbreaktionen: *Acetol:* Violettschwarz; *Pulegon:* Hyazintrot; *Methylheptenon:* Violettrot; *Carvon:* Bläulichrosa; *Thujon:* Braunrot; *Diketohexamethylen* (in Nitrobenzol): Braungelb; *Campher* (in Nitrobenzol): Braunrot; *Fenchon:* Keine Färbung; *Menthon:* Keine Färbung; *asymm. Dichlvraceton:* Gelbbraun; *Trichloraceton:* Keine Färbung; *Methylhexylketon:* Rosafarben; *Chloralaceton* (in Nitrobenzol): Gelb; *α-Chloralacetessigester:* Rotbraun; *Benzoylessigester:* Gelb; *Pseudojonon:* Rot; *α-Jonon:* Blaustichigrot, dann Fuchsinrot; *β-Jonon:* ebenso; *N-Äthyl-α-pyridon:* Fuchsinrot.

Butylchloral: Keine Färbung; *Propylaldehyd:* Dunkelbraun; *Önanthol:* Rot; *Furfurol:* Keine Färbung; *Zimtaldehyd:* Keine Färbung; *Chloracetaldehyd:* Rötlichbraun; *Valeraldehyd:* Braun; *Citronellal:* Keine Färbung; *Citral:* Keine Färbung. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 167—76. 3/2. Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

M. Freund, *Über neuere Forschungen auf dem Gebiete der Alkaloide.* Aus dem zusammenfassenden Vortrag, den Vf. auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker, medizinisch-pharmazeutische Fachgruppe, zu Frankfurt a. M. gehalten hat, sei folgendes erwähnt. Gemeinsam mit einer Reihe von Mitarbeitern hat Vf. die Rk. zwischen Halogenammoniumverbb., die bei der Einw. von Alkalien in Pseudobasen übergehen, mit GRIGNARDschen Lsgg., wobei Verbb. entstehen, die an Stelle der Hydroxylgruppe einen KW-stoffrest enthalten (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1101; C. **1909**. I. 1762) auf verschiedene Alkaloide, so auf *Cinchonin* (vgl. S. 543), *Berberin*, *Hydrastinin* u. *Cotarnin* übertragen und dabei die entsprechenden Dihydroderivate erhalten. Weiter hat Vf. Verss. über *Isonarkotin*, *Cevadin* und die *Aminoxyde* von *Thebain*, *Morphin*, *Kodein* und *Äthylmorphin* angestellt. Bei der erschöpfenden Methylierung des *Cevins* wurden neben Trimethylamin als Spaltprodd. *Chinasäure* u. eine *Verbindung* $C_{25}H_{32}O_6$ vom F. 93—94° erhalten. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 2469—72. 17/12. [16/9.* 24/9.] 1909.) BUSCH.

W. Ssadikow, *Über das Verhalten der Kollaine oder Leimstoffe gegen Schwefelkohlenstoff.* (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **1**. 193; C. **1907**. I. 1437.) Vf. hat den Vorgang der Thiohydratation, d. h. hydrolytische Spaltung des Kollains durch Alkalien und Aufnahme von CS_2 durch die Spaltungsprodd., näher untersucht. Die Menge des aufgenommenen Schwefels ist von der Größe der Hydrolysierung abhängig. Wenn die Thiohydratation wirklich aus der Hydratation u. nachheriger CS_2-Addition, der Thionylierung, sich zusammensetzt, und letztere die Tiefe des hydrolytischen Vorgangs anzeigt, so müssen diese beiden Prozesse getrennt voneinander gleichfalls verlaufen, nämlich die CS_2-Addition muß auch ohne Ggw. von Alkali stattfinden, entweder, nachdem das Kollain durch andere Agenzien in den betreffenden hydrolytischen Zustand übergeführt worden ist, oder nachdem diese Überführung durch Alkali geschehen ist, dasselbe aber nachträglich entfernt worden war. Die in dieser Richtung angestellten Verss. bestätigen die obigen Voraussetzungen.

Das Glutin, ein Prod. der Hydrolyse des Kollagens, addiert CS_2 in Lsgg. von A., Ä., Bzl., Ä. Ein charakteristischer Nachweis für die CS_2-Addition ist die Erythrinreaktion (statt der nicht immer eintretenden Bleiacetatreaktion): Bei 110° getrocknetes Thionylglutin wird in 1%ig. wss. Monochloressigsäurelsg. unter Erwärmen gelöst und noch 10 Min. lang erwärmt; die filtrierte, abgekühlte Lsg. wird mit 3 Volumina A. versetzt und mit NH_3 neutralisiert, wobei ein Nd. entsteht, der

nach 2 Stdn. oder später eine Rosafärbung annimmt, die später in Braun umschlägt. Diese Rk. trat gleichfalls ein beim Thionylxanthoglutin (ξ-Glutin aus Handelsgelatine) u. bei einem Tendoglutin (-Thionylxanthotryptotendoglutin), durch Trypsinverdauung aus einem Kollagen hergestellt. Die Erythrinreaktion hängt mit der Anwesenheit einer Xanthoerythringruppe zusammen, die bei der Hydrolyse entsteht und sehr unbeständig ist, jedoch durch einen anderen Komplex, hier z. B. den thionylierten Komplex, gebunden und der Zers. entzogen werden kann. In W. wird die Erythringruppe zerstört; in A. ist sie stabil, z. B. durch alkal. Alkoholyse des Glutins offenbart sich die Erythringruppe am besten.

Thionylglutin ist ll. in h. W. und gibt beim Erkalten eine Gallerte; es ist aus wss. Lsg. mit A. fällbar und aus saurer Lsg. durch Neutralisation. Mit Thioglutin hat das Thionylglutin nur die Erythrinreaktion u. die Schwefelaufnahme gemeinsam. Vf. hält das Thionylglutin für eine primäre Stufe der Hydratation, bei welcher nur CS_2-Aufnahme stattfindet. Am meisten charakteristisch für das Thionylglutin sind die in verschiedener Zahl anwesenden, durch verschiedene Rkk. ausgezeichneten Komplexe, welche den CS_2 addieren. Vf. nennt einen solchen Komplex Receptor ($R \cdot CS_2$ oder $R \cdot \Sigma$); die Eigenschaften dieses Komplexes werden am besten ermittelt, indem man die Menge des addierten Schwefels bei den mannigfaltigen hydrolytischen Zuständen bestimmt. Thionylgluteine zeigen keine Erythrinrk. und sind unfähig, Verbb. vom Thioglutintypus zu bilden. Der thionylierte Receptor ist sehr widerstandsfähig gegen h. W.; längeres Erwärmen ruft keine Abspaltung des additiven Schwefels hervor; derselbe erleidet aber irgend eine Umlagerung in seiner Bindungsweise, denn das „verseifte" Thionylglutin zeigt keine Schwefelbleireaktion mehr.

Glutin, das Tannin addiert hat — *Tannoglutin* —, besitzt noch die Fähigkeit, CS_2 zu addieren, wofür Vf. wieder besondere Gruppen annimmt. Diese Receptore, $R \cdot \tau$, stehen mit dem Klebekomplex in naher Beziehung, da durch Addition von Tannin das Klebevermögen verloren geht. — Auch *bromiertes Glutin* addiert noch Schwefel. *Formylglutin* hat ähnlich dem Tannoglutin die Klebfähigkeit eingebüßt, kann aber noch Tannin addieren, woraus hervorgeht, daß für die Bindung des Formaldehyds besondere Gruppen in Betracht kommen (Receptoren $R \cdot \varphi$). *Tannoformylglutin* addiert kein CS_2 — die Receptore $R \cdot \Sigma$ sind also immobilisiert worden. Glutin addiert Jodmethyl (Receptor $R \cdot \mu$) — verliert jedoch diese Fähigkeit bei 18-stdg. Erwärmen mit 1%ig. NaOH. Das *Jodmethyladditionsprodukt* addiert noch CS_2. Ähnlich verhält sich Benzoylchlorid dem Glutin gegenüber. — Bei der Salzkoagulation des Glutins werden die Receptore $R \cdot \Sigma$ völlig immobilisiert. — Nach der sogenannten „Verseifung" des Glutins, die Vf. für eine echte Verseifung hält, verändern sich gleichfalls gewisse Receptore. — In Ggw. von Mineralsäuren erleiden die Receptore eine völlige Immobilisation; organische SS. immobilisieren in verschiedenem Grade. Man kann zwischen einer verseifenden und einer neutralisierenden Wrkg. unterscheiden. Bei der Hydratation entstehen Receptore — $R \cdot \sigma$ —, welche durch SS. nicht gebunden werden.

Weiter hat Vf. das Tendokollagen auf ähnliche Weise untersucht. Das faserige Tendokollagen kann durch Erwärmen mit W. in eine hyaline Form umgewandelt werden, die an das Hydrogel des Glutins erinnert. Diesen ersten hydrolytischen Vorgang nennt Vf. Hyalinierung, und das entstandene Prod. *Hyalogen*. — Nach der Vorbearbeitung mit Alkalien addiert Tendokollagen CS_2 und bildet ein *Thionyltendokollagen*, das die Schwefelblei- u. Erythrinreaktion zeigt. — In Ggw. von Mineralsäuren wird kein CS_2 gebunden; nach der Hyalinierung (Immobilisation der Receptoren $R \cdot \sigma$) ist die CS_2-Addition geringer. — Bei der Behandlung von Tendokollagen mit 10%ig. NaCl-Lsg. fällt der S-Gehalt auf 0,29%, und das so behandelte *NaCl-Tendokollagen* addiert wieder ebenso viel Schwefel. Durch starke HCl kann man aus dem Thionylkollagen allen additiven S abspalten.

— Tendokollagen, das mit Sodalsg. vorbehandelt worden war, addiert etwas weniger CS_2, als nach der Behandlung mit Alkalien — die Kohlensäure hat also dem Alkali gegenüber eine antagonistische Wrkg. — hervorgerufen durch Addition von CO_2 (Carbylierung) an gewisse Gruppen im Kollagen (basische Receptore: Amine?).

Durch Behandlung des Tendokollagens mit Na_2S-Lsg. tritt Hyalinierung ein. — In Ggw. von Aldehyden wird CS_2 von Tendokollagen, das mit NaOH vorbehandelt worden war, nicht aufgenommen; auch Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid, Brom, Jodmethyl verändern die Additionsfähigkeit für CS_2 durch Immobilisation gewisser Receptore. — *Tannotendokollagen* addiert kein CS_2; wenn aber das tannierte Kollagen nachträglich mit NaOH-Lsg. behandelt worden war, ist die Addition noch größer, als ohne Tannierung. Trypsin vergrößert die Addition, Pankreassaft läßt sie unbeeinflußt.

Betreffs aller näheren Details u. der vielfachen Tabellen muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41.** 1597—1686. 29/12. [24/5.] 1909; Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide Beiheft I. 119—220. St. Petersburg.) FRÖHLICH.

M. Wilenko, *Über das Präcipitationsvermögen pflanzlicher Eiweißstoffe.* Samenextrakte reagieren in bestimmten Mengenverhältnissen mit Eiweißkörpern tierischer Provenienz unter Niederschlagsbildung u. Komplementablenkung. Auch heterologe Phytalbumine bilden, in bestimmten Mengen gemischt, zuweilen Ndd. Das auf 80° erhitzte Phytalbumin verliert die Fähigkeit, Ndd. zu bilden, ohne hemmende Wrkg. zu gewinnen, während ein Überschuß des Serums eine hemmende Wrkg. aufweist. Die Eigenschaft tierischer Sera, mit Phytalbuminen unter B. von Nd. zu reagieren, wird auch durch höhere Tempp. nicht geschädigt. (Ztschr f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **5.** 91—104. 9/3. [14/1.] Czernowitz. Patholog. u. bakteriol. Inst. d. Landeskrankenanst.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

Aristides Kanitz, *Weitere Beiträge zur Abhängigkeit der Lebensvorgänge von der Temperatur.* Vf. untersuchte die Gültigkeit der RGT-Regel (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **13.** 707; C. **1909.** I. 668) bei der *Protoplasmarotation* in Pflanzenzellen und der geotropischen Präsentations- und Reaktionszeit. Die tabellarisch zusammengestellten Unterss. über die Rotation bei Nitella syncarpa, Vallisneria spiralis, Chara foetida, Elodea canadensis geben das Temperaturintervall für den Geltungsbereich der RGT-Regel an, deren obere Grenze in einigen Fällen auffallend früh erreicht wird. Die für den Einfluß tiefer Tempp. kennzeichnende sprunghafte Vergrößerung von Q_{10} ist überall sehr ausgeprägt. Wie Unterss. an Lupinus albus und Vicia Faba zeigen, gilt die RGT-Regel auch für die geotropische Reizreaktion. (Ztschr. f. physik. Ch. **70.** II. ARRHENIUS-Festband. 198—205. 28/2. 1909. Dessau.) RONA.

Emile Bontoux, *Die Irvingiabutter.* Die Irvingiabutter oder Cây-Cây stammt aus den Samen zweier Bäume aus der Familie der Rutaceen, Irvingia Oliveri (Irvingia Harmandiana, Buchanania fastigiata Baillon) und Irvingia malayana Oliv., beide in Indochina einheimisch. Die Frucht ist eine Steinfrucht von der Größe einer reifen Citrone, die in dieser befindlichen Samen haben die Form und den Geschmack der gewöhnlichen Mandeln; 5 kg Nüsse liefern 1 kg im Mittel 3,6 g schwere Samen, welche an PAe. 60,45% eines weißlichen, festen Fettes, SZ. 0,86, Unverseifbares 0,42%, abgeben. $D.^{40}$ 0,9133, E. 31°, F. 39,7°, VZ. 235,3, Jodzahl

6,7—6,8, REICHERT-MEISZLsche Zahl 0,62, unl. Fettsäuren + Unverseifbares 94%, E. derselben 36,6°, F. derselben 38,8°, SZ. 250,2, mittleres Mol.-Gew. 224. Die von den Eingeborenen bereitete Irvingiabutter, eine creme- bis rosafarbene M., besaß die SZ. 23,5, bezw. 34,9 und enthielt 0,160, bezw. 0,192% Unverseifbares. Die weitere Unters. ergab, daß die Irvingiabutter zu etwa 5% aus Olein, zu 30—35% aus Laurin und zu 60—65% aus Myristin besteht. Die Irvingiabutter liefert eine weiße, harte, stark schäumende Seife und würde sich auch zur Fabrikation von vegetabilischer Butter eignen, doch steht der Ballast der Steinschale von 80% einer industriellen Verwendung entgegen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **17**. 78—82. Febr.) DÜSTERBEHN.

P. Malaquin, *Analyse des Gasinhaltes der Frucht des Blasenstrauches von Kleinasien.* Die Schoten des Blasenstrauches, *Colutea orientalis*, enthalten 5—30 ccm eines Gases, welches in der Regel unter einem geringen Druck steht und zu 6,9% aus CO_2, zu 14,3% aus O und zu 78,5% aus N besteht. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **17**. 75—78. Febr. Tonnerre [Yonne].) DÜSTERBEHN.

Johannes Schtscherback, *Über die Salzausscheidung durch die Blätter von Statice Gmelini.* (Vorläufige Mitteilung.) Einige Vertreter der Halophytenflora Odessas zeigen in hohem Grade die Fähigkeit, den Überschuß der Salze durch die Blätter nach außen auszuscheiden. Die auf den Blättern von Statice Gmelini, an denen Vf. die Erscheinung studiert hat, sich findende Salzkruste besteht hauptsächlich aus Chloriden und Sulfaten von K, Na und Mg. Die in Lsgg. von Salzen und organischen Verbb. an abgeschnittenen Blättern verfolgte Sekretion wird am meisten gefördert von den obengenannten Salzen. Ca-Verbb. wirken stark hemmend. Auffallend war auch besonders der hemmende Einfluß des Zuckers, obwohl die Blätter in dessen Lsg. längere Zeit am Leben blieben als in reinem W. oder in Salzlsgg. Die Kraft der Sekretion steht in keinem Zusammenhang mit der Größe des Turgordruckes in den Blattzellen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **28**. 30—34. 19/3. [7/2.] Odessa. Bot. Lab. d. Univ.) MACH.

Theodor Porodko, *Über den Chemotropismus der Wurzel.* (Vorläufige Mitteilung.) Um das Verhalten der Wurzeln von Lupinus albus (zum Teil auch von Helianthus annuus) im Diffusionsstrom von SS., Basen, anorganischen und organischen Salzen, sowie organischen Verbb. zu ermitteln, wurden die Wurzeln, nachdem der stationäre Zustand des Diffusionstromes eingetreten war, in einen verschieden dicken Agarblock eingesenkt, der eine Glaswanne in zwei nicht kommunizierende Hälften teilte, von denen die eine die zu diffundierende Lsg., die andere W. enthielt, beide ununterbrochen zu- und abfließend. Aus seinen Beobachtungen leitet Vf. die Hypothese ab, daß der Diffusionsstrom jedes beliebigen Stoffes, indem er auf die Spitze und die Wachstumszone der Wurzel gleichzeitig einwirkt, auf der Vorderseite der Wurzel zwei entgegengesetzte (hemmende u. beschleunigende) Wachstumstendenzen erweckt. Das zur Beobachtung kommende Verhalten stellt das Resultat des Kampfes zwischen diesen Tendenzen dar, zuweilen aber (bei weniger empfindlichen Wurzeln) nur ein intermediäres Stadium. Bei Helianthus waren nur positive Krümmungen bestimmt zu beobachten. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **28**. 50—57. 19/3. [14/2.] Odessa. Bot. Lab. d. Univ.) MACH.

N. Iwanow, *Über den Einfluß der Phosphate auf die Atmung der Pflanzen.* Die Verss., die Vf. mit lebenden und abgetöteten Weizenkeimlingen und den Keimen der Vicia Faba anstellte, haben ergeben, daß nur die Atmungsprozesse abgetöteter Keimlinge durch Zusätze von Na_2HPO_4 begünstigt werden. Die be-

obachteten Erhöhungen der CO_2-Ausscheidung betrugen bei Zusatz von 1% Na_2HPO_4 27% und bei 2% Na_2HPO_4 sogar 62%. Sie fanden auch im Wasserstoffstrom statt, sind also nur auf die Rechnung des primären anaeroben Prozesses zurückzuführen. — Wenn auch die an lebenden Objekten durch Phosphate bewirkte Erhöhung der CO_2-Ausscheidung von verschiedenen Seiten auf Stimulation zurückgeführt wird, so kann bei toten Objekten von einer derartigen Stimulation nicht die Rede sein. Eher könnte man mit HARDEN u. YOUNG (Proc. Royal Soc. London. Serie B. **80**. 299; C. **1908**. II. 1279) annehmen, daß in diesem Falle die Phosphorsäure die Rolle eines Koenzyms (Accelerators) spielt. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1910**. 303—18. 1/3. [3/2.*] Petersburg. Botan. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

W. J. V. Osterhout, *Über das Eindringen unorganischer Salze in das lebende Protoplasma.* Die Verss. zeigen, daß Calciumsalze ohne Schädigung der Zelle schnell in das lebende Protoplasma einzudringen vermögen. (Ztschr. f. physik. Ch. **70**. II. ARRHENIUS-Festband. 408—13. Februar 1909. Univ. of California.) RONA.

Leo Loeb, *Über den Einfluß von chemischen und physikalischen Umgebungsänderungen auf die Blutzellen von Limulus und insbesondere auf ihre Granula.* Die Unterss., bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, ergeben bestimmte Beziehungen zwischen der B. von Pseudopodien, der Konsistenz des Protoplasmas und dem Verhalten der Zellgranula bei Limulus einerseits und physikalisch-chemischen Umgebungsbedingungen andererseits. Verschiedene Salze wirken auf das Verhalten des Zellprotoplasmas und insbesondere auf das Verhalten der Zellgranula und die B. von Pseudopodien in bestimmt graduierter Weise ein, so daß Salzreihen entstehen, die Reihen entsprechen, in welche sich die Salze oder ihre Ionen ordnen lassen, falls ihre Wrkg. auf Kolloide vergleichend untersucht wird. Die spezifischen Salzwrkgg. sind demnach auch hier im wesentlichen Ionenwrkgg., und sie lassen sich zu den Einww. auf Kolloide in Beziehung setzen. Diejenigen Ionen, die der Quellung der Gelatine oder der Verflüssigung des Eiweißes entgegenwirken, begünstigen die Pseudopodienwrkg. und dadurch die Auflösung der Granula; umgekehrt erhalten alle diejenigen physikalischen und chemischen Faktoren, die der Pseudopodienbildung entgegenwirken, die Zellgranula. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **131**. 465—508. 16/3. Marinebiolog. Lab. Woods Holl, Mass. Lab. f. exper. Pathol. d. Univ. Pennsylvania, Philadelphia.) RONA.

R. Lépine und **R. Boulud**, *Der virtuelle Blutzucker* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 583; C. **1909**. II. 1932). Wenn man den Gesamtzucker des Blutes unter Berücksichtigung des im Gerinnsel zurückbleibenden virtuellen Blutzuckers nach der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 226; C. **1908**. II. 1932) beschriebenen Methode bestimmt, so erhält man in normalen und pathologischen (Nahrungsmittelhyperglucämie, Glucämie nach Pankreasexstirpation) Fällen Zuckerwerte, die von den gewöhnlichen, ohne vorausgehende Hydrolyse sich ergebenden Zahlen erheblich differieren. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1**. 145—50. 16/2.) GUGGENHEIM.

A. Bogomolez, *Über die Lipoidanaphylaxie.* 1. Mitteilung. Die vorangehende Behandlung von Meerschweinchen mit lipoidem Hühnereigelbextrakt ruft eine gesteigerte Empfindlichkeit derselben gegen die Bestandteile des Hühnereigelbs hervor. Ob bei der Extraktion mit Ä. und A. die Lipoide des Eigelbs dermaßen denaturiert werden, daß deren toxische Eigenschaften im Sinne der Fähigkeit, einen anaphylaktischen Symptomenkomplex hervorzurufen, sich ändern, oder ob man es hier mit einem neuen Beweis für die Nichtidentität der sensibilisierenden und

toxischen Stoffe (Eiweißsubstanzen des Eigelbs?) zu tun hat, müssen weitere, im Gange befindliche Unterss. dartun. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **5**. 121—24. 9/3. [25/1.] Odessa. Inst. f. allgem. Patholog. d. Univ.) PROSKAUER.

W. A. Schmidt, *Einige Versuche über die Geschwindigkeit der Inaktivierung (Denaturierung) der präcipitablen Substanz durch Alkalien.* Die Inaktivierung des Präcipitogens durch NaOH (vgl. auch Biochem. Ztschr. **14**. 346; C. **1909**. I. 1343) geht schon bei gewöhnlicher Temp. schnell von statten; eine $^1/_2$-n. Natronlauge zerstört die Reaktionsfähigkeit des Serums fast momentan, eine $^1/_{40}$-n. NaOH vermindert sie in einer Stunde um ca. 50% und zerstört sie in 7 Stdn.; die $^1/_{100}$-n. Lauge ist bei Zimmertemp. zwar sehr schwach wirksam, bei höherer Temp. vernichtet sie die Wrkg. nach 15 Minuten. Bei 25—30° übten Na_2CO_3 und NH_3 keine nennenswerte Wrkg. auf das Serum aus. Die Inaktivierungsgeschwindigkeit hängt lediglich von der OH-Ionenkonzentration ab, sie ist dieser proportional; bei 70° ist das Carbonat imstande, die Reaktionsfähigkeit des Serums stark zu vermindern. Diese Ergebnisse sind für die Praxis der Präcipitinmethode, namentlich hinsichtlich der Wahl des Alkalis bei der unter Umständen nötigen Behandlung der Eiweißstoffe mit Alkalien, von Interesse. Wegen der Gefahr der Denaturierung des Eiweißes sollte daher von einer Verwendung der starken Alkalien NaOH und KOH bei Ausführung der Präcipitation abgesehen werden; $NaCO_3$ und NH_3 können ohne Bedenken benutzt werden, bei 70° werden aber auch schon 2‰ige Lsgg. des ersteren zu fehlerhaften Resultaten führen. (Biochem. Ztschr. **24**. 45—52. 26/2. 1910. [29/12. 1909.] Cairo. Chem. u. gerichtschem. Abtlg. der Government School of Med.) PROSKAUER.

Thorvald Madsen und **Osv. Streng**, *Einfluß der Temperatur auf den Zerfall der Antikörper (Agglutininen).* Die Ergebnisse der Unters. werden in folgenden Punkten zusammengefaßt. Der Zerfall des *Immuncoliagglutinins* aus Ziege durch Erwärmung läßt sich in der Regel (aber nicht immer) durch die monomolekulare Formel ausdrücken; dasselbe trifft bisweilen für Coliagglutinin aus Kaninchen zu. Der Zerfall des Coliagglutinins aus Kaninchen, sowie des Typhusagglutinins aus Ziege und Kaninchen folgt gewöhnlich nicht dem monomolekularen Typus, indem er am Schluß der Rk. bedeutend langsamer verläuft, als die Formel angibt. Der Zerfall des in normalem Ziegenserum befindlichen Coliagglutinins folgt der monomolekularen Formel. Durch Verdünnung des Agglutinins wird die Rk. verlangsamt. Die Abhängigkeit der Reaktionskonstante von der Temp. läßt sich durch die ARRHENIUSsche Formel ausdrücken: $\frac{K_1}{K_2} = e^{\frac{\mu}{2}\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}}$. Die für μ gefundenen Werte waren: für Ziegencoliagglutinin in 2 Verss. 106500 u. 93400, für Kaninchencoliagglutinin 109600. (Ztschr. f. physik. Ch. **70**. II. ARRHENIUS-Festband. 263 bis 276. Kopenhagen. Stat. Seruminst.) RONA.

J. Forssman, *Über das Bindungsvermögen der Stromata. Erwiderung an R. Muir: Über die Hitzebeständigkeit der Blutkörperchenrezeptoren.* Gegen die bei einer früheren Arbeit (Biochem. Ztschr. **21**. 510; C. **1909**. II. 2019) von MUIR geübte Kritik wendet Vf. ein, daß er mißverstanden worden sei, und setzt deshalb seine Schlußfolgerungen nochmals auseinander. (Biochem. Ztschr. **23**. 146—49. 15/12. [5/11.] 1909. Lund. Patholog. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Walter Frei, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über Piroplasmose der Pferde.* Bei der Piroplasmose der Pferde ist die durch die intraglobulären Para-

siten erzeugte Hämolyse verantwortlich für die physikalisch-chemischen *Blutveränderungen* und in gewissem Grade auch für die des Serums. Blutkörperchenvolumen, Viscosität und D. des Blutes nehmen ab, ebenso beim Serum Viscosität, Leitfähigkeit, osmotischer Druck und Oberflächenspannung. Die physikalisch-chemischen *Veränderungen des Harns* sind nicht so typisch wie diejenigen von Blut und Serum. (Ztschr. f. Infektionskrankh., parasitäre Krankh. u. Hyg. der Haustiere **7**. 105—30. 12/1. 1910. [12/2. 1909.] Pretoria. Transvaalsches bakt. Inst.)
PROSKAUER.

Ivar Bang, *Copragift und Hämolyse.* III. Mitteilung. (II. Mitteilung vgl. Biochem. Ztschr. **18**. 441; C. **1909**. II. 838.) Die vorliegende Mitteilung behandelt die Rolle der Aktivatoren bei der Cobrahämolyse; die Unters. zerfällt in zwei Teile: 1. über die Hämolyse des Rohrzuckerblutes durch Cobragift und (Agfa-) „Lecithin", 2. über die Verhältnisse bei Ggw. von Salzen und SS. — Lecithin stellt nach den vorliegenden Verss. auch bei der Hämolyse des Rohrzuckblutes einen Aktivator vor. Die Aktivierung steht in bestimmter Proportion zur Empfindlichkeit des Rohrzuckerblutes gegenüber Cobragift allein, und es werden bei Ggw. von Lecithin durchschnittlich 9—10 mal größere Wrkgg., als durch Gift allein erzielt. Nach Behandlung mit Chromat findet eine Aktivierungswrkg. des Lecithins nur bei solchen Blutsorten statt, die auch gegen das Gift allein empfindlich geworden sind. Die Empfindlichkeit gegenüber Cobragift + Lecithin verschwindet auch beim Stehenlassen des Rohrzuckerblutes, bezw. sie wird stark vermindert. Wenn man die Tatsachen zusammenstellt, daß das fixierte Gift von Lecithin aktiviert wird, das aufgenommene Lecithin allein nur wenig aktivierend wirkt, wogegen es mit einer geringen Menge Lecithin in Lsg. zusammen starke Aktivierungswrkg. zeigt, so kann man wohl folgern, daß die Aufgabe des in Lsg. gebliebenen Lecithins darin besteht, daß es das gelöste Gift auf die Blutkörperchen überführen soll. Dahingehende Verss. zeigten, daß das Cobragift keine verminderte Resistenz, bezw. vermehrte Permeabilität der Blutkörperchen herbeiführt, obwohl es aufgenommen wird. Der Methylalkohol, der zur Darst. der Lecithinlsg. gewöhnlich benutzt wird, ist nicht indifferent, sondern bewirkt eine verminderte Resistenz gegen Verdünnung; er ist leicht permeabel u. kann, weil in W. l., einen osmotischen Druck ausüben. Daher müssen die mit ihm beladenen Blutkörperchen einen größeren Druck zeigen. Aus weiteren Verss. geht noch hervor, daß eine Beladung mit Gift u. Aktivator stattfinden kann, ohne daß dies notwendig zur Hämolyse zu führen braucht.

Das NaCl-Blut erwies sich meist ebenso empfindlich, wie das Rohrzuckerblut. Man kann durch eine Verdopplung der Lecithinmenge die Salzhemmung ganz eliminieren; es scheint also, als ob das Gift sich zwischen Salz und Lecithin verteilt. $CaCl_2$ vermag die Lecithinaufnahme nicht zu verhindern, vielmehr zu befördern. Nach allen Verss. kann kein Zweifel darüber existieren, daß Cobragift bei Ggw. von Salz und Lecithin auch dann aufgenommen wird, wenn keine Hämolyse eintritt. Diese Tatsache steht also im Widerspruch zu den Verhältnissen beim Gift allein ohne Aktivator. — Die Behandlung des NaCl-Blutes mit Lecithin ohne Methylalkohol führt eine verminderte Resistenz gegen Verdünnung herbei; in dieser Beziehung besteht also ein bestimmter Unterschied zwischen NaCl- u. Rohrzuckerblut, indem letzteres gar nicht vom Lecithin allein verändert wird.

Die Lipoidmembran wird durch das Cobragift u. Lecithin für Salze permeabel; es tragen also zur Hämolyse des NaCl-Blutes sowohl Gift wie Aktivator bei, und dieselbe stellt die Summation der beiden Einzelwrkgg. dar. Dazu kommt noch die spezifische Wrkg. des Aktivators in bezug auf die Überführung des Cobragiftes auf dem zweiten Rezeptor, wo die Cobrawrkg. stattfindet. Welcher der beiden Faktoren, Gift oder Lecithin, in bezug auf die Hämolyse die Hauptrolle spielt, ist schwer zu

beurteilen. (Biochem. Ztschr. **23**. 463—98. 3/2. 1910. [8/12. 1909.] Lund. Med.-Chem. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

J. **Wolff**, *Wirkung der zweibasischen Alkaliphosphate auf die Tyrosinase.* Die *Oxydation des Tyrosins durch die Tyrosinase* von Russula delica wird durch die Ggw. geringer Mengen von Dinatriumphosphat bedeutend begünstigt. Ohne Phosphate bildeten sich nach 24 Stdn. 27,5 mg Melanin von grauschwarzer Färbung, bei Ggw. von 0,56% Phosphat 46,2 mg von tiefschwarzer Farbe. Am Anfang scheint die Rk. der phosphathaltigen Lsgg. etwas verlangsamt. Ggw. von Glycerin beschleunigt das Auftreten der Rk. und verhindert die anfängliche Verzögerung bei Anwesenheit von Na_2HPO_4. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 477—79. [21/2.*].) GUGGENHEIM.

Jacques Loeb, *Das Wesen der Entwicklungserregung des tierischen Eies.* Der wichtigste Schritt bei der Entwicklungserregung ist die B. einer Befruchtungsmembran, deren Wesen in einer oberflächlichen oder vielleicht milden Cytolyse besteht. Jeder hämolytisch oder cytolytisch wirksame Stoff (so z. B. gewisse Glucoside, Seifen, fettlösende Stoffe) ist imstande, Membranbildung und damit Entw. des Eies zu veranlassen. Am geeignetsten sind in dieser Richtung einbasische Fettsäuren gefunden worden, deren Wirksamkeit mit der Zahl der C-Atome im Molekül zunimmt, und die entsprechend der verschiedenen Geschwindigkeit, mit der sie in das Ei diffundieren, verschieden stark wirken. Maßgebend hierbei sind nur die undissoziierten Säuremoleküle. Um die durch die Membranbildung entwickelte Tendenz zur Cytolyse zu unterdrücken, verfährt man am besten so, daß man die unbefruchteten Eier (z. B. vom Seeigel) erst durch Fettsäurebehandlung zur Membranbildung veranlaßt, dann 40—60 Minuten später in Seewasser bringt, aus dem die Luft durch einen H-Strom ausgetrieben ist, oder dem man etwa 2 ccm $^1/_{20}$%ig. KCy pro 50 ccm Seewasser zugesetzt hat, und daß man sie nach 2—3 Stunden (bei 15°) aus dieser Lsg. in normales Seewasser zurückbringt. In diesem Falle tritt fast bei allen Eiern eine völlig normale Furchung und Entw. ein. — Die Stoffe, die Cytolyse und Membranbildung bewirken, bringen auch das Chorion zum Quellen und zur Auflösung. Möglicherweise enthält das Ei (besonders an seiner Oberfläche) eine mit der seines Chorions identische oder verwandte Substanz, in deren Quellung oder Lsg. die Entwicklungserregung besteht. (Ztschr. f. physik. Ch. **70**. II. ARRHENIUS-Festband. 220—29. Berkeley, Cal. Univ. of California.) RONA.

E. **Voit** und J. **Zisterer**, *Bedingt die verschiedene Zusammensetzung der Eiweißkörper auch einen Unterschied in ihrem Nährwert?* 2. Mitteilung. *Die physiologische Wertigkeit des Caseins und seiner Spaltungsprodukte* (vgl. ZISTERER S. 367). Die Verss. zeigen, daß das ungespaltene Casein besser (vom Hund) verwertet wird, wie dessen Spaltungsprodukte. Demnach wird die physiologische Wertigkeit der Eiweißkörper wahrscheinlich durch weitergehende Spaltung ungünstig beeinflußt, und zwar je nach der Natur der Eiweißkörper in verschiedenem Grade. Es ergibt sich daraus, daß im allgemeinen die Eiweißkörper im Verdauungstraktus keine völlige Aufspaltung erfahren, sondern, daß bestimmte Kerne ungeändert zur Resorption gelangen. Der Sparwert N-haltiger Substanzen ist ein Erkennungsmittel zur Entscheidung, ob dieselben zur Eiweißsynthese tauglich sind oder nicht. (Ztschr. f. Biologie **53**. 457—98. 5/3. München. Physiolog. Inst. der tierärztl. Hochschule.) RONA.

Hans Reuss, *Die Wirkung der Kohlensäure auf die Atmung der niederen Wirbeltiere, insbesondere der Fische. 1. Abhandlung. Ergebnisse der Versuche an*

der Regenbogenforelle. Die Ergebnisse der Arbeit sind in folgenden Punkten zusammengefaßt. Die Kohlensäure ist wie bei den höheren Wirbeltieren in größeren Konzentrationen auch für die Fische ein Gift. Das Bild der CO_2-Einw. ist bei allen Wirbeltieren gleich: es tritt als erstes Symptom eine Erhöhung der Atemgröße ein; die Atmung nimmt dyspnoischen Charakter an. Diese CO_2-Einw. läßt sich auch am narkotisierten Fisch dartun. — Unter Einw. erhöhter O-Zufuhr läßt sich auch beim Fisch Apnoe erzielen. Bei allen Wirbeltieren wird die Atmung in gleicher Weise durch das Atemzentrum reguliert, und zwar nicht auf reflektorischem Wege durch periphere, sondern durch chemische Reize mittels der durch das Blut zugeführten Stoffe. (Ztschr. f. Biologie **53**. 555—87. 18/3. München. Physiolog. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) RONA.

Hans Reuss, *Die Wirkung der Kohlensäure auf Fische.* Als Nachtrag zu dem vorstehenden Referat wäre noch hinzuzufügen, daß die untersuchten Fischarten (Regenbogenforelle, Bachforelle, Karpfen, Schleie) gegenüber der Wirkung der CO_2 sehr verschieden empfindlich sind, insofern die einzelnen Vergiftungssymptome bei wesentlich verschiedenen CO_2-Konzentrationen eintreten. (Sep. aus d. Berichten der K. bayer. biolog. Versuchsstation in München **2**. 89—141. März. München. Physiolog. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) RONA.

August Krogh, *Über den Sauerstoffverbrauch des Blutes.* Bei Körpertemp. erfolgen im arteriellen Blut des Kaninchens Umsetzungen, welche den Verbrauch von 10—50 ccm O pro kg und Stunde bedingen. Diese Prozesse sind jedoch nicht genügend intensiv, um die *Beststt. der CO_2- und O_2-Tensionen mittels Gastonometer* (Skand. Arch. f. Physiol. **20**. 259; C. **1908**. I. 1085) wesentlich zu beeinflussen. (Skand. Arch. f. Physiol. **23**. 193—99. 9/3. 1910. [15/11. 1909.] Kopenhagen. Physiol. Lab. d. Univ.) GUGGENHEIM.

August Krogh, *Über die Vereinigung von Hämoglobin mit Mischungen von Sauerstoff und Kohlenstoff.* Das Hämoglobin verschiedener Tiere besitzt nicht immer dieselbe relative Verwandtschaft zu O_2 und CO. Daher kann die O_2-Tension des arteriellen Blutes eines Tieres nicht aus der prozentuellen CO-Sättigung abgeleitet werden, bis mit dem Blut desselben Tieres Experimente in vitro gemacht sind. — Die nach der Formel $\frac{p\,CO}{p\,O_2} = K\frac{a}{100-a}$ (a = prozentuelle CO-Sättigung des Hämoglobins) berechneten Werte der prozentuellen CO-Sättigung stimmen mit den tatsächlich gefundenen sehr schlecht überein. (Skand. Arch. f. Physiol. **23**. 217—23. 9/3. 1910. [15/11. 1909.] Kopenhagen. Physiol. Lab. d. Univ.) GUGGENHEIM.

August Krogh, *Einige Versuche über das Eindringen von Sauerstoff und Kohlenoxyd in Wasser.* Die von BOHR bestimmten Diffusionskoeffizienten von O in W. sind von ihm (Skand. Arch. f. Physiol. **22**. 221; C. **1909**. II. 724) zur Bestätigung seiner Gassekretionstheorie verwendet worden. Eine Neubestimmung des *Invasionskoeffizienten von O in W.* von 37° (vgl. Original) ergab einen Minimalwert von 0,0776 ± 0,0024. Dieser Wert läßt sich sehr wohl in Einklang bringen mit der Hypothese, daß der Gasaustausch in den Lungen durch Diffusion bewirkt wird. (Skand. Arch. f. Physiol. **23**. 224—35. 9/3. 1910. [15/11. 1909.] Kopenhagen. Physiol. Lab. d. Univ.) GUGGENHEIM.

August Krogh und **Marie Krogh**, *Über die Diffusionsgeschwindigkeit von Kohlenoxyd in die Lungen des Menschen.* Die wesentlichen Ergebnisse dieser Unters. finden sich in einer früheren Mitteilung (Zentralblatt f. Physiol. **23**. 351;

C. **1909**. II. 1142). Die experimentellen und theoretischen Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Skand. Arch. f. Physiol. **23**. 236—47. 9/3. 1910. [18/11. 1909.] Kopenhagen. Physiol. Lab. d. Univ.) GUGGENHEIM.

August Krogh, *Über den Mechanismus des Gasaustausches in den Lungen.* Es werden sämtliche Einwände gegen die *Diffusionstheorie der Lungenatmung*, teilweise mit Bezugnahme auf vorstehende Referate, kritisch besprochen und in nachstehenden Sätzen widerlegt. Die O_2-Spannung im arteriellen Blut ist immer niedriger als in der Alveolarluft. Der Unterschied ist je nach den Umständen verschieden. Die CO_2-Tension im arteriellen Blut ist immer gleich derjenigen der Alveolarluft. Die Struktur des alveolären Epitheliums ist einer Gasdiffusion sehr günstig; die Zellen des Capillarepithels sind für Arbeit nicht geeignet. Die Diffusionskonstanten der Lungen u. die mittleren Spannungsdifferenzen zwischen Blut und Alveolarluft genügen in allen Fällen, um die Diffusion der nötigen Mengen O u. CO_2 zu bewirken. Der Stoffumsatz in der Lunge selbst bewirkt zwar eine Zunahme der mittleren O_2-Tensionsdifferenz zwischen Blut- u. Alveolarluft, aber diese Wrkg. ist im Vergleich zu der hierdurch bewirkten Erleichterung der Zirkulation von geringem oder gar keinem Einfluß. Eine Anzahl von Eigentümlichkeiten des Gaswechsels, welche durch eine spezifische Tätigkeit der Alveolarzellen erklärt wurden, erweisen sich als notwendige Folgen der Diffusionstheorie. Es liegt demnach kein Grund vor zur Annahme der von BOHR (Skand. Arch. f. Physiol. **22**. 221; C. **1909**. II. 724) vertretenen *Sekretionstheorie der Atmung.* (Skand. Arch. f. Physiol. **23**. 248—78. 9/3. 1910. [5/12. 1909.] Kopenhagen. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Torsten Thunberg, *Studien über die Beeinflussung des Gasaustausches des überlebenden Froschmuskels durch verschiedene Stoffe.* Die Erniedrigung des Gasaustausches des überlebenden Muskels durch die Erdalkalisalze (vgl. Skand. Arch. f. Physiol. **62**. 425; C. **1909**. II. 1759) kann einerseits durch Phosphatverarmung, andererseits durch Entstehen einer sauren Rk. erklärt werden.

Zur Entscheidung dieser Frage prüft Vf. die *Wirkung von HCl und NaOH, von $Ca(OH)_2$ und $Mg(OH)_2$ auf die Muskelatmung.* HCl u. NaOH erniedrigen den Gasaustausch. HCl ist bedeutend schädlicher als die äquivalente Menge NaOH. Da $Ca(OH)_2$ in äquivalenter Menge schädlicher ist als NaOH, so deutet dies auf eine neben der OH-Ionenhemmung bestehende, für das Ca spezifische Schädigung des Atemprozesses. Die $Mg(OH)_2$-Verss. zeigen, daß bei einem unbedeutenden Hydroxylionengehalt ($< 7 \times 10^{-4}$) die O-Aufnahme doch bis zu $^1/_3$ des Normalwertes zurückgedrängt wird. Anhangsweise erwähnt Vf. einen Vorlesungsvers. zur Demonstration der Fähigkeit der *Zellsubstanz, die Konzentration der OH- und H-Ionen zu regulieren.* (Skand. Arch. f. Physiol. **23**. 154—61. 9/3. 1910. [27/9. 1909.] Lund. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

H. Bierry, *Untersuchungen über die Verdauung von Inulin.* Die *Verdauung des Inulins* (von Helianthus tuberosus) erfolgt in verschiedener Weise bei den höheren Tieren (Hund, Rind, Schwein, Ente) u. bei den Mollusken (Helix pomatia). Bei den ersteren erfolgt die Spaltung des Inulins im Magen durch die Salzsäure, während macerierter Pankreas- und Darmbrei, sowie frischer Pankreassaft keine Hydrolyse bewirken. Bei Helix läßt sich im Pankreassaft ein Ferment nachweisen, welches Inulin bis zur Lävulose hydrolysiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 116—18. [10/1.*].) GUGGENHEIM.

Östen Holsti, *Zur Kenntnis des Phosphorumsatzes beim Menschen.* Aus den an Hunden ausgeführten Verss. geht hervor, daß der Körper imstande ist, seinen

Bedarf an *Phosphor* zum großen Teil durch Phosphat-P zu decken. Der tägliche Bedarf an *Calcium* beträgt durchschnittlich 0,6 g pro Tag, der *Magnesium*umsatz 0,4—0,5 g. Die P-Ausscheidung verteilt sich meist gleichmäßig auf Kot und Harn, und die Differenzen, die bei Zufuhr von Phosphaten auftreten, bieten keine charakteristischen u. bestimmten Unterschiede. Dagegen zeigt sich in bezug auf das Ca eine deutliche Wrkg. des genossenen Phosphats. Bei der Phosphatzugabe wird 7—8% vom gesamten Ca im Harn ausgeschieden, während ohne das Phosphat die Ca-Menge im Harn 20—28% der gesamten Ca-Ausfuhr darstellt. In derselben Richtung, obgleich viel schwächer, scheint die Aufnahme von Phosphaten auch auf die Verteilung des ausgeschiedenen Mg auf Harn und Kot einzuwirken. (Skand. Arch. f. Physiol. **23.** 143—53. 9/3. 1910. [5/9. 1909.] Helsingfors. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Dodo Rancken, *Über die Einwirkung der Massage auf den Eiweißumsatz im Organismus.* Soweit sich der *Eiweißumsatz* des Organismus nach der N-Ausscheidung im Harn beurteilen läßt, ergibt sich als Resultat der Unterss., daß die Wrkg. der Massage allzu gering ist, um in dieser Hinsicht irgendwelche Bedeutung für den Organismus zu haben. (Skand. Arch. f. Physiol. **23.** 279—94. 9/3. 1910. [30/10. 1909.] Helsingfors. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Vittorio Nazari, *Über die Wirkung der Moste, geprüft an Fröschen.* Während sich bei der Prüfung der Weine an Fröschen eine minimale, eben noch narkotisierende Dose feststellen ließ (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17.** II. 166; Arch. d. Farmacol. sperim. **7.** 427; C. **1908.** II. 1277; **1909.** I. 98), ergab das Studium verschiedener auf verschiedene Weise hergestellter Mostsorten von verschiedenem Alkoholgehalt keine ebenso eindeutigen und regelmäßigen Resultate. Im allgemeinen erfolgten nach Injektion von 1 ccm Most Narkosen von ziemlicher Dauer. Wenn der Most durch einfaches Auspressen in einer Porzellanschale erhalten wird, sind die Wrkgg. intensiver als bei der Darst. nach den üblichen enologischen Vorschriften. Der bei konstanter Temp. (28°) vergorene Traubensaft zeigt eine größere, vom 1. bis zum 8. Tag steigende Giftigkeit. Der Most der roten Trauben hat eine heftigere Wrkg. als der der weißen. (Arch. d. Farmacol. sperim. **9.** 58—76. 15/1. Rom. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Juho Hämäläinen, *Zur Spaltbarkeit der Borneol- und Camphoglucuronsäuren durch Enzyme.* Verunreinigtes Chlf. hatte bei den Verss. zur *Spaltung der Borneolglucuronsäuren mittels Hefenextrakt* (S. 44) das Auftreten von Borneol bewirkt und eine irrtümliche Auffassung derselben als α-Glucoside veranlaßt. Bei Wiederholung der Verss. konnte nach 3-wöchentlicher Digestion kein Borneol nachgewiesen werden. Hingegen verursachte *Emulsin* nach 20-tägiger Einw. das Auftreten geringer Menge von Borneol. Die Borneolglucuronsäuren scheinen demnach den von Emulsin sehr schwer spaltbaren β-Glucosiden anzugehören. In derselben Weise läßt sich durch Emulsin eine geringe *Spaltung der Camphoglucuronsäuren* (SCHMIEDEBERG, MAYER, Ztschr. f. physiol. Ch. **3.** 430) bewirken. Diese scheinen demnach auch den β-Glucosiden anzugehören. (Skand. Arch. f. Physiol. **23.** 297—301. 9/3. [22/1.] Helsingfors. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

M. Müller, *Über die Behinderung der Fäulnis in Organen durch Kochsalz und die Einwirkung von Kochsalz auf die Vitalität pathogener Bakterien in tierischen*

Geweben. Zugleich ein Beitrag zur zweckmäßigen Behandlung von Organproben für die Vornahme der bakteriologischen Nachprüfung bei Rauschbrand, Rotz, Rotlauf und Tuberkulose. Der Ablauf des Fäulnisprozesses in tierischen Organen kann durch Behandlung derselben mit NaCl im Überschuß behindert werden. Die Vitalität einer Reihe pathogener Bakterien wird durch die Einw. von NaCl in Substanz oder konz. Lsgg. erst dann geschädigt und zerstört, wenn die Einw. des Salzes längere Zeit hindurch erfolgt. Die Salzfestigkeit der Rotlauf- u. Tuberkelbacillen gestattet es, rotlauf- u. tuberkuloseverdächtiges Material, das zur bakteriologischen Prüfung bestimmt ist, zwecks Behinderung der Fäulnis ausgiebig mit NaCl zu behandeln. Insbesondere empfiehlt sich der Zusatz von 15—25% NaCl zu *Milchproben*, die auf die Ggw. von Tuberkelbacillen geprüft werden sollen, da in verunreinigten Milchproben durch die Behinderung des Wachstums sepsiserregender Bakterien der tierexperimentelle Nachweis der Tuberkelbacillen an Sicherheit gewinnt. (Ztschr. f. Infektionskrankh., parasitäre Krankh. u. Hyg. d. Haustiere **7**. 30—53. 12/1. Straßburg. Inst. f. Hyg. u. Bakteriol.) PROSKAUER.

Kruse, *Beziehungen zwischen Plasmolyse, Verdaulichkeit, Löslichkeit und Färbbarkeit von Bakterien.* Zurückgreifend auf die Unterss. von KANTOROWICZ (Münch. med. Wchschr. **56**. Nr. 18; C. **1909**. I. 2005) über die Verdaulichkeit der Bakterien durch Trypsin und ähnliche Enzyme macht Vf. darauf aufmerksam, daß zu den unverdaulichen Bakterienarten die Gram-festen gehören, zu den verdaulichen aber die Gram-negativen. Zur Prüfung benutzt man am besten auf 80—100° erhitzte Aufschwemmungen frischer Bakterien oder auch mit Chlf. abgetötete. In den nicht erhitzten Milzbrandbacillen sind sogen. *Selbstverdauungsenzyme* vorhanden. Wählt man zur Abtötung Erhitzung auf 60—70°, so ist von einer Regel im obigen Sinne nichts zu spüren, die Verdaulichkeit der Gram-negativen Bakterien ist dann vielmehr geringer; sie fehlt sogar bei vielen Arten völlig, wie bei den Gram-positiven. Auch gegenüber anderen Lösungsmitteln, wie Alkalien, sind die Gram-festen Bakterien viel widerstandsfähiger. Das Verhalten zu Antiformin, Galle, bakericidem Serum scheint sich dagegen dieser Gesetzmäßigkeit nicht zu fügen. Eine Beziehung zwischen Gram-Färbbarkeit u. Plasmolyse ist schon von BRUDNY festgestellt worden. Wahrscheinlich hängt diese Erscheinung mit einer großen Dichtigkeit des Bakterienplasmas zusammen. (Münch. med. Wchschr. **57**. 685. 29/3. Königsberg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Luigi Panichi, *Über den Gesamtstickstoff der Pneumococcuskultur von Fränkel.* Vf. verfolgt während der ersten 24—48 Stdn. die N-Assimilation in Pneumococcuskulturen und findet einen Zusammenhang des Gesamt-N mit der Virulenz verschiedener pathogener Stämme. (Arch. d. Farmacol. sperim. **9**. 49—57. 15/1. Genua. Med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Richard Lüders, *Unsere heutige Desinfektion und ihre Mittel.* Eingehende Besprechung der bekannteren und wichtigeren Desinfektionsmittel nach Anwendungsart und Wrkg. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **16**. 62—69. 28/2. 83—95. 15/3. [24/2.] Hamburg.) RÜHLE.

R. R. Renshaw und **F. C. Ware**, *Studien über die Einwirkung der Hitze auf Milch.* Vff. zeigen, daß die Verminderung des Milchzuckers beim Pasteurisieren der *Milch* auf Bakterienwirkung beruht. Alkalisalze haben bei 85° keinen

Einfluß auf den Milchzucker, dagegen verschwindet auf Zusatz von Formaldehyd in einer Konzentration von 1 : 2500 oder 1 : 20000 der Verlust an Milchzucker bei 60° und bei 80° fast ganz. Die optische und die gravimetrische Methode zur Best. des Milchzuckers in pasteurisierter Milch ergab bei sorgfältigem Arbeiten das gleiche Resultat (vgl. RICHMOND, The Analyst **17**. 222; C. **93**. I. 101; RICHMOND, BOSELEY, ibid. **18**. 141; C. **93**. II. 158). In der pasteurisierten Milch fand sich ein Nd. von $Ca_3(PO_4)_2$. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 391—96. März. Middletown, Conn. Wesleyan Univ.) PINNER.

H. Astruc und **J. Mahoux**, *Analysen der Weine des Gard und der Camargue der Jahrgänge 1907 und 1908.* Eine ausführliche Beschreibung und Analyse von 126 Rot-, Schiller- u. Weißweinen des genannten Weinbaugebietes. (Ann. des Falsifications **2**. 443—60. Okt. 1909.) DÜSTERBEHN.

G. Halphen, *Die Regel: Säure-Alkohol und die Weine des Gard.* ASTRUC u. MAHOUX (s. vorst. Ref.) fanden bei der Anwendung der HALPHENschen Säure-Alkoholregel auf die von ihnen analysierten Weine des Gard, daß 38% der Weine von 1907 u. 15% derjenigen von 1908 in den Verdacht kamen, gewässert zu sein, und fordern daher Zugeständnisse für diese Weine. Wird diesen Werten die besondere Kurve für Aramonweine zugrunde gelegt, so sinken die Ausnahmen auf 11,8 und 0%. Vf. legt dar, daß seine Regel nur auf gesunde, normale Weine angewandt werden könne, und daß die gesunden Weine des Gard bei entsprechender Berücksichtigung ihrer Eigenschaften seiner Regel in der Tat folgen. (Ann. des Falsifications **2**. 542—43. Dez. 1909.) DÜSTERBEHN.

G. Blanc, *Über die Analyse der Nahrungsmittelkonserven und Wurstwaren hinsichtlich der Unterdrückung von Betrügereien.* Vf. legt dar, daß bei den Fleisch- u. Wurstwaren eine rein chemische oder histologische Unters. nichts ausrichten könne. Eine befriedigende Lsg. dieser Frage ist nur durch eigenartige biochemische Rkk., bezw. durch bakteriologische Unterss. zu erreichen. Vf. wird demnächst eine Methode zum Nachweis von Pferdefleisch in Wurstwaren bekannt geben. (Ann. des Falsifications **2**. 527—28. Dez. 1909.) DÜSTERBEHN.

Julius Tóth, *Über die im Tabakrauche enthaltenen Cyanverbindungen.* Es wurden im Rauche von Zigarren durchschnittlich 0,09% auf C_2N_2 berechnete Cyanverbb. nachgewiesen. Es ist noch nicht gelungen, sie zu trennen, jedoch ist freie HCN nicht vorhanden (vgl. Vf., S. 755). (Chem.-Ztg. **34**. 298—99. 22/3.) RÜHLE.

Pharmazeutische Chemie.

S. Rabow, *Übersicht der im Laufe des Jahres 1909 bekannt gewordenen therapeutischen Neuheiten, einschließlich der Spezialitäten und Geheimmittel.* Vf. konstatiert zunächst eine Abnahme in der Herst. neuer Heilprodd. und bringt sodann nach einigen Bemerkungen über die Beschlüsse des 1. polnischen Internistenkongresses, über die viel zu wünschen übrig lassende Nomenklatur und das Kurpfuschertum wie im vorigen Jahre (Chem.-Ztg. **33**. 393; C. **1909**. I. 2008) eine nach der angeblichen Wrkg. angeordnete Übersicht der neuen Mittel und eine Beschreibung derselben in alphabetischer Reihenfolge. Wiedergegeben werden hier nur die im C. noch nicht a. a. O. erwähnten Mittel. — *Chocoricin* ist ein Abführmittel aus Ricinusöl u. Schokolade. — *Coclucol* ist ein Keuchhustenmittel, welches aus $NaHCO_3$, Na_2SO_4, NaCl, Zucker, Sennesblättern, Süßholz, Fenchel, Anis und

Eibischwurzel besteht. — *Kankroidin* (*Antimeristem*) ist ein Krebsmittel, welches nach O. SCHMIDT aus der Verarbeitung von abgetöteten Reinkulturen eines wahrscheinlich der Klasse der Myccotoen angehörigen Parasiten mit den Sporen eines Pilzes, des Mucor racemosus, bereitet wird. — *Neraltein* ist ein dem Phenacetin nahestehendes Antipyreticum, Antirheumaticum und Analgeticum. — *Neurosedat*, ein neues Nervinum, enthält Brom, Kodein, Hyoscin, Baldrian und Enzian. — *Ovaraden* nennt sich ein organotherapeutisches Präparat aus der Ovarialsubstanz in Pulverform, von dem 1 Tl. 2 Tln. frischer Ovarien entspricht. — *Phthysoremid* ist ein Gemisch von Neutuberkulin-Koch mit einem indifferenten Öl u. zum innerlichen Gebrauch bestimmt. — *Potentol* soll unter anderem Yohimbin, Cola, Chinin, Eisen, Enzian u. Lecithin enthalten. — *Sanonervin* ist ein Nährmittel in schwarz- u. rotgefärbten Dragées. Die schwarzen Dragées enthalten im wesentlichen NaCl, phosphorsaure und schwefelsaure Alkalien u. Leguminosenstärke, die roten Eiweißstoffe und Getreidestärke. — *Wa-ka-na* ist japanischer Camphergeist, angeblich ein „Destillat von 4 reinen Campherarten in Verb. mit anderen kosmetisch wirkenden Pflanzenstoffen". (Chem.-Ztg. **34**. 201—3. 26/2. 209—11. 1/3. Lausanne.) DÜSTERB.

Kunze, *Mitteilungen über die Untersuchung von Drogen und galenischen Präparaten.* Die Wertbest. der zur Verarbeitung auf Tinktur, Extrakt etc. bestimmten Drogen erfolgte, wenn vom DAB. besondere Prüfungen nicht vorgeschrieben waren, durch Ermittlung des Extraktgehalts. Ein Extraktgehalt von weniger als 15% bei Herba thymi und von weniger als 20% bei Rhizoma hydrastis ist ungenügend. — Die nach verschiedenen Methoden ausgeführte Best. des Alkaloidgehaltes einer Chinarinde ergab Schwankungen von 7,89—11,05%, bezogen auf lufttrockene Droge. Es ist also die gleichzeitige Angabe der benutzten Bestimmungsmethode erforderlich. — Bei der Unters. eines Mutterkorns stellte sich heraus, daß der Cornutingehalt bei der Aufbewahrung der Droge stark zurückgeht. — Von einer Reihe von Fluidextrakten, einigen Tinkturen und Arzneiweinen teilt Vf. die D., den Trockenrückstand und den Aschegehalt mit. — Für die quantitative Best. des Fe und Mn in den Eisenmanganfll. leistet die in der qualitativen Analyse gebräuchliche Acetatmethode gute Dienste. (Pharmaz. Ztg. **55**. 157—58. 23/2. Leipzig. Hirschapotheke.) DÜSTERBEHN.

Pierre Morel, *Sarsaparille, Notiz über einige Verfälschungen und Verwechslungen.* Vf. gibt eine makroskopische und mkr. Beschreibung einer Philodendronwurzel, der falschen spanischen Sarsaparille und der Wurzel von Smilax aspera L. (Ann. des Falsifications **2**. 468—73. Okt. 1909. Lab. von PERROT.) DÜSTERBEHN.

Ferruccio Bimbi, *Über eine Verfälschung der Formalintabletten.* Bei der Unters. von Formalintabletten fand Vf. Tabletten, die 50% Maisstärke enthielten. (Boll. Chim. Farm. **48**. 896—98. Dezember [September] 1909. Perugia. Städt. chem. Lab.) HEIDUSCHKA.

Schaumann, *Oleum Sinapis pingue e Sem. Sinapis Holland. nigr. parat.* Vf. hat Verss. über die Verwendbarkeit des *fetten Senföles* angestellt und kommt zu dem Ergebnis, daß es sich sehr zur Aufnahme in das deutsche Arzneibuch eignet, weil es sich gut für viele pharmazeutische Präparate, wie Fettmischungen, denen W. zugesetzt wird, Olea infusa, Sapo medicatus, Seifenspiritus, Diachylonsalbe etc., verwenden läßt. Auch ein gutes Speiseöl ließ sich daraus gewinnen. Der bei der Bereitung des Speiseöles verbleibende Rückstand ergab ein vorzügliches, säurefreies Schmieröl. Auch Faktis für Gummifabriken wurden aus dem Senföl hergestellt. Die Unterss. der 3 Öle ergaben folgende Resultate: I. Fettes, rohes Senföl, II. Speiseöl, III. Schmieröl. D. I. 0,9156; II. 0,9154; III. 0,9161. Refraktometer-

zahl 63; 63; 62 bei 35°. VZ. 175,94; 181,02; 178,5. SZ. 6,96; 6,96; 6,67. Ätherzahl 168,98; 175,06; 171,83. Jodzahl 116,8; 125,5; 121,13. (Pharmaz. Ztg. **55**. 160. 23/2. Recklinghausen Süd.) HEIDUSCHKA.

Agrikulturchemie.

P. Krische, *Die Bedeutung der deutschen Kaliumsalze für die industrielle und landwirtschaftliche Verwertung des Kalis.* Vf. behandelt die Entropie und die Aufspeicherungen des Kalis in der Natur, die Ausnutung der kleinen Kalispeicher (Holzasche, Naturdünger, Melasse, tierische Ausleerungen und Abfälle), die Verwertung des Kalis der kaliführenden Urgesteine und der Ozeane und schließlich die ein Naturmonopol bildenden deutschen Kaliumsalzlager und ihre wirtschaftliche Bedeutung. (Chem. Ind. **33**. 157—70. 15/3. Staßfurt-Leopoldshall.) MACH.

Bronislaw Niklewski, *Über die Bedingungen der Nitrifikation im Stallmist.* Die *Nitritbakterien* kommen ursprünglich im Kot u. Harn nicht vor, am Stroh sind sie in geringer Menge vorhanden, dagegen zahlreich im Erd- u. Torfeinstreu. Immer werden wohl aber alte, oder an der Sohle der Düngerstätte befindliche Düngerpartikelchen als Infektionsmaterial dienen. Die Nitritbakterien können im Hofdünger sehr günstige Entwicklungsbedingungen finden, insofern als der Luftzutritt nicht allzu erschwert und der Dünger nicht zu stark mit Jauche getränkt ist. Der untersuchte, auf der Düngerstätte lagernde Mist enthielt schon in den ersten Tagen Nitritbakterien, deren Zahl nach 4 Wochen auf einige Zehntausende pro 1 g Substanz stieg, mit dem Alter nahm ihre Zahl bis zum Verschwinden ab; es scheint, daß sich mit ihnen zugleich die Nitratbakterien vermehren. — Der Tiefstalldünger dagegen enthält nur wenige oder keine Nitritbakterien. Diese finden hier keine günstigen Bedingungen zu ihrer Entw., es wirkt nicht allein erschwerter Luftzutritt, sondern auch der verhältnismäßig hohe Jauchegehalt hemmend auf sie ein. Sie können sich in der Jauche sowohl wie im frischen Harn, selbst bei starker Verdünnung, nicht entwickeln, wahrscheinlich infolge spezifisch wirkender, biologisch resistenter, organischer Stoffe. Dagegen enthalten die festen Bestandteile des Düngers keine derartigen Stoffe, welche die Nitritbakterien in ihrer Entw. wesentlich hemmen könnten. Die Entw. der Nitriterzeuger findet selbst in einem an organischen Substanzen reichen Medium auf Kosten der Oxydation des NH_3 statt. Auf diese Weise können sie gemeinsam mit Denitrifikationsorganismen N-Verluste herbeiführen, ohne daß sich sonst durch B. von N_2O_3 oder N_2O_5 die Ggw. von Nitritbakterien kundgibt. Aus der Ggw. dieser Prodd. darf also nicht auf die Abwesenheit der Nitrifikationsorganismen geschlossen werden. Zweifel an dem Zustandekommen der N-Verluste des Stallmistes infolge des Zusammenwirkens von Nitrifikation und Denitrifikation sind unberechtigt. Es sind lediglich wohl diese Prozesse, welche die Entbindung von freiem N im Mist hervorrufen; Annahmen, daß andere Organismen das NH_3 in freien N überführen, entbehren bis dahin jeglichen Beweises.

Die Nitrifikation ist also als ein integraler Prozeß der biologischen Reinigung, ebenso das Auftreten der Nitrifikationsprodukte als ein Zeichen vorgeschrittener Reinigung zu betrachten. Für Untersuchungen über N-Umsetzungen des Stallmistes ist die Aufklärung der Rolle, welche der Nitrifikation im Stallmist zukommt, von Bedeutung. Die Verbreitung von Nitritbakterien kann gleichsam als Indicator bei dem Begutachten von Konservierungsverff. benutzt werden. Die Ausschaltung des Nitrifikationsprozesses kann das Studium der NH_3-Verdunstung im Stallmist erleichtern. Das Begießen des Hofdüngers mit Jauche wird bei fester

Lagerung des Mistes und Anwendung konz. Jauche der Kontrolle der Entw. der Nitritbakterien förderlich, im entgegengesetzten Falle nachteilig sein.

Die im Stallmist gefundenen Nitritbakterien sind wohl dieselben, die WINOGRADSKI aus der Erde isoliert hat; dafür spricht die morphologische Ähnlichkeit und die Fähigkeit der Nitritbakterien des Mistes zu prototropher Lebensweise in anorganischer Nährlsg. Die mit den natürlichen Verhältnissen im Widerspruch stehende Schlußfolgerung von WINOGRADSKI und OMELIANSKI, die Nitrifikation könne nicht in Ggw. zersetzungsfähiger Stoffe vor sich gehen, ist vielleicht auf die Anpassung der Kulturen an die anorganische Nährlsg., vielleicht aber auch auf das zu spärliche Tatsachenmaterial zurückzuführen, auf dem jener Schluß beruht. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **26**. 388—442. 9/3. 1910. [November 1909.] Dublany b. Lemberg.) PROSKAUER.

J. König und **W. Sutthoff**, *Zur Kenntnis der sogenannten stickstofffreien Extraktstoffe in den Futter- und Nahrungsmitteln.* (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**. 177—89. 15/2. 1910. [24/12. 1909.] — C. **1909**. II. 304.) MACH.

O. Kellner, *Über den Einfluß der Ernährung auf die Milcherzeugung.* (Bericht, erstattet auf dem IV. Internat. Kongresse für Milchwirtschaft zu Budapest, 6. bis 11/6. 1909.) Das Futter muß sich zusammensetzen aus dem Teile, der zur Lebenserhaltung ausreicht, und dem Teile, der den Stoff für die Milchbildung liefert. Zum Zwecke der Milchbildung braucht an verdaulichem Eiweiß im Futter eigentlich nicht erheblich mehr zugeführt zu werden, als in der Milch wieder abgesondert wird; trotzdem empfiehlt es sich aber nicht, mit dieser niedrigen Eiweißgabe auszukommen zu versuchen, da diese zu einer dauernden stärkeren Leistung der Milchdrüse nicht ausreicht. Über die Wrkg. der nicht eiweißartigen N-Verbindungen auf die Milchbildung ist zu wenig bekannt, als daß sie bei der Futterbemessung berücksichtigt werden könnte; soweit bis jetzt bekannt, bestehen wesentliche Unterschiede je nach der Art dieser Stoffe. Die N-freien Nährstoffe liefern das Hauptmaterial für die B. des Milchzuckers und Milchfettes; für die Eigenschaften des letzteren ist die Art des verfütterten Fettes von Bedeutung. Auf die Menge des abgeschiedenen Milchfettes hat der Fettgehalt des Futters keinen Einfluß. Wegen aller Einzelheiten, wie Futtersätze, gewisse Sonderwrkgg. bestimmter Futtermittel u. dgl., vgl. Original. (Milch-Ztg. **39**. 98—100. 26/2. Möckern b. Leipzig. Kgl. landw. Vers.-Stat.) RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

M. Rakusin und **E. László**, *Optische Untersuchung galizischer Erdöle.* Die Vff. untersuchten 2 polarimetrisch undurchsichtige Rohöle aus Boryslaw u. je eines aus Brelikow u. Lesczowate. Alle vier zeigten eine nahezu gleiche Carbonisationskonstante. Das Boryslawer Öl ist ein für Galizien charakteristisches paraffinisches Erdöl von nahezu den gleichen Rotationswerten, wie von ZALOZIECKI u. KLARFELD (Chem.-Ztg. **31**. 1155. 1170; C. **1908**. I. 63. 407) gefunden (größtes $[\alpha]_D + 0{,}5^0$). Während der Dest. tritt eine fünffache Einengung des Gehaltes an Carbonisationsprodd. ein. Das Erdöl aus Lesczowate ist schwach rechtsdrehend und analog zusammengesetzt wie das Erdöl von Brelikow, nur unterscheiden sich beide durch den Benzingehalt. (Petroleum **5**. 373—78. 5/1. St. Petersburg und Budapest.) BLOCH.

Armand Gautier, *Unterscheidungsmerkmale der Quellwässer seichten oder meteoritischen Ursprungs und der Wässer zentralen oder vulkanischen Ursprungs.* Im

Gegensatz zu der älteren Auffassung, wonach die k. oder h. Quellen sämtlich durch wieder emporsteigendes Oberflächen-, Tages- oder Meerwasser gespeist werden, ist Vf. der Ansicht, daß eine große Anzahl von k. und h. Mineralwässern direkt aus der Tiefe aufsteigen, also jungfräulicher Natur sind. Diese Quellwässer entstehen entweder durch eine Art von Dest. des Konstitutionswassers der tiefsten Gesteinsschichten oder durch Oxydation des sich im Erdinneren entwickelnden H; in beiden Fällen ist das W. vulkanischen Ursprungs. Andererseits wird man nicht annehmen dürfen, daß alle Thermalwässer vulkanischen Ursprungs sind, da Oberflächenwasser, welches durch die Erdspalten in das Innere der Erde vordringt, bereits bei etwa 3000 m Tiefe eine Temp. von mehr als 100° vorfindet, sich dort erhitzen und als Thermalquelle, mit l. Salzen beladen, wieder an die Oberfläche zurückkehren kann. Das Gleiche gilt für die Radioaktivität der Quellen. Eine Unterscheidung der durch Infiltration entstandenen Quellen und derjenigen vulkanischen Ursprungs muß sich daher auf andere Merkmale als Wärme oder Radioaktivität gründen.

Die durch Infiltration von Oberflächenwasser entstandenen Quellen entspringen gewöhnlich aus Erdspalten, welche in keiner Beziehung zu Erzgängen stehen. Solche k. oder h. Quellen können überall vorkommen. Die Ergiebigkeit dieser Quellen ist Schwankungen unterworfen, sie nimmt zu nach starken Regengüssen etc. und kann sich mit der Jahreszeit und von Jahr zu Jahr ändern. Die Zus. dieser WW. folgt den Schwankungen ihrer Ergiebigkeit; der Mineralgehalt nimmt mit steigender Ergiebigkeit ab und umgekehrt. Auch die Temp. dieser WW. kann, wenn sie 15 oder 20° übersteigt, mit der Jahreszeit u. der Ergiebigkeit wechseln. Das Hauptmerkmal dieser WW. besteht aber in der Abwesenheit der vulkanischen Elemente, wie Bor, P, As, Br, J, F, Cu, von Na-Salzen, vor allem Sulfiden und Carbonaten, NH_3, freiem N und dessen Begleitern, He, H etc. Dagegen enthalten diese WW. in der Regel Erdalkalicarbonate und -sulfate, ferner Nitrate oder freien O.

Die WW. vulkanischen Ursprungs entspringen in der Regel aus Eruptivspalten oder solchen, die mit Erzgängen in Verb. stehen und finden sich meist nur in vulkanischen oder mineralreichen Gebieten. Ihre Ergiebigkeit ist nahezu unabhängig von der Jahreszeit und den Witterungsverhältnissen, zum mindesten dann, wenn die Quellen während ihres unterirdischen Laufes kein Oberflächenwasser erhalten. Charakteristisch für diese Quellen sind die mehr oder weniger regelmäßigen, rhythmischen Schwankungen ihrer Ergiebigkeit, die im Laufe von Minuten, einer Stunde oder mehr eintreten. Die Zus. dieser Quellen ist nahezu konstant, solange keine inneren Verwerfungen stattfinden. Auch die Temp. schwankt, wenn sie eine höhere ist, wenig mit der Jahreszeit. Das Hauptmerkmal dieser Quellen ist die Anwesenheit von F, B, P, As, Br, J, Na_2S, $NaHCO_3$, SiO_2, Alkalisilicat, Fe, Cu etc., ferner von NH_4, freiem N, Argon, Neon, Helium, bisweilen auch freiem H und selbst von Methan, schließlich auch von radioaktiver Emanation. Calcium- und Magnesiumcarbonat, Nitrate u. freier O fehlen dagegen in diesen WW., Erdalkalichloride und -sulfate finden sich in ihnen nur in nebensächlicher Menge, anderenfalls liegt ein mit Oberflächenwasser gemischtes W. vor. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 436—41. [21/2.*].) DÜSTERBEHN.

F. Dienert, *Über den Nachweis der fluorescierenden Substanzen bei der Kontrolle der Sterilisation der Wässer.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 326. 330; C. **1909**. I. 1905. 1906.) Vf. hat inzwischen diese fluorescierenden Substanzen in ziemlich großen Mengen in allen Oberflächenwässern gefunden. Im Alluvium der Flüsse und Ströme enthalten die unterirdischen WW. weit mehr dieser fluorescierenden Substanzen, als in den Sandablagerungen der Meere. In gut gefaßten Mineral-

wässern finden sich diese Substanzen nur in äußerst geringer Menge, u. zwar um so weniger, je heißer die Quelle ist, d. h. je tiefer ihr Ursprung liegt. Die Prüfung der WW. auf die Ggw. von fluorescierenden Substanzen kann mit Vorteil zur Kontrolle der stattgefundenen Sterilisation benutzt werden. Die Best. erfordert nicht mehr als 5 Minuten. Ein in richtiger Weise mit Ozon oder ultraviolettem Licht behandeltes W. enthält bedeutend weniger fluorescierende Substanzen, als das nicht sterilisierte W. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 487—88. [21/2.*].) DÜSTERBEHN.

H. Noll, *Bemerkungen zu dem Aufsatz von Dr. Klut: „Beitrag zur Frage der Entstehung von Ammoniak in eisen- und manganhaltigen Tiefenwässern."* Der Vf. hat mehrere Verss. in der von KLUT (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. **1909**. 224; C. **1909**. II. 1162) angegebenen Weise mit *Schwefelkies* ausgeführt, wobei er zum Nachweis von NH_3 nicht destillierte, sondern einen Teil des W., welches 24 Stdn. über Schwefelkies gestanden hatte, mit NH_3-freier Sodanatronlauge aussedimentierte und dann auf NH_3 prüfte. Er konnte die B. von NH_3 nicht nachweisen. Die von KLUT gefundenen Mengen von 0,4—0,8 mg im l können beim Dest. aus der Magnesia oder aus der Apparatur hineingelangt sein. Daher kann der Vf. der Ansicht KLUTs nicht beistimmen., daß die B. von NH_3, wie sie in den tieferen Erdschichten durch chemisch-physikalische Vorgänge zustande kommt, sich auch in vitro unter gewöhnlichen Druckverhältnissen abspiele. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 107—8. 21/1. 1910. [1/12. 1909.].) BLOCH.

I. Schukewitsch, *Über die Gestalten der Schneekrystalle und anderer in St. Petersburg niederfallender Hydrometeore.* Die Abhandlung berichtet über 1410 Beobachtungen der Gestalten von in Petersburg während zwei Jahren niedergefallenen Schneekrystallen, die 246 verschiedene Krystallformen bildeten. Die Haupttypen dieser Krystallformen waren sechsstrahlige Sterne, sechsseitige Blätter, Kombinationen dieser beiden Typen, Prismen, Nadeln und Kombinationen der Prismen mit Nadeln. Weiterhin werden die Witterungsverhältnisse besprochen, bei denen das Niederfallen dieser oder jener Typen von Schneekrystallen zu erwarten ist. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1910**. 291—302. 1/3. [3/2.*] Petersburg. Nikolauer Physikal. Hauptobservatorium.) v. ZAWIDZKI.

L. Lecrivain, *Die Luft der Bergwerke.* Eine Besprechung ihrer chemischen u. physikalischen Natur. (Revue générale de Chimie pure et appl. **13**. 81—88. 6/3.) LEIMBACH.

Analytische Chemie.

C. Schall, *Über ultraviolettempfindliches Papier.* Vf. bespricht die Verwendung solcher Papiere zum Nachweise der Absorption neuer, bisher unbekannter *ultraviolettter Strahlen* des Sonnenlichtes bei dessen Durchgange durch die oberen Schichten der Erdatmosphäre und somit indirekt der dadurch möglicherweise bedingten Ozonisierung des Luftsauerstoffs in größeren, mit dem Spektralapparat nicht oder nur schwierig erreichbaren Höhen. Ein hierzu geeignetes Papier scheint das vom Vf. beschriebene *p-Phenylendiaminpapier* (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **21**. 389; C. **1909**. I. 717) zu sein. (Chem.-Ztg. **34**. 267. 15/3.) RÜHLE.

E. Thorp, *Salben und ihre Schmelzpunkte.* Auf folgende Weise bestimmte Vf. die FF. einiger Salben, die im Original zusammengestellt sind: In Glasröhrchen (Durchmesser 5 mm, Länge 3 cm) wird durch Einstecken in die k. Salbe eine 1 cm hohe Schicht eingefüllt. Auf diese Salbenschicht gibt man 0,5 g Hg, befestigt das

Röhrchen an ein empfindliches Thermometer und hängt es in ein Glas mit k. W., das langsam erwärmt wird. Sobald die Probe zu schmelzen beginnt, drückt das Hg die Salbe aus dem Röhrchen heraus, u. man liest dann die Temp. ab. (Pharmaceutical Journ. [4] **30**. 204. 19/2.) HEIDUSCHKA.

H. Kasarnowski, *Arsenbestimmungsapparat.* Der App. dient zur Ausführung der GUTZEITschen Probe und gestattet, noch 0,002 mg As_2O_3 schnell und sicher zu erkennen. Zu beziehen von F. EWALD, Mannheim, Mittelstraße. (Chem.-Ztg. **34**. 299. 22/3.) RÜHLE.

C. Paulus, *Das Hermannsche Betriebsphotometer für elektrische Glühlampen*, von den Land- und Seekabelwerken A.-G. Köln-Nippe hergestellt, das auf dem LAMBERTschen Schattenprinzip beruht und sehr einfach und handlich ist, wird eingehend beschrieben. Da man bei ihm mit Fehlern bis zu 5% im Mittel rechnen muß, dürfte das Instrument in allen Fällen brauchbar sein, wo es sich nicht um eigentliche Messung der Lichtstärke handelt, sondern nur um eine Ausscheidung unbrauchbarer Lampen. (Journ. f. Gasbeleuchtung **53**. 166—68. 12/2. München.) LEIMBACH.

Julius Bauer, *Über Heizwertbestimmungen auf empirischem Wege und die Verwendbarkeit der Gmelinschen Formel für unsere Braunkohle.* Vf. weist nach, daß die zwei Unterlagswerte für die GMELINsche Formel — Asche und Wasser — einen Schluß auf den „disponiblen Wasserstoffgehalt für 1000 Teile Kohlenstoff" nicht zulassen, und mithin eine Beurteilung der Größe des dem GMELschen Werte anhaftenden Fehlers ohne Elementaranalyse nicht möglich ist. Soweit es sich um halbwegs exakte Heizwertbestst. und nicht um Überschlagswerte handelt, muß deshalb der GMELINschen Formel: $K = [100 - (W + A)]\ 80 - 6\,c\,W$, worin K den Heizwert in Calorien, W den prozentualen Wassergehalt, A den prozentualen Aschengehalt, c einen Koeffizienten bedeutet, selbst unter Zuhilfenahme der WINKELMANNschen Koeffiziententabelle die Verwendbarkeit für nordwestböhmische Braunkohle abgesprochen werden. (Bearbeiteter Sonderabdruck aus: „Der Kohleninteressent" **1909**. Nr. 13—15. Seite 3—12. Sep. vom Vf. Teplitz-Schönau.) LEIMBACH.

Julius Bauer, *Noch einige Worte zum Kapitel „Heizwertbestimmungen".* Es werden vom Vf. für den praktischen Bedarf handgerecht gemachte Formeln entwickelt und am Beispiel erläutert, um Analysenprozente und Calorien einer Heizwertbest. von einem Wassergehalt auf einen andern oder auf wasserfreie oder auf aschen- und wasserfreie Kohle umzurechnen. (Bearbeiteter Sonderabdruck aus: „Der Kohleninteressent" **1909**. Nr. 13—15. Seite 13—18. Sep. v. Vf. Teplitz-Schönau.) LEIMBACH.

A. Dosch, *Messung von Gasgeschwindigkeit und Gasmengen.* Es werden die Hauptergebnisse der grundlegenden Arbeiten von RECKNAGEL u. besonders KRELL kurz gestreift und im Anschluß daran an der Hand von Abbildungen die neueren App. für Luft- und Gasgeschwindigkeitsmessungen beschrieben, die ihr Entstehen zum größten Teil der Anregung durch die Verss. KRELLs verdanken, wie das Pneumometer von PRANDTL, der Flüssigkeitsdruckmesser mit geneigtem Meßrohr nach KRELL, das Mikromanometer nach KRELL, das Mikromanometer mit gebogenem Meßrohr, mit senkrechtem Meßrohr, ferner einige Manometer zur ständigen Beobachtung und zum selbsttätigen Aufzeichnen der Geschwindigkeit und schließlich noch Druckmeseer mit Tauchglocke nach DÜRR. (Stahl u. Eisen **30**. 117—24. 19/1. Charlottenburg.) LEIMBACH.

L. Medri und **C. Gastaldi**, *Analyse der in Säuren und Königswasser unlöslichen Substanzen.* Die in Betracht gezogenen Stoffe sind folgende: AgCl, AgBr,

AgJ, AgCN, Silberferrocyanid, $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2, $PbSO_4$, $PbCrO_4$, SnO_2, Cr_2O_3, Al_2O_3, Ferrochromit, CaF_2, $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, einige Metaphosphate u. Arseniate, SiO_2 und Silicate, Kohle, S. Der Gang der Analyse verläuft folgendermaßen: Der unl. Rückstand wird bei 100° getrocknet, mit der 8-fachen Menge einer Mischung aus Soda und S (8 + 1) gemischt und im bedeckten Tiegel bei allmählich gesteigerter Temp. (1 Stde. lang) erhitzt. Zum Schluß bringt man die M. über dem Gebläse zum Schmelzen und erhitzt noch $^1/_2$ Stde. lang. Dann nimmt man mit h. W. auf u. filtriert. Im Filtrat befinden sich Sn und As als Sulfosalze u. Natriumaluminat. Wird der wasserunl. Rückstand mit HNO_3 behandelt, so lösen sich PbS, AgS, FeS, $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$; ungel. bleiben Cr_2O_3, Ferrochromit (u. Graphit). (Boll. Chim. Farm. **48**. 893—96. Dezember 1909.) HEIDUSCHKA.

Henry Howard, *Die Reaktionswärme als Grundlage für eine neue analytische Methode. Bestimmung von rauchender Schwefelsäure.* Die Methode des Vf. beruht darauf, die bei der Verb. von freiem SO_3 mit H_2O entwickelte Wärme zu messen; diese ist sehr groß u. gestattet deshalb, sehr kleine Änderungen der Konzentration festzustellen. Als Quelle für das W. dient eine entsprechend verd. H_2SO_4, die zusammen mit der rauch. H_2SO_4 etwa gerade das Monohydrat ergibt, z. B. für eine S. von 20—25% SO_3 eine Schwefelsäure von 92% H_2SO_4. — Man wägt 100 g rauch. H_2SO_4 in ein Dewargefäß (100 × 45 mm Durchmesser), notiert die Temp. *a*, die Temp. (*b*) des Reagenses, läßt 100 g 92%ig. H_2SO_4 in das Dewargefäß laufen, mischt mit der rauchenden S. vollständig durch Schütteln u. notiert die Temp. (*c*) des Gemisches. Die Reaktionswärme entspricht $c - \frac{a+b}{2}$; aus ihrem Wert kann mittels einer Tabelle der %-Gehalt an freiem SO_3 sofort abgelesen werden (1% SO_3 entspricht einer Differenz von 6° F.). Die Best. ist sehr genau und nach 3—4 Min. beendet. — *Best. von Monohydrat.* Hier muß umgekehrt die rauchende H_2SO_4 im Überschuß sein und sich mit dem nicht gebundenen W. verbinden. Als Reagens ist für eine S. von 94—100% H_2SO_4 eine rauchende S. von 24—25% SO_3-Gehalt anzuwenden. Aus *a* (Temp. der Probe von 100 g) und *b* (Temp. von 100 g rauch. H_2SO_4), sowie *c* (Temp. des Gemisches) ergibt sich wieder die Reaktionswärme zu $c - \frac{a+b}{2}$, wonach aus einer Tabelle wieder der Gehalt abgelesen werden kann (für 0,1% Konzentrationsunterschied der S. ergibt sich ein Temperaturunterschied von mehr als 1° F.).

Das Prinzip dieser Analysenmethode ist einer sehr weiten Anwendung fähig, z. B. zur Best. von Alkali durch Messung der Reaktionswärme mit einer S., von Salzen schwacher Basen durch Zers. mittels stärkerer Basen und Messung der Reaktionswärme etc. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 3—4. 15/1. 1910. [3/12.* 1909.] Boston.) BLOCH.

R. Brandis, *Jodometrische Bestimmung der Phosphorsäure und des Magnesiums im Magnesiumammoniumphosphatniederschlag.* (Vgl. ARTMANN u. SKRABAL, Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 5; C. **1907**. I. 667, und ARTMANN und BRANDIS, S. 1053.) Die Fällung der H_3PO_4 wurde in folgender Weise durchgeführt. 25 ccm der neutralen oder schwach ammoniakalischen Natriumphosphatlsg. (enthielten 0,1109, bzgl. 0,1116 g P_2O_5) oder der Ammoniumphosphatlsg. (enthielten 0,0980 g P_2O_5) werden mit W. auf ca. 100 ccm verd. Nun fügt man tropfenweise (in der Sek. 1—2 Tropfen) Magnesiamixtur unter beständigem Umrühren zu. Es empfiehlt sich, vorher 5 g $(NH_4)_2SO_4$ hinzuzusetzen. Dann kommen 50 ccm 10%ig. NH_3-Fl. dazu, worauf man 4—5 Stdu. absitzen läßt. — Um das $MgNH_4PO_4$ aus der $MgSO_4$-Lsg. auszufällen, wurden 25 ccm der schwach schwefelsauren Lsg. nach Verdünnung auf 100 ccm u.

Zusatz von 5 g $(NH_4)_2SO_4$ mit Natriumphosphat in geringem Überschuß versetzt, worauf wieder 50 ccm 10%ig. NH_3-Fl. hinzukommen. — Der in beiden Fällen entstehende Nd. wurde abgesaugt, mit $2^1/_2$—3%ig. NH_3 und mit 70—75%ig. und zuletzt mit 95—96%ig. A. ausgewaschen und $1^1/_2$—2 Stdn. bei höchstens 60° getrocknet.

Der Nd. wird mit möglichst wenig $^4/_1$-n. H_2SO_4 gel., mit $^2/_1$-n. NaOH schwach alkal. gemacht, 50 ccm Bromlauge (= 46,4 ccm Thiosulfat), 2—3 g KJ und 15 bis 20 ccm $^4/_1$-n. H_2SO_4 hinzugesetzt. Das ausgeschiedene J wird mit Thiosulfat titriert. Nach Abzug dieser J-Menge von der gesamten, der Bromlauge entsprechenden, wird diejenige J-Menge erhalten, welche der H_3PO_4, bzgl. dem MgO entspricht. Der Methode liegen folgende Gleichungen und Beziehungen zugrunde:

$$2MgNH_4PO_4 \downarrow + 3(BrO)' + 2Na^{\cdot} + 2(OH)' = 2MgNaPO_4 \downarrow + N_2 \uparrow + 3Br' + 5H_2O;$$

$$1P_2O_5 \longrightarrow 2NH_2 \longrightarrow 3NaOBr; \qquad (BrO)' + 2J' + 2H^{\cdot} = Br' + H_2O + J_2;$$

$$1NaOBr \longrightarrow 2J; \quad 1P_2O_5 \longrightarrow 6J; \quad 1MgNH_4PO_4 \longrightarrow 1MgO \longrightarrow {}^1/_2P_2O_5 \longrightarrow 3J.$$

(Ztschr. f. anal. Ch. **49**. 152—57. März. Reichenberg. Lab. d. Staatsgewerbeschule.)
HEIDUSCHKA.

E. L. Rhead, *Bericht über die gewichtsanalytischen Verfahren zur Bestimmung von Nickel in Nickelstahl.* Die Verff. zur *Best. des Nickels* und zur *Trennung des Nickels vom Eisen* sind an Hand eigener Verss. erprobt worden. Die völlige Abscheidung des Eisens gelingt durch Fällung als basisches Acetat, leichter und schneller aber durch Fällung mittels NaOH und KCN. In den auf letzterem Wege erhaltenen Filtraten, nach dem Eindampfen mit H_2SO_4, Wiederaufnehmen mit W. und Übersättigen mit konz. NH_3, liefert die Abscheidung des Nickels mittels Elektrolyse sehr genaue Ergebnisse. Am schnellsten bei gleicher Genauigkeit läßt sich Nickel indes mittels Dimethylglyoxim nach IWANICKI (Stahl u. Eisen **29**. 1154; C. **1909**. II. 656) bestimmen. (The Analyst **35**. 97—103. März 1910. [1/12.* 1909].)
RÜHLE.

Fritz Frank und **Karl Birkner**, *Zur Bestimmung von Zinnober und Goldschwefel in Kautschukwaren.* Nach Verss. der Vff. kann bei der *Best. von Zinnober und Goldschwefel in Kautschukwaren* die Zers. der organ. Substanz leicht durch Ammoniumpersulfat und rauch. HNO_3 bewirkt werden. Die Ausführung der Methode, die eine Modifikation der von COOLBAUGH und BETTERTON (Eng. and Min Journ. **88** 209) zur Best. von Antimon in Erzen angegebenen Persulfatmethode darstellt, geschieht in der folgenden Weise:

0,5 g der zerkleinerten Kautschukprobe und 10 g Ammoniumpersulfat werden in einem 100—150 ccm-Rundkolben mit 10 ccm rauch. HNO_3 übergossen. Sobald in der Kälte die Hauptrk. vorüber ist (nach einigen Minuten), wird auf dem Sandbade mäßig erwärmt, bis die lebhafte Gasentw. aufhört (10—15 Min.). Sind dann in der Fl. noch rote Mineralteilchen oder kohlige Substanzen vorhanden, so werden weitere 2—3 g Ammoniumpersulfat in einzelnen Kryställchen eingetragen, wobei die Rk. nicht zu lebhaft werden darf. Ist nach Verbrauch von höchstens 3 g Persulfat noch HNO_3 vorhanden, so wird diese abgeraucht, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen, und die Schmelze wasserklar geworden ist. Zu starkes und zu langes Erhitzen kann zur B. unl. Verbb. führen u. muß deshalb vermieden werden. Die Zers. erfordert auch bei den beständigsten Gumminischungen höchstens eine Stunde. Sobald die Schmelze zu erstarren beginnt, setzt man 10 ccm HCl (D. 1,124) und nach der Lösung warmes W. hinzu, wobei bei richtiger Arbeitsweise alles, bis auf etwa vorhandene unlösliche Mineralstoffe in Lsg. geht. Von den letzteren wird abfiltriert, das Filtrat reichlich verd., und im Filtrate werden Sb und Hg in der

üblichen Weise als Sulfid, bezw. Oxyd bestimmt. Für technische Zwecke genügt es meist, Hg und Sb zusammen als Sulfid zu fällen, quantitativ vom S zu befreien, aus dem gewogenen Sulfidgemisch Sb durch Ammoniumpolysulfid herauszulösen u. das zurückbleibende HgS nach erneuter Extraktion des S zu wägen. Das Verhältnis von Ammoniumpersulfat zu HNO_3 ist durch zahlreiche Verss. als das geeignetste erprobt worden, so daß es nicht empfehlenswert ist, dieses Verhältnis zu ändern. Auch wird nicht die gleiche Endwirkung erzielt, wenn alles Persulfat von Anfang an zugegeben wird.

Die angegebene Modifikation dürfte auch für die Best. von Antimon in Erzen geeigneter sein, als das Verf. von COOLBAUGH und BETTERTON und wird von den Vff. auch für die Best. von Sb und Hg in anderen organ. Mischungen empfohlen. (Gummi-Ztsg. **24**. 554—55. 21/1.; Chem.-Ztg. **34**. 49—50. 18/1. Chem. Lab. für Handel u. Industrie. Berlin.) ALEXANDER.

J. B. P. Harrison, *Die Bestimmung des Säuregehaltes und dessen Verhältnis zur Konstitution des basischen Wismutnitrats des Handels.* Das Bi wurde nach SMITH (The Analyst **26**. 73) entfernt und im Filtrate der Betrag des $NaNO_3$ nach Entfernung von Spuren von Na_2CO_3 im Nitrometer bestimmt. Es wurden etwa 2 g Substanz mit 20 ccm Wasser und 10 ccm $^1/_1$-n. NaOH zum Kochen erhitzt und nach etwa viertelstündigem Stehen auf dem Wasserbade abfiltriert. 25 ccm des Filtrats wurden mit $^1/_1$-n. H_2SO_4 mit Methylorange als Indicator neutralisiert, 0,5 ccm $^1/_1$-n. H_2SO_4 noch hinzugefügt und vorsichtig bis auf 2 bis 3 ccm eingeengt; nach dem Abkühlen wurde die Best. der HNO_3 im Nitrometer in üblicher Weise vorgenommen. Das Verf. von BROWN (Pharmaceutical Journ. [4] **26**. 378), das auf der Umsetzung von basischem Wismutnitrat zu Oxychlorid beim Kochen mit einer NaCl-Lsg. und der Best. der HNO_3 im Filtrate beruht, gibt mit dem vorstehend beschriebenen Verf. übereinstimmende Werte, ebenso wie die Best. der HNO_3 mittels „Nitron" im Filtrate der Fällung des Bi mittels NaOH.

Die von BROWN dem nach dessen Verf. erhaltenen Oxychlorid beigelegte Formel BiOCl kann Vf. nicht bestätigen, dessen Unterss. auf die Formel $Bi_{12}O_{13}Cl_{10}$ führen. Da das Oxychlorid beim Auswaschen etwas Cl verliert, ist es schwer zu erkennen, wenn der Überschuß an NaCl entfernt ist; es ist dies nach Vfs. Ansicht der Haupteinwand gegen dieses Verf. der Bi-Best. Die verschiedenen Angaben über die Zus. des basischen Wismutnitrats, die von Zeit zu Zeit gemacht worden sind, konnten zu der Annahme führen, daß es entweder mehrere basische Wismutnitrate gebe, oder daß das Salz des Handels keine chemische Verb. sei. Die Unterss. des Vfs. an 7 Proben, die aus den führenden Fabriken dieses Faches in England und dem Kontinent stammten, zeigen indes, daß die Zus. dieses Körpers annähernd konstant ist. Mit Ausnahme einer Probe mit ungewöhnlich hohem Gehalte an H_2O ist das durchschnittliche Verhältnis von $Bi_2O_3 : N_2O_5 : H_2O$ in den übrigen 6 Proben wie 1,19 : 1,00 : 1,69, entsprechend der Formel $6\,Bi_2O_3, 5\,N_2O_5, 8^1/_2\,H_2O$ oder einem Gehalte an 80,1% Bi_2O_3, 15,5% N_2O_5 und 4,4% H_2O. (The Analyst **35**. 118—24. März. [2/2.*].) RÜHLE.

A. Rzehulka, *Die Bewertung der Erze.* Der Wert eines Erzes hängt ab von seinem Metallgehalte, der Vergesellschaftung der Metalle, den Beimengungen (den Gang- und Lagerarten), der physikalischen Beschaffenheit und der Entfernung zwischen Grube und Hütte. Der Einfluß dieser Faktoren auf die Preisgestaltung wird besprochen und im besonderen die Bewertung der Eisen-, Blei- und Zinkerze eingehend erörtert. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 481—85. 18/3. [27/1.] Borsigwerk, O.-S.) RÜHLE.

M. Javillier und **B. Guérithault**, *Über die Unterscheidung der medizinischen Peptone peptischen und pankreatischen Ursprunges.* Vff. haben die zur Unterscheidung der peptischen u. tryptischen Peptone vorgeschlagenen Methoden, nämlich die Best. des Drehungsvermögens nach BÉCHAMP, den Nachweis des Tyrosins durch die Tyrosinase nach HARLAY, den Nachweis des Tryptophans durch Bromwasser nach HARLAY und die Best. der Aminosäuren durch Formol und n. Natronlauge nach SÖRENSEN nachgeprüft. Während die drei ersteren Methoden, ebenso wie der Nachweis von Leucin- und Tyrosinkrystallen wenig zuverlässige Resultate liefern, ist die Best. der Aminosäuren leicht ausführbar und relativ brauchbar. Man löst 4 g des betreffenden Peptons in W. ad 100 ccm, versetzt 20 ccm dieser Lsg. mit 10 ccm neutraler Formollsg. und titriert die Fl. in Ggw. von Phenolphthalein mit $^1/_5$-n. Natronlauge. Multipliziert man die Anzahl der verbrauchten ccm Natronlauge mit 2,8, so erhält man in Milligrammen die Menge N, welche in der Peptonprobe in Form von Aminogruppen enthalten ist und mit dem Formol im Sinne der Gleichung: $R \cdot CH(COOH) \cdot NH_2 + HCHO = H_2O + R \cdot CH(COOH) \cdot N : CH_2$ reagiert hat. Man rechnet, wenn man genau sein will, diesen Wert auf 100 g wasser- und aschefreies, reines Pepton um. Im allgemeinen ist es aber besser, außerdem den Gesamt-N nach KJELDAHL zu bestimmen und das Verhältnis des Amino-N zum Gesamt-N zu berechnen. Man kann annehmen, daß bei den medizinischen Peptonen pankreatischen Ursprungs diese Verhältniszahl über 20, in der Regel sogar weit über 20, bei den Peptonen peptischen Ursprungs unter 20, in den meisten Fällen zwischen 7 und 17 liegen wird. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **17**. 63—71. Febr.)
DÜSTERBEHN.

A. Goris und **L. Crété**, *Über eine Fehlerquelle bei der Bestimmung des Drehungsvermögens gewisser Pektine.* Bei der Best. des Drehungsvermögens der Pektine geht man in der Regel von bei 100° getrockneten Prodd. aus und bringt hiervon den Aschegehalt in Abzug. Vff. weisen darauf hin, daß viele Pektine Salze organischer SS. enthalten, die in der Hitze zers. werden, so daß der als reines Pektin bei der Berechnung des Drehungsvermögens benutzte Wert gewöhnlich zu hoch ist. Außerdem sind die meisten organischen Salze optisch-aktiv, bald rechts-, bald linksdrehend, so daß auch hierdurch ein Fehler entstehen kann. Vff. dialysieren deshalb die Pektine zuvor gegen wss. 5‰ig. HCl, fällen sie dann durch A. aus, waschen sie zur Entfernung der letzten Spuren von HCl mit h. A. und trocknen sie zum Schlusse bei 100—105°. Durch diese Reinigung wird z. B. das $[\alpha]_D$ des Pektins der Schoten von Parkia africana R. Br., welches in ungereinigtem Zustande 10—12% Asche enthält, von +209° 66′ auf +233° 91′ gesteigert. (Bull. de Sciences Pharmacol. **17**. 71—75. Febr.) DÜSTERBEHN.

Eug. Collin, *Das Reismehl. Seine mikroskopischen Merkmale. Praktische Mittel zur Feststellung seiner Anwesenheit in den Nahrungsmitteln.* Die Abhandlung, zum Teil eine Wiederholung aus dem Journ. Pharm. et Chim. (C. **1907**. I. 134) zerfällt in folgende Abschnitte. I. Merkmale des Reismehles, II. Nachweis des Reismehles im Weizenmehl, III. Nachweis des Reismehles im Pfeffer, IV. Reismehl im Tafelsenf, V. Vergleich des Reismehles mit Hafermehl, VI. Vergleich des Reismehles mit Buchweizenmehl. — Für den Nachweis des Reismehles werden 4 Verff. empfohlen, nämlich diejenigen von LUCAS, BELLIER, GASTINE und ARPIN. Die Prüfung ist eine mikroskopische und beruht auf dem Nachweis der Reisstärke. (Ann. des Falsifications **2**. 428—39. Okt. 1909.) DÜSTERBEHN.

R. R. Tatlock und **R. T. Thomson**, *Untersuchung von Tee und von Teeaufgüssen.* Vff. schlagen zur Vereinheitlichung der Unters. folgende Verff. vor: 1. Der *Gehalt an Wasser* wird bestimmt durch 1-stdg. Trocknen von 5 g Tee

BIBLIOTEKA GŁÓWNA Kraków

bei 100°, u. anschließend, wenn nötig mehrmaliges, $^1/_2$-stdg. Trocknen bis zur Gewichtskonstanz. 2. Zur Best. des *Wasserextraktes* werden 1 g Teepulver 1 Stde. am Rückflußkühler mit 400 ccm W. gekocht; das Unlösliche wird auf gewogenem Filter gesammelt, mit 80 ccm h. W. gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Die vorgeschriebene Menge W. ist nötig, um Abscheidungen gel. Stoffe während des Abkühlens beim Filtrieren der Lsg. zu vermeiden. 3. Zur Best. des *Tannins* wird der nach 2. hergestellte wss. Auszug bei Zimmertemp. mit 1 g basischem Chininsulfat, gel. in 25 ccm W. + 2,5 ccm $^1/_1$-n. H_2SO_4, versetzt. Nach 10—15 Min. Stehens wird der voluminöse Nd. von Chinintannat auf gewogenem Filter gesammelt, nach dem Abtropfen ohne Auswaschen mit dem Filter in einem Wägegläschen bei 100° getrocknet. Gewicht des Nd. × 0,75 gibt die Menge des Tannins. Wenig Chininsulfat scheint in Lsg. zu bleiben; dieser Verlust wird aber aufgewogen durch die geringen Mengen l. Stoffe, die im Nd. verbleiben. 4. Zur Best. des *Kaffeins* werden 2 g Teepulver mit 800 g W. am Rückflußkühler wenigstens 1 Stde. gekocht, dann wird vom Unlöslichen abfiltriert, mit h. W. nachgewaschen und das Filtrat auf 40 ccm eingedampft. Nach dem Abkühlen wird mit 10 ccm $^1/_1$-n. NaOH versetzt, in einen Scheidetrichter übergeführt u. höchstens mit 10 ccm W. nachgespült. Dann wird nacheinander mit 40, 30 und 10 ccm Chlf. ausgeschüttelt, die vereinigten Auszüge, nach dem Waschen mit 10 ccm $^1/_1$-n. NaOH (Entfernen von Tannin und färbenden Substanzen) und danach mit 10 ccm W., zur Trockne verdampft und das erhaltene Kaffein bei 100° getrocknet. Ist es noch gefärbt, so kann es durch Erhitzen in wenig verd. NaOH und Ausziehen mit Chlf. gereinigt werden. 5. Die *Mineralbestandteile* werden wie üblich bestimmt.

Zur *Herst. von Teeaufgüssen* werden 7,5 g ungemahlenen Tees zu 300 ccm sd. h. W. gefügt und 3, bzgl. 5 Min. unter Umrühren damit digeriert; danach wird sofort durch Musselin oder Gaze abgegossen. Die Gewichtsverhältnisse entsprechen etwa den bei der üblichen Teebereitung gebräuchlichen. Von der abgekühlten Lsg. werden unter beständigem Rühren, um ausgeschiedene Substanzen in Suspension zu halten, zur Best. des Wasserextraktes 40 ccm, des Tannins 60 ccm und des Kaffeins 100 ccm entnommen. Die Unterss. der Vff. erstreckten sich auf 22 echte Tees verschiedener Herkunft; die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengefaßt und beziehen sich auf bei 100° getrockneten Tee; sie zeigen 1. daß der Wasserextrakt in % beträgt bei:

indischem Tee	(11 Proben)	43,47—49,75	im Mittel 46,43
Ceylontee	(5 „)	41,32—48,25	„ „ 44,10
chinesischem Tee	(6 „)	38,43—46,94	„ „ 43,09

2. Der Gehalt an Kaffein gibt keinen Anhalt für die Echtheit eines Tees, wenn er auch proportional dem Handelswerte u. der Qualität eines Tees sein soll; Vff. können diese Annahme für chinesischen und Ceylontee bestätigen, nicht aber für indischen Tee; es wurden gefunden an Kaffein in % für:

indischen Tee	2,78—4,91	im Mittel 3,45
Ceylontee	2,34—4,14	„ „ 3,25
chinesischen Tee	2,62—3,75	„ „ 3,04

3. An Tannin wurde gefunden in % in:

indischem Tee	13,32—14,98	im Mittel 14,33
Ceylontee	10,13—13,91	„ „ 12,29
chinesischem Tee	7,27—10,94	„ „ 9,50

4. An wasserlöslichen Mineralbestandteilen wurden gefunden 2,76 bis 3,91%, an gesamten Mineralbestandteilen 5,14—8,87%, nach Abzug von

Sand 5,05—6,29%. — 5. Die Unters. der Teeaufgüsse hat ergeben, daß das Kaffein aus tanninarmen, besonders chinesischen Tees verhältnismäßig stärker ausgezogen wird als das Tannin oder der Wasserextrakt, u. daß das Tannin in jedem Falle im Verhältnis weniger weit extrahiert wird als der Wasserextrakt. (The Analyst 35. 103—11. März. [2/2.*].) RÜHLE.

Eichloff und **Grimmer**, *Abgeändertes Verfahren zur Bestimmung des Fettgehaltes nach Röse-Gottlieb in Milch und Molkereiprodukten.* Das Verf. gibt in der von GOTTLIEB abgeänderten Form, wie HESSE gezeigt hat (Molkerei-Ztg. Hildesheim 17. 277), namentlich im Rahm, aber auch in Vollmilch und Magermilch zu niedrige Werte; HESSE schlägt deshalb vor, die Fettlsg. abzuhebern, mit Ä. nachzuspülen u. zum zweiten Male mit Ä. und PAe. auszuschütteln. Bei einer Nachprüfung fanden Vff., daß in der Tat die Ausführung nach HESSE höhere Werte liefert als die nach GOTTLIEB, u. daß diese höheren Werte nicht durch Oxydation beim Trocknen des Fettes, sondern durch die geringen Mengen Fett bedingt werden, die durch das Nachspülen und das zweite Ausschütteln noch gewonnen werden. Es wurde gefunden nach HESSE mehr als nach GOTTLIEB im Durchschnitt bei Vollmilch: 0,041%, Magermilch: 0,019%, Rahm: 0,196%. Durch weitere Verss. hat sich aber gezeigt, daß die durch das zweite Ausschütteln gewonnenen Fettmengen so gering sind (0,0025%), daß das zweite Ausschütteln überflüssig erscheint, daß es vielmehr genügt, nach dem Abhebern zweimal mit je 25 ccm Ä. nachzuspülen. Wenn demnach der Fettgehalt nicht mehr nach GOTTLIEB aus dem Fettgehalte eines beliebigen Teiles der Fettlsg., sondern aus der gesamten bei der Unters. ausgeschüttelten Fettmenge zu berechnen ist, so sind auch die graduierten Zylinder nicht mehr nötig. Die Vff. haben deshalb handliche, verschließbare Schüttelkölbchen (Figur 46) konstruiert, die gewogen werden können, und bei denen der Heber nur $^1/_4$ der Länge des früheren Hebers hat. Die Fettlsg. wird in besonders geformte Erlenmeyerkölbchen (Fig. 46) abgelassen, die infolge ihrer weiten Öffnung ein schnelles Verdunsten des Lösungsmittels gestatten. Die Verwendung des leichter sd. Methylalkohols an Stelle des Äthylalkohols bietet keinen Vorteil. Die Ausführung der Unters. ist im übrigen die gleiche wie nach GOTTLIEB. Die Handhabung des App. ist aus Fig. 46 ersichtlich. Bei Vergleichsverss. unter Benutzung der von den Vff. vorgeschlagenen Kölbchen und der bisher benutzten Zylinder ergaben sich Unterschiede, die innerhalb der Analysenfehler lagen. Sämtliche App. sind von der Firma P. FUNKE & Co., Berlin N 4, Chausseetr. 10, zu beziehen.

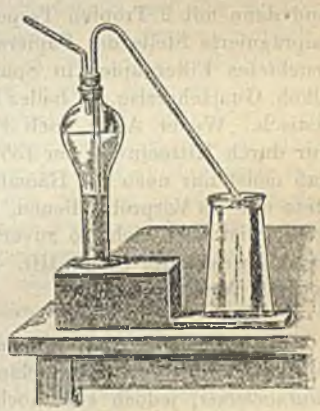


Fig. 46.

Die *Fettbestimmung in Milch, Magermilch, Buttermilch und Molken* gestaltet sich wie folgt: Das Schüttelkölbchen wird leer und versehen mit 10 ccm Milch gewogen; nach Hinzufügen von 1 ccm NH_3 wird leicht geschüttelt, ebenso nach Zusatz von 10 ccm A.; hierauf werden 25 ccm wasserfreier Ä. und nach kräftigem Schütteln noch 25 ccm PAe. zugefügt; nach leichtem Durchmischen läßt man wenigstens 6 Stdn. stehen. Nach dem Abhebern der Fettlsg. (Fig. 46) wird zweimal mit je 25 ccm Ä. nachgespült, jedesmal abgehebert u. das Erlenmeyerkölbchen, das nun etwa 100 ccm Fl. enthält, nach dem Verdunsten dieser bei 105° getrocknet. Von *Rahm* werden 2—3 ccm verwendet und nach dem Abwägen 8, bzgl. 7 ccm W.

hinzugegeben; im übrigen wird, wie für Milch angegeben, verfahren. Zur *Fettbestimmung in Butter und Trockenmilch* wird etwa 1 g Substanz, in besonderem „Buttermaß" abzumessen, in das Schüttelkölbchen gebracht, nach dem Wägen 9 ccm h. W. zugefügt und weiter, wie für Milch angegeben, verfahren. Zur *Fettbestimmung in Käse* werden von Hartkäse etwa 3 g (im „Käsemaß" abzumessen), von Weichkäse 1—3 g (im Buttermaß abzumessen) in das Schüttelkölbchen gebracht, gewogen, 9 ccm w. W. und 1 ccm NH_3 zugefügt und in ein Wasserbad gestellt, das erhitzt wird, bis der Käse gel. ist; dann werden 10 ccm A. zugefügt, wenn nötig, nochmals im Wasserbade erwärmt und dann weiter, wie bei Milch angegeben, verfahren. Das Verf. ist ferner brauchbar bei allen Stoffen, bei deren Unters. durch die verwendeten Reagenzien vollständige Lsg. der Substanz eintritt. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 6. 114—21. März. Milchwirtschaftl. Anst. d. Landw.-Kammer f. die Prov. Pommern.) RÜHLE.

J. Kratter, *Bemerkungen über den Wert der Guajacreaktion für den forensischen Blutnachweis.* Der Grund der Verschiedenheit der Ergebnisse und Bewertung der VAN DEENschen Blutprobe liegt vor allem in technischen Fehlern. Die Guajactinktur muß frisch bereitet sein (Verwendung von 96%ig. A. zu ihrer Herst.), das Terpentinöl muß sehr alt sein und der Blutfarbstoff muß in konz. Form einwirken. Zu diesem Zwecke l. man ihn nicht in W., sondern tupft den zu prüfenden Blutfleck mit befeuchtetem, doppelt oder vierfach gelegtem Filterpapier ab. Der Tupffleck wird mit Guajacharzlsg. befeuchtet, wobei keine Bläuung auftreten darf, da sonst die Ggw. einer die Rk. beeinträchtigenden, fremden Substanz vorliegen würde, und dann mit 2 Tropfen Terpentinöl. Liegt Blut vor, so wird die mit dem Blute imprägnierte Stelle des Papiers blau. Die meist rotbraune Farbe alten, auf befeuchtetes Filterpapier in Spuren übertragenen Blutes schlägt nach Zusatz der alkoh. Guajacharzlsg. in helles Kirschrot um; schon diese Rk. ist für Blut charakteristisch. Weder Alter noch Fäulnis beeinträchtigen die sehr empfindliche Rk.; nur durch Hitzeeinw. (von 135° aufwärts) ist der Blutfarbstoff so unl. geworden, daß meist nur noch die Hämatoporphyrinprobe gangbar ist. Die Guajacprobe soll stets nur als Vorprobe dienen, was auch für die Probe von RICHTER mit H_2O_2 gilt; letztere ist aber nicht so zuverlässig wie erstere. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 39. Suppl.-Hft. 42—51. Febr. 1910. [21/9.* 1909.] Graz. D. Ges. f. gerichtl. Med.) PROSKAUER.

Kalmus, *Das Hämochromogen und seine Krystalle.* Die Darst. dieser Krystalle mittels Pyridin und Schwefelammonium ist zwar eine wertvolle Methode für den *Blutnachweis*, jedoch sind noch andere rote Farbstoffe in dieser Weise zu prüfen, ehe man über die Verläßlichkeit der Probe urteilen kann. So z. B. muß der von MOLISCH beschriebene Farbstoff der Purpurbakterien, der gleichfalls spektroskopisch nachweisbar ist und ähnlich krystallisieren kann, auf sein Verhalten zu Pyridin und Schwefelammonium untersucht werden. Vf. hält nach seinen Verss. für Menschenblut diejenige Form der Hämochromogenkrystalle für typisch, die feine Nadeln bilden, event. an die Häminkrystalle erinnern. Die anderen, mehr komplizierten Formen setzen sich meist aus vielen solchen Einzelkrystallen zusammen und bilden Büschel, Drusen oder sternförmige Figuren, wie man sie z. B. beim Pferde, bei der Katze und bei anderen Tieren findet. Irgend einen typischen Zusammenhang zwischen Tierart und Form der Hämochromogenkrystalle konnte Vf. ebensowenig feststellen, wie dies KÜRBITZ in der Lage war. Die geringe Resistenz der Krystalle ist wohl der einzige Nachteil dieser Probe gegenüber der Darst. von TEICHMANNschen Häminkrystallen. Die Hämochromogenprobe läßt Rost u. andere Metalloxyde leicht von blutverdächtigen Flecken unterscheiden und scheint durch

die Ggw. anderer Stoffe nach der bisherigen Erfahrung nicht so leicht gehemmt zu werden, wie die Häminprobe. Endlich bietet die Möglichkeit der spektroskopischen Unters. im violetten u. ultravioletten Teile des Spektrums nach BÜRKER, die auch mit dem Mikrospektroskop bei Verwendung entsprechender Lichtquellen (Sonnenlicht, Nernstlampe, Zirkonlampe) möglich ist, einen Vorteil, den die TEICHMANNsche Probe nicht aufzuweisen vermag. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **39**. Suppl.-Hft. 57—64. Febr. 1910. [21/9.* 1909.] Prag. D. Ges. f. gerichtl. Med.) PROSKAUER.

Mita, *Zur Kenntnis der Hämochromogenproben.* (Vgl. vorstehendes Referat.) Bei Verwendung von Pyridin u. Schwefelammonium zur Darst. der Homochromogenkrystalle findet oft Abscheidung von Schwefel statt, wodurch die Nachweisbarkeit beeinträchtigt wird. Wendet man statt des Ammoniumsulfids als Reduktionsmittel nach DE DOMINICIS (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **38**. 326; C. **1909**. II. 1592) Phenylhydrazinhydrat in 10%ig. Lsg. an, so umgeht man diesen Nachteil. Für den Nachweis im Ernstfalle muß auf Doppelbrechung untersucht werden. Befindet sich das Blut auf organischen Materialien, so löst man die eingesogene Spur in W. oder in Eg. und läßt die Lsg. bei Zimmertemperatur verdunsten. Der Fäulnis und dem Sonnenlichte gegenüber behält das Blut seine Krystallisationsfähigkeit für Hämochromogen mindestens eben so lange, wie das Hämatin. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **39**. Suppl.-Hft. 64—66. Febr. 1910. [21/9.* 1909.] Graz. D. Ges. f. gerichtl. Med.) PROSKAUER.

Lochte, *Über ein Reagens zum Nachweis des Blutfarbstoffes und über die Darstellung der Hämochromogenkrystalle* (vgl. vorsteh. Referate). Als Reagens empfiehlt Vf. eine Lsg. von 10 NaOH, 40 dest. W., 50,0 80%ig. A., 2 Pyridin u. 2 Schwefelammonium. Man nimmt davon 6—10 ccm zu einigen Tropfen einer mit W. verd. Blutlsg. — Schüttelt man die weinrote Hämochromogenlsg. mit Luft, so wird die Fl. wieder gelb oder bräunlichgelb, je nach der Menge des vorhandenen alkal. Hämatins. Die Hämochromogenstreifen sind verschwunden und an ihre Stelle tritt das blasse Band des alkal. Hämatins. Dann rötet sich die Lsg. wieder und das Hämochromogenspektrum erscheint von neuem. Diesen Farbenwechsel kann man durch Schütteln mit Luft beliebig oft wiederholen. Das Reagens leistet also dasselbe wie das RIEGLERsche, das bekanntlich an Stelle des Pyridins und Schwefelammoniums Hydrazinsulfat enthält. Statt Pyridin kann man zu obiger Lsg. auch Piperidin oder Piccolin verwenden. Leider ist dieses Reagens wenig haltbar. — Die besten Krystalle treten auf, wenn man Pyridin und das Sulfid zu gleichen Teilen zum frischen Blute zusetzt. — Die B. von Krystallen ist besonders dann eine gute, wenn man vorher dem frischen Blutstropfen einen Tropfen A. hinzugefügt hat. Ist die Krystallbildung zweifelhaft oder bleibt sie ganz aus, so kann nur das Mikrospektroskop die Frage nach der Ggw. von Blutfarbstoff entscheiden. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **39**. 66—71. Febr. 1910. [21/9.* 1909.] Göttingen. D. Ges. f. gerichtl. Med.) PROSKAUER.

Erwin Jacobsthal, *Notiz zur Theorie und Praxis der Wassermannschen Reaktion.* Die Rk. verläuft weit schärfer, wenn man die erste Phase des Prozesses (Serum, Extrakt u. Komplement) nicht im Brutschrank, sondern im Eisschrank vor sich gehen läßt. Der fraktionierte Zusatz der Komponenten verbessert die Rk. nicht. (Münch. med. Wchschr. **57**. 689—90. 29/3. Hamburg. Bakt.-serolog. Abt. d. allgem. Krankenh. ST. GEORG.) PROSKAUER.

James Mc Intosh, *Beobachtungen über die Wassermannsche Reaktion, mit spezieller Berücksichtigung des Einflusses der spezifischen Behandlung.* Unter gewissen

physikalischen Bedingungen verhalten sich die in syphilitischen Seris vorkommende aktive Substanz oder die Substanzen nicht wie die Mehrzahl bekannter Antikörper. Die komplementbindende Fähigkeit des Komplexes (Antigen + syphilitisches Serum) ist größer als die Summe der bindenden Fähigkeiten dieser zwei Substanzen einzeln genommen. In der Mehrzahl der Fälle übt die antisyphilitische Behandlung einen ziemlich hohen Einfluß auf die Rk. aus, der spät bemerklich (in dem 2. Jahre der Behandlung) wird und nur dann auftritt, wenn alle Symptome während einer ziemlich langen Zeit verschwunden sind. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Teil. **5**. 76—90. 9/3. [14/1.] London. Bakter. Lab. d. London-Hospital.) PROSKAUER.

W. Fahrion, *Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1909.* Bericht über Arbeiten auf diesem Gebiete unter Berücksichtigung auch der technischen Fortschritte in der Gewinnung und Weiterverarbeitung der Fette und Fetterzeugnisse. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 446—50. 11/3. 490—98. 18/3. [21/1.].) RÜHLE.

G. Warcollier, *Die durch Zusatz von Saccharose oder Glucose nachgezuckerten Apfelweine. Mittel zu ihrer Erkennung.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 987; C. **1907**. II. 88.) In den natürlichen, noch süßen Apfelweinen, d. h. in solchen, welche zwischen 60 und 10 g Gesamtzucker pro l enthalten, ist das Verhältnis von Glucose zu Lävulose kleiner als 0,4, d. h., es ist in ihnen stets mindestens $2\frac{1}{2}$ mal mehr Lävulose, als Glucose vorhanden. Die Glucose kann in den Apfelweinen auch völlig verschwinden, u. als einziger vergärbarer Zucker Lävulose übrig bleiben; in diesem Falle ist das Verhältnis von Glucose zu Lävulose gleich Null. Die Unters. des Verhältnisses der Glucose zur Lävulose ermöglicht es, zu entscheiden, ob ein Apfelwein, wenn derselbe noch mindestens 10 g Gesamtzucker pro l enthält, nachgezuckert ist, und welcher Zucker hierzu verwendet worden ist. Die Methode ist vor allem zur Unters. solcher Apfelweine zu gebrauchen, bei denen die Nachzuckerung erst nach nahezu vollendeter Gärung erfolgt ist, dagegen vermag sie einen Zuckerzusatz nicht in allen Fällen aufzudecken, wenn die Nachzuckerung bei den Mosten oder den in Gärung befindlichen Apfelweinen stattgefunden hat. In allen Fällen, wo die Methode jedoch eine Nachzuckerung anzeigt, ist dieser Nachweis durchaus zuverlässig. (Ann. des Falsifications **2**. 425—27. Okt. 1909.) DÜSTERBEHN.

Rasche *Prüfung von Leinsamen.* Zum Nachweis von Beimengungen fremder Samen übergießt man 10 g des Leinsamenmehles mit 80—100 ccm Bzl., PAe. oder CS_2. Das Leinsamenmehl bleibt auf dem Boden des Gefäßes liegen, während die Bruchstücke der fremden Samen, solche von Stroh, Spelz oder Holz an die Oberfläche steigen. Verfälschungen mit entöltem Leinsamenmehl können auf diese Weise nicht erkannt werden; hierzu bedarf man der vom Codex vorgeschriebenen Prüfung. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **17**. 83—84. Febr.) DÜSTERBEHN.

P. Van der Wielen, *Bestimmung des Morphins, Narkotins und Kodeins im Opium und den galenischen Opiumpräparaten.* Vf. hat seine Methode zur Best. des Narkotins (Pharmaceutisch Weekblad **40**. 189; C. **1903**. I. 938), welche bei einigen Sorten von Smyrnaopium Schwierigkeiten machte, wie folgt verbessert. In einem mit Rückflußkühler versehenen, 200—250 ccm-Kolben kocht man 10 g Opium mit 100 g 70%ig. A. 1 Stde. lang aus, ersetzt nach dem Erkalten den verdampften A., filtriert, bestimmt in 5 g Filtrat den Extraktgehalt und dampft die 3 g Opium entsprechende Menge der alkoh. Fl. auf 3 g ein. Man bringt diesen Rückstand in eine 200—250 ccm-Flasche, spült die Schale dreimal mit je 2,5 ccm W. nach, setzt 90 g Ä. und darauf 5 ccm 10%ig. Natronlauge hinzu, schüttelt während 3 Stdn. bisweilen um, gibt dann 3 g Traganth hinzu, hebt 75 g der klaren, äth. Lsg. ab,

dampft sie ein, löst den Rückstand unter Erwärmen in 4 g 90%ig. A., filtriert nach 24 Stdn. die abgeschiedenen Narkotinkrystalle ab, wäscht sie mit 5 ccm A. nach, trocknet und wägt. Bezüglich der Best. des Kodeins im Narkotinfiltrat und der Korrektion der gefundenen Narkotinmenge verfährt man in der früher angegebenen Weise. Zur Best. des Narkotins u. Kodeins im Opiumextrakt und den Opiumtinkturen löst man 3 g Extrakt in 5 ccm W., bezw. dampft 30 g Tinktur ein und verfährt weiter wie oben. — Vergleichende Beststt. des Morphin-, Kodein- u. Narkotingehalts im Opium und daraus hergestelltem wss. Extrakt, bezw. der aus demselben mittels 50%ig., resp. 70%ig. A. bereiteten Tinctura opii crocata, resp. Tinctura opii simplex ergaben, daß ein mit verd. A. hergestelltes Opiumpräparat relativ alkaloidreicher ist, als ein wss. Extrakt. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **17**. 59—63. Febr. [Jan.] Amsterdam. Galen. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Gerhard Hübener, *Zur Bestimmung des Kautschuks im Rohkautschuk als Tetrabromid.* Vf. wendet sich gegen die Behauptung von FENDLER und KUHN (Gummi-Ztg. **22**. 216; C. **1908**. I. 490), daß bei der BUDDEschen Bromidmethode nur diejenige Kautschukmenge bestimmt würde, die beim Mazerieren mit CCl_4 zur Lsg. gelangt, und daß deshalb leicht zu niedrige Resultate erhalten würden, und berichtet über Verss., aus denen hervorgeht, daß die Tetrabromidmethode in chemisch reinem Kautschuk vorzügliche Resultate liefert, auch wenn die Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen wird, und die Bromierungsflüssigkeit nicht länger als $^1/_4$ Stde. einwirkt. Die Ergebnisse, die Vf. bei der Unters. filtrierter und unfiltrierter Abquellungen, sowie bei der Unters. von Rohkautschukproben vor und nach der Reinigung durch Fällen mit Alkohol erhalten hat, zeigen, daß die BUDDEsche Methode nicht zu niedrige, sondern im Gegenteil leicht zu hohe Resultate liefert, wenn nicht die größte Sorgfalt auf ein klares Filtrieren verwandt wird. (Gummi-Ztg. **24**. 740—42. 25/2.) ALEXANDER.

E. Anneler, *Eine quantitative Bestimmung des Theobromins im Theobrominnatriumsalicylat.* Zu der nach der Methode der Ph. Helv. IV gefundenen Theobrominmenge (erhalten aus 2 g) müssen im Durchschnitt 0,08 g Theobromin addiert werden, um ca. den richtigen Gehalt zu bekommen, bei der Methode der Pharm. Austr. VIII (auf 1 g) 0,05 g. Die Methode des Vfs., welche auf 0,1% genaue Resultate liefert, wird folgendermaßen ausgeführt: 1 g Theobrominnatriumsalicylat wird in ca. 10 ccm W. gel., mit 3 ccm 10%ig. HCl u. 1 Tropfen Phenolphthaleinlsg. versetzt und darauf so viel konz., wss. $Ba(OH)_2$-Lsg. zugemischt, bis die Rotfärbung eben bestehen bleibt. Dann gibt man 20 ccm einer 20%ig. Lsg. von Phenol in Chlf. hinzu u. läßt 1 Stde. unter öfterem Durchschütteln stehen, filtriert die Chlf.-Lsg. in eine gewogene Glasschale, schüttelt die wss. Schicht noch 3-mal mit je 10 ccm Phenolchloroformlsg. aus u. fügt dieses filtrierte Chlf. zu der Hauptmenge. Man dampft auf dem Wasserbade Chlf. u. Phenol ab, wobei reines Theobromin hinterbleibt. Um zu prüfen, ob die Ausschüttlung eine quantitative war, wiederholt man sie mit 10 ccm Phenolchloroformlsg. und überzeugt sich von der Gewichtskonstanz. — Zum Schluß berichtet Vf. noch über Extraktionsverss. der mit $Ba(OH)_2$ versetzten und mit Sand zur Trockne verdampften Fl. im Soxhletapp., und über Ausschüttlungsverss. der mit $NaHCO_3$ versetzten Theobrominnatriumsalicylatlsg. mittels Phenolchloroform. (Pharmaz. Ztg. **55**. 205. 9/3. Grenzach. Lab. der Firma F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co.) HEIDUSCHKA.

G. Möllers, *Mitteilungen über die Beschaffenheit und Verkaufspreise des Gasteers.* Als Norm für den Wassergehalt des *Teers* sind 5% anzunehmen, für den Pechgehalt läßt sich keine Norm aufstellen; er schwankt praktisch von unter 50%

bis zu 87%, außerdem aber bedingt er keineswegs den Wert des Teers für alle Zwecke. (Journ. f. Gasbeleuchtung **53**. 130—32. 5/2. 1910. [46. Jahresversammlung der Mittelrhein. Gas- u. Wasserfachmännervereins in Konstanz 1909.] Köln a. Rh.) LEIMBACH.

Technische Chemie.

Louis Grandeau, *Der Stickstoff der Luft. — Die Wasserfälle und der Ackerbau.* Ein Überblick über die vor allem in Norwegen in den letzten vier Jahren erzielten Fortschritte. (Revue générale de Chimie pure et appl. **13**. 89—92. 6/3.) LEIMBACH.

Otto Ohnesorge, *Ein Beitrag zur Geschichte der direkten Verfahren zur Gewinnung von schwefelsaurem Ammonium.* Eine Charakterisierung des ADDIE und MONDschen Verf. zur Reinigung der Hochofengase von Ammoniak, des ihm entsprechend entwickelten älteren BRUNCKschen Verf. zur Gewinnung von Ammoniak aus Koksofengas u. in Weiterbildung desselben der Verff. von KOPPERS, OTTO & Co., Collin. (Stahl u. Eisen **30**. 113—16. 19/1. Bochum.) LEIMBACH.

Ernst Plenske, *Über die Nutzbarmachung und Bedeutung der Schlämmprodukte des Hirschauer Kaolinsandsteins für keramische und gastechnische Zwecke.* Der Kaolin der Amberger Kaolinwerke in Hirschau besteht aus 87,01 Gew.-Tln. Tonsubstanz, 9,73 Gew.-Tln. Feldspat und 3,26 Gew.-Tln. Quarz. Der Vf. macht Angaben über die Zus. seiner Schlämmprodd. und deren Verwertung in der Keramik, besonders auch auf glastechnischem Gebiete. Der Kaolin ist vollkommen weiß u. sehr geschätzt. (Sprechsaal **43**. 3—5. 6/1. 19—21. 13/1.) BLOCH.

C. Fleck, *Reproduktionstechnik in der keramischen und Glasindustrie.* Beschreibung der photomechanischen Druckverff. und ihres gegenwärtigen Standes in obengenannten Industrien. (Sprechsaal **43**. 5—7. 6/1.) BLOCH.

H. Tafner, *Bemerkungen über den Fluorit und dessen Rolle im Email.* Das künstliche *Calciumfluorid*, CaF_2, und die reinen durchsichtigen Fluoritkrystalle schmelzen, wenn sie vorsichtig erwärmt werden, nicht höher als bei 1000°. Gewöhnlicher, undurchsichtiger Fluorit, der meistens mit anderen Substanzen verunreinigt ist, schm. äußerst schwer, über dem F. des Nickelmetalls (1400—1600°). Zumeist schm. er zu einer undurchsichtigen Kugel, selten gibt künstliches CaF_2 eine durchsichtige, glasklare Kugel, die dann bei weiterem Erhitzen in die undurchsichtige Modifikation übergeht. — Kocht man Fluoritpulver mit reinem, kalkfreiem, dest. W. u. filtriert, so gibt das klare Filtrat mit Ammoniumoxalat die Rk. auf Ca (auch künstliches CaF_2). Erhitzt man den nun gut ausgewaschenen Fluorit stark im Tiegel u. kocht wieder mit W. aus, so fällt die Rk. auf Ca noch deutlicher aus. Wasserlöslichkeit und Schwerschmelzbarkeit stehen wahrscheinlich im Zusammenhang. — Die fluorhaltigen *Emails*, besonders diejenigen mit einem größeren Quantum von Kryolith oder Fluorit, sind nicht beständig; in vielen Fällen findet eine chemische Zers. zwischen Email u. Scherben statt unter Verflüchtigung des Fluors (als SiF_4?). Der schwer schmelzbare Rest besteht wahrscheinlich aus tonerdereichen Verbb. (Sprechsaal **43**. 36—37. 20/1. Besztercebánya.) BLOCH.

J. Bradfield Shaw, *Die zulässigen Grenzwerte der Bestandteile von Stahlblechemails.* Vf. beschreibt die Herst. der zu emaillierenden Gegenstände, die gebräuchlichsten Emaillen u. die Emaillierverff. u. teilt an die praktischen Manipulationen

möglichst angepaßte Verss. über den Einfluß der einzelnen Bestandteile und die Grenzwerte der Zus. für brauchbare Grund- und Deckemaillen mit. (Transact. of Amer. Ceram. Soc. **11**. 103—52; Sprechsaal **43**. 108—10. 24/2. Grand Rapids, Mich.) GROSCHUFF.

Fr. Springorum, *Experimentelle Untersuchungen des Hoesch-Prozesses.* (Vgl. DICHMANN, Stahl u. Eisen **25**. 1337; C. **1906**. I. 412; NASKE, Stahl u. Eisen **27**. 157; C. **1907**. I. 1230; ferner PETERSEN, S. 774.) Vf. teilt Verss. mit, die er zur Aufklärung des metallurgischen Verhaltens der einzelnen Fremdkörper des *Roheisens*, der Verschiebung der Stoff- u. Wärmeverhältnisse in den einzelnen Phasen des aus dem BERTRAND-THIEL-Prozeß entwickelten Hoeschverf. im Martinwerk des Eisen- und Stahlwerks Hoesch in Dortmund ausgeführt hat. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Metallurgie **7**. 129—50. 8/3.; Stahl u. Eisen **30**. 396—411. 9/3. Differdingen u. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

W. Schmidt, *Die spezifische und Erstarrungswärme des geschmolzenen Roheisens.* Vf. bestimmte im Eiscalorimeter die spezifische Wärme des geschmolzenen Roheisens von nahezu eutektischem Kohlenstoffgehalt (je 500 g eines weißen, schwedischen Holzkohlenroheisens wurden in Graphittiegeln geschmolzen, wodurch der C-Gehalt auf ca. 4,3 % stieg) für das Temperaturintervall 1175—1275° zu 0,3136, 1275—1375° zu 0,3216 cal., die auf 1 g bezogene Schmelzwärme des weißen Roheisens zu 59 cal. (Metallurgie **7**. 164—68. 22/3. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

F. Giolitti und **L. Astorri**, *Untersuchungen über die Herstellung von Zementstahl. IV. (Über die spezifische Wirksamkeit der gasförmigen und der festen Zementierungsmittel beim Zementierungsprozeß.)* Vgl. S. 775; daselbst weitere Literatur. Kohlenoxyd und kohlenstoffreiche KW-stoffe verhalten sich ganz verschieden, weil bei letzteren nur der in festem Zustande auf dem Metall abgeschiedene Kohlenstoff wirksam ist. Die Vff. versuchen zunächst, ob man bei der Verwendung von Gemischen beider Gasarten die Vorteile der beiden Methoden ohne ihre Nachteile erhalten kann. Dem auf 200° erwärmten CO werden verschieden große Mengen von Benzoldampf beigemischt, das Gasgemenge durchstreicht den auf 1000° gebrachten elektrischen Ofen; die so zementierten Stahlproben werden analytisch u. u. Mk. untersucht. Es ergibt sich, daß man die spezifischen Wrkgg. der beiden Substanzen gut zugleich erhalten kann. Kleine Mengen KW-stoff erhöhen die Konzentration des Kohlenstoffs in der äußersten Zone über den Wert, der dem Gleichgewicht zwischen CO_2, CO und C in Fe_γ gel. entspricht. Anfangs entspricht diese Erhöhung der Benzolmenge; aber bei weiterem Steigen des Benzolgehaltes ist die Zersetzungsgeschwindigkeit größer als die Lösungsgeschwindigkeit: Der Kohlenstoff lagert sich auf der Oberfläche des Stahles ab, dann steigt der C-Gehalt der äußersten Stahlschicht bis auf den mit festen Zementierungsmitteln erreichten Wert. Man kann also durch passende Wahl des Gasgemisches zwischen gewissen Grenzen jeden Kohlenstoffgehalt in der äußeren Schicht erreichen.

Auch beim Zementieren mit Kohlenoxyd + festem Kohlenstoff addieren sich die Wrkgg. beider Agenzien algebraisch. Gut gereinigte (mit HCl gewaschene u. geglühte) Holzkohle wird dabei verwendet. Bei dieser Versuchsanordnung geht die Zementation sehr tief, ohne daß die äußersten Schichten so kohlenstoffreich werden, daß Brüchigkeit zu befürchten ist. Die Gase mit ihrer großen Diffusionsgeschwindigkeit sind gute „Vehikel" für den Kohlenstoff. Kontrollverss. mit der üblichen technischen Methode mit ungereinigter Holzkohle zeigen den großen Vorteil der von den Vff. angewandten Arbeitsart.

Verss. mit Kohlenstoff im Vakuum führten anfangs zu keinem Resultat, erst als die ganz fein gepulverte Kohle in dem Ofen selbst unter Anschluß an eine Luftpumpe ausgeglüht und hiernach, ohne den Ofen zu öffnen, das (fast C-freie) Stahlstück in den Kohlestaub gebracht wird. Wo Kontakt zwischen dem Kohlenstoff und dem Metall vorhanden ist, löst sich der Kohlenstoff bei 1000° auch ohne Zuhilfenahme von Gasen auf. Der Kontakt muß allerdings sehr innig sein. Nimmt man die Zementierung in einer Stickstoffatmosphäre bei 1000° mit festem Kohlenstoff vor, so erhält man eine kontinuierliche, nach innen abnehmende, schwache Zementation, wie mit reinem Kohlenoxyd.

Die Möglichkeit, durch die Wahl der Zementierungsmittel die Verteilung des Kohlenstoffs zu ändern, ist namentlich für Spezialstähle von größter Wichtigkeit. Die Vff. polemisieren zum Schluß mit G. CHARPY (Révue de Metallurgie, Mai 1909). (Gaz. chim. ital. **40**. I. 1—20. 18/2. 1910. [30/7. 1909.].) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Giolitti und **O. Ceccarelli**, *Über die Korrosion von Bronzen in Lösungen von Elektrolyten.* Die Fälle von Korrosion, die in der Technik beobachtet werden, sind meist durch die Inhomogenität der Bronzen hervorgerufen, die durch die Behandlung nach dem Gießen bedingt ist. Speziell bei manchen Bronzen muß die Abkühlungsgeschwindigkeit von großem Einfluß auf die Korrosionsgeschwindigkeit sein.

Vorerst werden Bronzen mit weniger als 11% Sn untersucht; die beim Erstarren dieser Bronzen auftretenden Erscheinungen (vgl. Gaz. chim. ital. **38**. II. 209; C. **1908**. II. 1411) werden ausführlich rekapituliert. Auch in Bronzen, die weniger als 7% Sn enthalten, kann die für Sn-reichere Bronzen charakteristische feste Lsg. β neben der festen Lsg. α auftreten. Beide haben aber ein verschiedenes Potential gegen die Lsg., ihre Ggw. beschleunigt also die Korrosion. Ebenso kann eine dritte Art von fester Lsg. auftreten, wenn die Abkühlung während des Erstarrungsintervalles rasch genug ist. Diese feste Lsg. zerfällt dann weiter bei 480°. Es wird aus der Diskussion des Diagrammes abgeleitet, daß die Korrosion am geringsten sein muß, wenn die Abkühlung ganz langsam erfolgt (die verschiedenen festen Lsgg. sind fast homogen) oder ganz schnell (im festen Metall können keine Umwandlungen eintreten).

Die beiden Haupttypen der in der Technik benutzten Bronzen (ca. 4 und ca. 10% Sn) werden untersucht. Die Vff. lassen sie mit drei verschiedenen Geschwindigkeiten abkühlen. Eine mit mittlerer Geschwindigkeit abgekühlte Bronze mit 3,7% Sn ähnelt in der Korrodierbarkeit und Mikrostruktur einer langsam gekühlten, 10% Sn enthaltenden Legierung. Rapides Abkühlen hebt die Unterschiede zwischen beiden Bronzen fast auf. Die 6 Bronzen werden einer 0,1-n. HCl-Lsg. (+ 2% $FeCl_3$) ausgesetzt. Dabei ergibt sich, daß die thermische Behandlung von weit größerem Einfluß ist als die Zus. Die mit mittlerer Geschwindigkeit gekühlten Bronzen werden bedeutend stärker angegriffen als die anderen. Die Sn-reichen verlieren mehr als die Sn-armen. Am wenigsten werden die am schnellsten abgekühlten, feinkörnigsten Bronzen angegriffen. Für die Praxis werden Folgerungen aus diesen und ähnlichen Verss. gezogen. (Gaz. chim. ital. **39**. II. 557—75. 14/1. 1910. [30/7. 1909.].) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Giolitti und **M. Marantonio**, *Untersuchungen über Spezialbronzen. I. Bleibronzen.* Als Lagermetalle werden oftmals Bronzen verwendet, die ca. 10% Sn und bis 20% Pb enthalten. Das systematische Studium des *ternären Systems Kupfer-Zinn-Blei* hat daher nur in einem begrenzten Bereich praktisches Interesse. Die bisherigen Arbeiten über die in Frage stehenden Legierungen sind spärlich und unexakt.

Die Abkühlungskurven zahlreicher Gemische werden aufgenommen und die Legierungen u. Mk. untersucht. In dem untersuchten Gebiet ist das Sn stets als Cu-Verb. (Cu_4Sn, Cu_3Sn und ihre festen Lsgg.) vorhanden; das Cu-Sn-Diagramm ist bekannt (GIOLITTI u. TAVANTI, Gazz. chim. ital. **38**. II. 209; C. **1908**. II. 1411), das Diagramm Cu-Pb wird untersucht. Der eutektische Punkt fällt fast mit dem F. des Bleies zusammen; eine Verb. bilden beide Metalle nicht, sie sind im fl. Zustand nur unvollständig mischbar, in festem gar nicht.

Die Resultate an den 26 ternären Legierungen werden in dem üblichen Raumdiagramm dargestellt und ausführlich diskutiert. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. Die Interpretation der Abkühlungskurven wird an zwei Mikrophotographien, die gegenüber den an Cu-Pb-Legierungen erhaltenen Resultaten etwas Neues bieten [14% Sn, 15% Pb (Pb-Klumpen in eine feste Lsg. eingebettet) und 24% Sn, 5% Pb, kleine Bleimengen in einem Netzwerk von fester Lsg. und Eutektikum verstreut.]

Härtebestimmungen (nach BRINELL) werden mit einer großen Reihe von Legierungen ausgeführt. Die Resultate werden in einem Raumdiagramm dargestellt. In Legierungen, die weniger als 14% Sn enthalten, ändert Bleizusatz die Härte wenig, falls die Pb-Menge kleiner als 10% beträgt. Ist der Sn-Gehalt größer als 14%, so erniedrigen 5—6% Pb die Härte sehr stark, was sich aus der Mikrostruktur der Legierungen leicht erklärt. (Gazz. chim. ital. **40**. I. 51—77. 18/2. 1910. [31/7. 1909.]) W. A. ROTH-Greifswald.

G. von Rauschenplat, *Das elektrische Verschmelzen von Kupfererzen und Zwischenerzeugnissen der Kupferhütten.* II. *Kupferraffination.* Die Arbeit von WANJUKOW (S. 1196) bietet einen klaren Einblick in die Vorgänge der Reinigung des Rohkupfers (im Flammenofen), läßt aber die Frage nach dem Wesen der Raffinierschlacken und die Mitwirkung ihrer Bestandteile bei der Raffination unberücksichtigt. Vf. teilt Verss. über die Wrkg. der Ferrite (Kupferferrite) und der Silicate (Kupfersilicat) mit. Um die Wrkg. der Schlackenbestandteile durch Steigerung der Temp. deutlicher hervortreten zu lassen, benutzte Vf. elektrische Erhitzung (Lichtbogen mit Kupferelektroden). — Bei hohem Fe-Gehalt des Rohmetalls ist die Abnahme des Schwefels gering. Zur Entfernung des S ist ein hoher CuO-Gehalt der Schlacke notwendig. Ferritschlacken wirken energischer als Silicatschlacken. Pb verschlackt mit Ferrit nur bei Abwesenheit von Fe im Metall und auch dann langsam, mit Silicaten leicht u. vollständig. As oxydiert sich besonders mit CuO-reichen Schlacken (energischer erst nach völliger Verschlackung der anderen Beimengungen). Fe verschlackt stets schnell und vollständig. Gegenüber der Flammenofenraffination wurde die Oxydation der Fremdstoffe mit Ausnahme der des As sehr beschleunigt. (Metallurgie **7**. 151—55. 8/3. Aachen. Inst. f. Metallhüttenwesen u. Elektrometallurgie d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Ch. M. Van Deventer und **H. J. Van Lummel**, *Galvanische Veredelung von Metallen.* (Chemisch Weekblad **7**. 147—54. 12/2. — C. **1910**. I. 1196.) LEIMBACH.

Ch. M. Van Deventer und **H. J. Van Lummel**, *Über die Theorie der galvanischen Veredelung.* (Chemisch Weekblad **7**. 154—55. — C. **1910**. I. 305.) LEIMBACH.

W. I. Baragiola, *Die Verwendung von Fruchtzucker bei der Weinverbesserung.* Zusammenstellung der auf die Verwendung von Fruchtzucker bei der Weinverbesserung bezüglichen Stellen der Gesetzgebungen. Zusammenfassend ergibt sich, daß bei der *Verbesserung der Traubenmoste* durch Zuckerung oder Gallisierung nur Rübenzucker, nicht aber Fruchtzucker verwendet werden soll, weil die

Verwendung von Fruchtzucker 1. keinerlei praktische Vorteile bietet, 2. teuerer zu stehen kommt u. 3. nicht als zulässig im Sinne der schweizerischen Lebensmittelordnung angesehen werden dürfte. (Schweiz. Weinzeitung **1909**. Wädenswil; Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **48**. 149—52. 5/3. Ref.) HEIDUSCHKA.

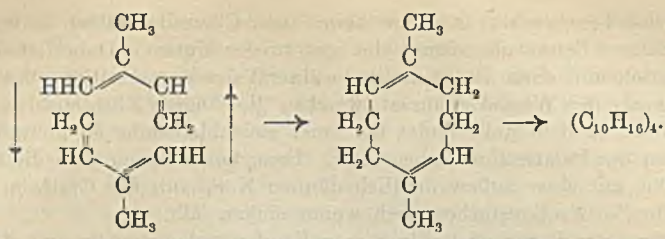
W. J. Warner, *Praktische Anwendung des Twitchellprozesses der Fettzersetzung und Glyceringewinnung.* Der Artikel enthält eine Beschreibung des Twitchellprozesses in seinen technischen Einzelheiten, wie er angewendet werden kann bei der *Seifenfabrikation* und Glycerinreinigung, und zwar speziell für eine Fabrik, welche täglich 50000 lbs Fett verarbeitet. Vf. hebt dabei besonders die Überlegenheit dieses Verf. über andere ähnliche Prozesse hervor. (Amer. Journ. Pharm. **82**. 71—80. Februar.) HEIDUSCHKA.

Léo Vignon, *Gewebe und unlösliche Farbstoffe.* Die Eigenschaft des gefällten Bleichromats, Seide, Wolle und Baumwolle in gleicher Weise anzufärben (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1329; C. **1909**. II. 156) ist nicht auf diesen Körper beschränkt, sondern kommt allen gefärbten oder nicht gefärbten, im betreffenden Bade unl. Substanzen zu, wenn dieselben genügend fein verteilt sind. Fortgesetzt wurden die Verss. mit Berlinerblau, Schwefelkupfer, Kupferarsenit, Antimonzinnober und Ruß. Auch die künstlichen, in A. l., in W. unl. Farbstoffe zeigen das gleiche Verhalten, wenn sie aus ihrer alkoh. Lsg. durch W. gefällt worden sind. Die Fixierung dieser unl. Farbstoffe hängt also nur von der Feinheit ihrer Verteilung und dem Zustande der Oberfläche des Gewebes ab. Diese Fixierung unl. Farbstoffe ist nur ein besonderer Fall der Fixierung fein verteilter, unl. Körper und ohne Zweifel der molekularen Attraktion zuzuschreiben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 472—74. [21/2.*].) DÜSTERBEHN.

C. Harries, *Über den gegenwärtigen Stand der Chemie des Kautschuks.* Vf. berichtet in einem Vortrage vor dem Österreichischen Ingenieur- und Architektenverein in Wien: 1. über Herkunft u. technische Bearbeitung; 2. über die kolloidale Natur; 3. über die chemische Konstitution; 4. über die Analyse und 5. über die künstliche Bereitung des Kautschuks. Noch unveröffentlichte Mitteilungen enthalten besonders die beiden letzten Kapitel.

Die Nitrositmethode hält Vf. für eine ebenso einfache Methode zur *Best. von Kautschuk*, wie das Tetrabromidverf. Daß die Nitrositmethode bei der FENDLERschen Arbeitsweise zu hohe Resultate liefert, ist nach Verss. die Vf. in Gemeinschaft mit mehreren Mitarbeitern ausgeführt hat, darauf zurückzuführen, daß FENDLER zum Auswaschen der Nitrositndd. auf dem Filter Petroläther benutzt hat, in dem die aus den Kautschukharzen entstehenden Nitrosite gleichfalls unl. sind, während sie sich in Äther, im Gegensatz zum Kautschuknitrosit, lösen.

Im letzten Kapitel spricht Vf. von *Verss., Isopren zu Kautschuk zu polymerisieren.* Während es dem Vf. bei vielfachen Verss. nicht gelungen ist, Isopren durch Sättigen mit HCl entsprechend den Angaben von TILDREN in Kautschuk überzuführen, haben neuere Verss. ergeben, daß Isopren in Kautschuk übergeht, wenn man es mit Eisessig im geschlossenen Rohr auf etwas über 100° erhitzt. Hält man die Bedingungen nicht genau ein, so entstehen schmierige Prodd., die kein Kautschuk sind. Die Rk. bei der Polymerisation geht wahrscheinlich in der Weise vor sich, daß Isopren zunächst in Dimethylcyclooctadien übergeht, indem Kondensation in 1,4-Stellung wie bei allen Additionsrkk. von Körpern mit konjugierten Doppelbindungen erfolgt:



Es erscheint möglich, viele derjenigen KW-stoffe, die eine konjugierte Doppelbindung besitzen, nach dem angegebenen Verf. in kautschukartige Prodd. überzuführen. Vf. ist zurzeit mit der Unters. solcher Verbb., insbesondere des Norkautschuks aus Butadien beschäftigt. (Gummi-Ztg. **24**. 850—54. 18/3. [12/3.*].)
ALEXANDER.

Gerhard Hübener, *Über hartvulkanisierten Kautschuk. III. Beitrag zur Aufklärung der Vulkanisationsvorgänge.* (Teil I u. II siehe S. 1390.) Um den *Einfluß der Dauer der Vulkanisation* bei sonst gleichen Bedingungen auf ein und dieselbe Mischung zu bestimmen, wurde eine Kautschukmischung, die bei Best. nach der BUDDEschen Tetrabromidmethode im Mittel 30% Reinkautschuk enthielt, einmal 7, dann $8^1/_2$, dann 9 und schließlich 10 Stdn. lang vulkanisiert. Die so erhaltenen Proben wurden dann nach der vom Vf. früher (Chem.-Ztg. **33**. 144. 155; C. **1909**. I. 952) angegebenen Methode auf die Fähigkeit untersucht, Brom an die noch vorhandenen doppelten Bindungen anzulagern. Außerdem wurde der Gehalt an ungebundenem S bestimmt. Das 7 Stdn. lang vulkanisierte Material war erst lederhart und noch stark biegsam, während die übrigen Proben vollständig hart und spröde geworden waren. Nach den Ergebnissen der Beststt. des angelagerten Broms scheint die Vulkanisation von der siebenten zur achten Stunde noch stark gewirkt zu haben, dann aber nur sehr langsam fortgeschritten zu sein. Die S-Beststt. ergaben, daß sich die Probe 1 im Gehalt an Vulkanisationsschwefel nur wenig von den Proben 2, 3 und 4 unterscheidet, während die letzteren nahezu dieselbe Menge Vulkanisationsschwefel enthalten. Bei der Best. des Kautschukgehaltes wurde nur bei der Probe 1 ein Wert gefunden, der mit dem bei der Rohmischung ermittelten übereinstimmt, bei den Proben 2, 3 u. 4 dagegen hatte ein scheinbares Schwinden des Kautschukgehaltes stattgefunden. Diese Differenz kommt zum Ausgleich, wenn man annimmt, daß der zweifach geschwefelte Kautschuk, d. h. der Kautschuk, der kein Brom mehr anzulagern vermag, nicht die Zus. $C_{10}H_{16}S_2$, sondern die Zus. $C_{20}H_{32}S_2$ besitzt.

Bei der Best. der Zugfestigkeit bis zum Riß und der Biegefestigkeit der einzelnen Proben wurden Werte erhalten, die nur bei der Probe 1 eine starke, bei den Proben 2, 3 und 4 dagegen nur geringe Abweichungen voneinander zeigen. (Gummi-Ztg. **24**. 627—29. 4/2.) ALEXANDER.

A. Herzog, *Zur Kenntnis der Doppelbrechung der Baumwollfaser.* Bei der Unters. der Baumwollfaser unter dem Polarisationsmikroskop zeigt es sich, daß die Längsachse der in der Faserfläche wirksamen Elastizitätsellipse mit der Faserrichtung einen zwischen 0° u. 45° gelegenen Winkel einschließt, und daß ihre Richtung in der Regel von links unten nach rechts oben ansteigt, also linksläufig ist. Bei vielen Baumwollfasern ändert sich aber die Längsachse der wirksamen Elastizitätsachse oft sprunghaft in der Art, daß die linksläufige Richtung durch eine nur 15—30 μ dicke neutrale Stelle, an der sie parallel zur Faser liegt, ohne weiteres in die entgegengesetzte Richtung umschlägt. Für die mikroskopische Prüfung dieser Eigentümlichkeit mit Einschaltung eines Gipsblättchens Rot I empfiehlt es sich, die Faser

auf dem Objektträger vorher in einer konz. wss. Chloralhydratlsg. aufzukochen. Auch mercerisierte Baumwolle eignet sich gut zu der Unters. Dabei ist der Grad der Mercerisation und auch die Spannung während der Mercerisation ohne Belang. In dem Maße, als der Winkel zunimmt, welchen die längere Ellipsenachse mit der Faser einschließt, in dem Maße findet bei sonst gleichbleibender Membrandicke ein stetiges Sinken der Polarisationsfarben statt. Dazu kommt noch, daß die Faser an ihrer Oberfläche mit einer außerordentlich dünnen Korkhaut, der Cuticula, bedeckt ist, welche die Polarisationsfarben noch weiter sinken läßt.

Wie Unters. der Faser nach Einw. von Kupferoxydammoniak und der ultramikroskopische Befund anzeigen, hängt die anormale Doppelbrechung der Baumwollfaser mit dem teils spiraligen, teils irregulären Verlauf der Micellen zusammen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 246—48. November 1909. Sorau (N.-L.)

LEIMBACH.

S. L. Jodidi, *Organische Stickstoffverbindungen in Torfböden. Torf* aus Michigan enthält keine Nitrate und nur wenig N in Form von NH_3. Zur Unters. der aus der Zers. der pflanzlichen Proteine entstandenen *organischen N-Verbb.* hat Vf. bei 40—60° getrocknete Torfproben mit HCl und H_2SO_4 extrahiert und das aus Amidgruppen stammende NH_3 durch Dest. mit MgO, den N aus Diaminosäuren durch Fällen mit Phosphorwolframsäure, den N aus Monoaminosäuren nach KJELDAHL oder aus der Differenz gegen den Gesamt-N bestimmt. Vf. kommt zu folgenden Resultaten: Mit W. kann man nur wenig N-Verbb. aus dem Torf extrahieren, die Löslichkeit wächst mit der Temp. Bei Behandlung mit verd. HCl u. H_2SO_4 lösen sich 40—60% des Gesamt-N; die Stärke der S. und die Länge der Einw. sind von Einfluß auf die Löslichkeit. Durch 3—4-maliges Extrahieren steigt die Menge der gelösten N-Verbb. bis ca. 70%. Der in Lsg. befindliche N verteilte sich folgendermaßen auf die einzelnen Klassen von Verbb.: NH_3: 2,52%, Amid-N: 26,80%, Diamino-N: 5%, Monoamino-N : 65,68%. — Verss., Arginin und Histidin zu isolieren, verliefen negativ. *Tyrosin* konnte durch die MILLONsche Rk. nachgewiesen werden (Phenol und Kresol waren nicht vorhanden). — Einw. atmosphärischer Einflüsse verändert die organischen N-Verbb. des Torfs nur wenig, NH_3 u. Amino-N nehmen etwas ab. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 396—410. März. Michigan. Experiment Stat., Chem.-Lab.)

PINNER.

H. Hempel, *Über Gasöle und Ölgas.* Die Verss. zeigen, daß bei den Carburationen von Wasserstoffgas nicht die Verdünnungserscheinungen, welche bei der Zumischung indifferenter Gase allein maßgebend sind, die bessere Verwertung der Gasöle bedingen, sondern die Wasserstoffanlagerung u. die dadurch verursachte, umfangreichere Abspaltung gasförmiger KW-stoffe. Die relativen Unterschiede, welche die Öle bei der Vergasung zu einem Ölgas zeigen, blieben bei der Vergasung im Wasserstoffstrom erhalten, soweit nicht Einflüsse der chemischen Struktur besonders hervortreten. Der Gehalt der Öle an Elementarwasserstoff läßt eine Schätzung ihres voraussichtlichen Carburationswertes zu.

Untersucht wurden 1. Schweelöle: zwei Schieferöle der Gewerkschaft Messel bei Darmstadt, zwei Braunkohlenteeröle der Montanwerke Riebeck, Webau. 2. Erdöle: a) deutschen Ursprungs: leichtes Wietzer Rohöl, schweres Wietzer Rohöl, Gasöl aus leichtem und schwerem Wietzer Rohöl, Pechelbronner Gasöl; b) ausländischen Ursprungs: zwei galizische Öle, zwei rumänische Öle, ein Borneoöl (Residue). Die Gasausbeuten betragen bei allen Ölen 50 ± 6 Liter, die Teerproduktion schwankt zwischen 27 und 49%. Geringwertige Öle zeigen reichliche Teerbildung auf Kosten der Gasausbeute. Minimale Teerausbeute bedeutet aber keineswegs maximale Gasausbeute. Öle gleichen Ursprungs geben trotz verschiedener Gasproduktion annähernd gleiche Mengen Teer. Mit den Gasausbeuten und

dem Olefingehalt der Gase gehen Lichtstärken und Heizwert annähernd konform. Die oberen Heizwerte liegen zwischen 11 400 u. 12 600 Cal., die unteren zwischen 10 400 und 11 600 Cal. Die gleiche Zus. der Olefine und Paraffine in allen Versuchsgasen wird durch die konstanten Sauerstoffverbrauche beim Verbrennen nachgewiesen.

Mit der Temp. ändern sich die Ergebnisse der Vergasung deutlich. In den Grenzen von 80° kann man die Temp. aber doch ändern, ohne den Vergasungswert zu beeinträchtigen, weil mit der Temp. die Gasausbeuten zwar steigen, Licht- und Heizwerte aber gleichzeitig abnehmen. Teer- und Kokswerte aber sind in diesen Grenzen wenig verschieden. Die große Abhängigkeit der Lichtwerte von der Temp. der Vergasung hängt mit einer Abspaltung von Methan aus den KW-stoffen des Öles zusammen und einer Steigerung des H_2-Gehalts infolge Wiederzersetzung des Methans. Die Unters. des Temperatureinflusses zeigt weiterhin, daß die Öle sich bei um 40° höherer Temp. mit denselben relativen Verschiedenheiten vergasen, die sie schon bei der niederen Temp. aufgewiesen hatten. Sie zeigen keine Tendenz nach einem besonderen Vergasungsoptimum. Auch ergibt sich, daß die Spaltungsmöglichkeit für ein Öl durch seine Bestandteile bestimmt ist. Durch Änderung der Vergasungstemp. werden die Zersetzungsvorgänge quantitativ, aber nicht qualitativ beeinflußt. Aus einem Vergleich guter und minderwertiger Öle auf ihren prozentualen Methan- und Wasserstoffgehalt geht hervor, daß der Unterschied der Öle hinsichtlich der Vergasungsfähigkeit lediglich dadurch verursacht wird, daß die minderwertigen geringere Fähigkeit haben, zwei- und mehrgliedrige Ketten abzuspalten.

Eine Betrachtung der Vergasungen im Ofen von WERNECKE, der dadurch abgeändert wurde, daß man das Gasabführungsrohr durch eine Ringschraube gasdicht auf seinen Sitz anpreßte, ergibt, daß der Ofen die relativen Unterschiede der Öle annähernd zum Ausdruck bringt.

Der Anschauung SPIEGELS (Journ. f. Gasbeleuchtung **50**. 45; C. **1907**. I. 849), daß ein Öl umso wertvoller ist, je gesättigter die Natur seiner KW-stoffe ist, kann in dieser allgemeinen Form nicht zugestimmt werden, eine Proportionalität zwischen der Effektzahl und dem Elementarwasserstoffgehalt der Öle besteht nicht.

Zum Schluß werden noch die *Vergasungen von Ölen in Fremdgasen* (H_2, CO, N_2) betrachtet. Bei den Vergasungen im *Wasserstoffstrom* sinken die Gasausbeuten unter den berechneten Betrag, die Heizwerte hingegen steigen um 1400—1800 Cal., der Prozentgehalt der Gase an Olefinen und Paraffinen (besonders Äthan) wird höher. Aus den H_2-Gehalten der Gase geht hervor, daß die Hauptreakton des H_2 bei der Carburation in seiner Anlagerung an die Zersetzungsprodd., vorzugsweise an die hochmolekularen Reste, beruht. Es ist anzunehmen, daß die Geschwindigkeit der Addition des Wasserstoffs an die Spaltprodd. bei einzelnen Rkk. größer ist als die Kondensationsgeschwindigkeit mancher Reste untereinander. Infolge dessen findet ein weiter gehender Abbau zu kurzgliedrigen, also gasförmigen KW-stoffen statt. Tatsächlich sinken die Teere um ca. 10% gegenüber der Ölvergasung. Über einen gewissen Grenzwert hinaus kann die Mehrproduktion der gasförmigen KW-stoffe durch Anwendung höherer Partialdrucke des H_2 nicht gesteigert werden. Von diesem Wert an kommt die immer noch beträchtlich weitergehende H_2-Addition den Teeren zugute. Als günstig erkannt wurde das Carburationsverhältnis 110 Liter H_2 auf 100 g Öl.

Für die Carburationen sind weitere Temperaturgrenzen erlaubt wie für die reine Ölvergasung, ca. 150 statt 80°. Im übrigen aber hat sich herausgestellt, daß die günstige Temperaturstufe der Ölvergasung (745—785°) mit der für die Carburation am besten geeigneten nahezu zusammenfällt.

Bei den *Vergasungen im Kohlenoxyd- und Stickstoffstrom* ist der Olefingehalt

etwas höher und der Methanwert etwas niedriger als der Ölvergasung entsprechen würde, dem calorischen Effekt nach heben sich diese Unterschiede aber gerade auf. Der Lichteffekt jedoch steigt infolge der Erhöhung des Olefingehalts. Bei beiden Gasen handelt es sich um Verdünnungserscheinungen.

In einem Anhange werden noch die physikalischen und chemischen Eigenschaften der vergasten Öle und die Ergebnisse der Best. der Heizwerte kleiner Gasmengen im Calorimeter von STÖCKER u. ROTHENBACH (Journ. f. Gasbeleuchtung **51**. 121; C. **1908**. I. 1419) mitgeteilt. (Journ. f. Gasbeleuchtung **53**. 53—58. 15/1. 77—82. 22/1. 101—5. 29/1. 137—41. 5/2. 155—65. 12/2. Berlin. Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. der Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

August Grau, *Die Metallfadenlampe.* Kurzer Überblick über die Entw. der Glühlampe (Kohlenfadenlampe, Metallfadenlampe) mit besonderer Berücksichtigung der *Wolframlampe.* (Österr. Chem.-Ztg. [2] **13**. 3—4. 1/1.) HEIDUSCHKA.

Gustav Hartmann, *Das Rohöl als Brennmaterial.* Der Vf. tut dar, wie auf einfache Weise die chemische Zus. u. der Heizwert eines Rohöles aus der Rauchgasanalyse zu berechnen ist. Die Werte sind etwas niedriger als die mit dem Calorimeter bestimmten, aber für den technischen Betrieb ausreichend. (Petroleum **5**. 380—83. 5/1. Petrolea Boryslaw.) BLOCH.

Patente.

Kl. 1a. Nr. 220527 vom 29/5. 1907. [2/4. 1910].

Heinrich Putz, Passau, *Verfahren zur nassen Aufbereitung von blättrigem Graphit oder anderen blättrigen Mineralien.* Das Verf. ist gekennzeichnet durch die Verwendung einer Waschtrommel, welche nur zur Hälfte mit feinmaschigen, auf auswechselbaren Rahmen gespannten Sieben versehen, in bekannter Weise verlagert und mit einem Rührwerk ausgestattet ist.

Kl. 12k. Nr. 220670 vom 29/6. 1909. [5/4. 1910].

Gregory Jones und **Pedro Suarez**, London, *Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft durch Überleiten von Luft und Wasserdampf über erhitzten Torf oder andere kohlenstoffhaltige Materialien bei Temperaturen unterhalb 500°.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man einen Teil der nach ihrer Befreiung von Teer, Ammoniak, Essigsäure und anderen Reaktionsprodd. im wesentlichen nur noch aus Kohlensäure, Stickstoff und Wasserdampf bestehenden Austrittsgase unter Vermeidung von Wärmeverlust in den Reaktionsofen, u. zwar unterhalb der Reaktionszone zurückleitet, wo diese Gase mit der nötigen Menge Luft vermischt werden.

Kl. 12o. Nr. 220705 vom 14/8. 1907. [5/4. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Gewinnung von Essigsäure aus Calciumacetat durch Zersetzen mittels Schwefelsäure.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man die mit konz. *Essigsäure* verd. Schwefelsäure unter Aufrechterhaltung eines mäßigen Vakuums auf erwärmtes *Calciumacetat* einwirken läßt.

Kl. 12o. Nr. 220852 vom 16/9. 1908. [8/4. 1910].

Georg Schroeter, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Ketenen und Isocyanaten, bezw. deren Umwandlungsprodukten.* Es werden Körper mit der Gruppierung:

$RCON<\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}$ oder: $\begin{matrix}RCO\\ R_1\end{matrix}>C<\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}$ in geeigneten Lösungsmitteln, die gegen die betreffenden *Ketene* u. *Isocyanate*, bezw. deren Umwandlungsprodd. indifferent sein müssen, bis zur Beendigung der Stickstoffentw. erwärmt. Zu den entsprechenden Veröffentlichungen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42.** 2336—49 und 3356—62; C. **1909.** II. 352 und 1429) ist nachzutragen die Darst. von *Phenyltetrahydroxazolon* (schneeweiße, glänzende Krystalle, F. 87—88,5°) aus *Phenylhydracrylsäurehydrazid* (seidenglänzende Nadeln, F. 161°), ferner von *Piperonyltetrahydroxazolon* (F. 122—123°) aus *Piperonylhydracrylsäurehydrazid* (F. 173,5—174,5°). Methyliert man Piperonyltetrahydroxazolon mit Alkali und Dimethylsulfat, so erhält man *Piperonyltetrahydromethyloxazolon*, F. 108—109°, welches mit konz. Salzsäure in der Kälte krystallinisches *Methylenadrenalin*, $CH_2O_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NHCH_3$, unter anderen Bedingungen aber das *Adrenalin* selber liefert.

Kl. 18b. Nr. 220544 vom 12/12. 1907. [1/4. 1910].

Alf Sinding-Larsen und **Anton Nicolay Willumsen**, Kristiania, *Verfahren zur Verhüttung von Titaneisenerzen mittels Bildung einer Titaneisenlegierung durch Reduktion des Erzes im elektrischen Ofen.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man aus der *Titaneisenlegierung* die Hauptmenge des Titangehalts durch Behandlung mit Stickstoff im Konverter oder dergleichen in Form von *Titannitrid* abtreibt und dem verbleibenden Eisen den restlichen Gehalt an Titannitrid u. aufgenommenem Stickstoff durch Bessemern mit überhitztem Wasserdampf entzieht. Das erhaltene Eisen besitzt die von einem Eisen bester Qualität verlangten Eigenschaften, während das Titannitrid unvermischt oder mit anderen geeigneten Stoffen gemengt einen wertvollen Stickstoffdünger abgibt oder als Ausgangsmaterial für die Darst. anderer Stickstoffverbb. leicht verwertet werden kann.

Kl. 21f. Nr. 219882 vom 14/2. 1908. [4/4. 1910].

Johann Sahulka, Wien, *Quecksilberdampflampe, innerhalb welcher im Momente des Anschaltens der Lampe der Stromweg nur durch Quecksilber gebildet ist.* Im Momente des Einschaltens der Lampe fließt der Strom nur durch das Quecksilber, dessen Querschnitt in einem Teile des Leuchtrohres verengt ist, so daß infolge der Verdampfung des Quecksilbers eine Depression der Oberfläche desselben bewirkt wird; dadurch wird der Lichtbogen in selbsttätiger Art ohne Anwendung einer Kipp- oder Schaltvorrichtung oder Heizspiralen gebildet.

Kl. 22b. Nr. 220579 vom 20/2. 1909. [5/4. 1910].

Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Anthracenreihe.* Die Halogenketone vom allgemeinen Typus: Hl—R—CO—R—Hl (worin R einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen oder aliphatischen Rest, Hl Halogenatom bedeutet) lassen sich mit Aminen der Anthrachinonreihe kondensieren. Es findet dabei B. von Kondensationsprodd. der Formel; A—NH—R—CO—R—NH—A (worin A einen Anthrachinonrest bedeutet) statt. Diese Kondensationsprodd. lassen sich in Sulfosäuren überführen, die als Wollfarbstoffe Verwendung finden können.

Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kondensation von *4,4'Dichlorbenzophenon* mit *1-Amino-*, *1,5-* u. *1,8-Diaminoanthrachinon*, sowie mit *1-Amino-6-chloranthrachinon*, ferner von *1-Aminoanthrachinon* mit *Tetrachlorbenzophenon*, mit *3,3'-Dibrombenzophenon* und mit *1²,4-Dichloracetophenon.*

Kl. 22b. Nr. 220580 vom 6/3. 1909. [5/4. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Dar-*

stellung stickstoffhaltiger Küpenfarbstoffe. In der Patentschrift 175067 (C. **1906**. II. 1537) ist ein orange färbender Küpenfarbstoff beschrieben, welcher aus *2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl* durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln entsteht. Es wurde gefunden, daß man zu neuen Farbstoffen von abweichenden Eigenschaften gelangt, wenn man in das erwähnte Prod. Aminogruppen einführt, was durch Nitrierung und darauffolgende Reduktion leicht zu erreichen ist. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von Aminoverbb., die in der Küpe auf ungebeizter Baumwolle braunviolette, bezw. graugrüne Färbungen geben.

Kl. 22b. Nr. 220581 vom 17/4. 1909. [6/4. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 162824 vom 30/10. 1903; C. **1905**. II. 1206.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung küpenfärbender Anthrachinonimide.* Es wurde gefunden, daß man zu küpenfärbenden Derivaten des *Anthrimids* gelangt, wenn man im Verf. des Pat. 162824 solche Komponenten anwendet, welche außer den für die Kondensation erforderlichen Halogen-, bezw. Aminogruppen noch benzoylierte Aminreste enthalten. Es werden Küpfenfarbstoffe auch dann erhalten, wenn das zugrunde liegende Anthrimid keine küpenfärbende Eigenschaft besitzt, wie es z. B. bei dem *α,α*-Anthrimid der Fall ist. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kondensation von *1-Benzoylamino-4-aminoanthrachinon* mit *2-Chloranthrachinon* oder von *1-Benzoylamino-4-chloranthrachinon* mit *2-Aminoanthrachinon*, ferner von *1-Benzoylamino-4-chloranthrachinon* mit *1-Aminoanthrachinon*, sowie von *1-Benzoylamino-5-aminoanthrachinon* mit *2-Chloranthrachinon*; des Gemisches von *1-Benzoylamino-6-chloranthrachinon* u. *1-Benzoylamino-7-chloranthrachinon* (gelbes Krystallmehl, Lsg. in Pyridin gelb, in konz. Schwefelsäure orange) mit *1-Aminoanthrachinon*, von *1-Benzoylamino-4-chloranthrachinon* mit *1,5-Diaminoanthrachinon*, von *Dibenzoyl-1,5-diamino-4,8-diaminoanthrachinon* (dunkelviolette Nadeln, Lsg. in Pyridin blau, in konz. Schwefelsäure gelb) mit *2-Chloranthrachinon*, sowie von *Dibenzoyl-1,5-diamino-4-chloranthrachinon* (braunrote Prismen mit grünem Schimmer, Lsg. in Pyridin goldgelb, in konz. Schwefelsäure braunoliv) mit *2-Aminoanthrachinon.*

Kl. 22b. Nr. 220627 vom 5/3. 1909. [5/4. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Farbstoffen der Anthracenreihe.* Es wurde gefunden, daß die durch Einw. von *Epichlorhydrin* auf *Aminoanthrachinone* gemäß Pat. 218571 (C. **1910**. I. 877) erhältlichen Prodd. sich im Gegensatz zu den Alkylaminoanthrachinonen, welche erst durch rauchende Schwefelsäure bei höherer Temp. sulfiert werden, sehr leicht schon durch gelinde Einw. von Sulfierungsmitteln, z. B. schon mit konz. Schwefelsäure in der Kälte, in wasserlösliche Körper überführen lassen. Der leichte Eintritt des Schwefelsäurerestes läßt vermuten, daß er in der Seitenkette stattfindet. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. der als Wollfarbstoffe verwendbaren Prodd. aus *α-Aminoanthrachinon*, aus *1,4-* und *1,5-Diaminoanthrachinon*, sowie aus *1,4,5,8-Tetraminoanthrachinon.*

Kl. 22d. Nr. 220628 vom 19/3. 1908. [6/4. 1910].

Aladar Skita, Karlsruhe, *Verfahren zur Darstellung von roten chlorhaltigen Schwefelfarbstoffen.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man *Fluorescein* mit Chlorschwefel oder mit einem Gemisch von Chlorschwefel und Schwefel erhitzt und die Prodd. dann in Substanz oder auf der Faser oxydiert. Die unoxydierten Farbstoffe erteilen der Baumwolle im schwefelnatriumhaltigen Bade rotviolette und violette Färbungen, die ihre Nuance schon an der Luft ändern. Durch die Oxydation werden diese violetten in haltbare rote Farbstoffe umgewandelt. Die Farb-

stoffe sind auch Beizenfarbstoffe, welche im Schwefelalkalibade violette Lacke geben, die sich im Oxydationsbade zu roten oxydieren.

Kl. 22e. Nr. 220629 vom 27/1. 1909. [5/4. 1910].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von bromierten Indigosulfiden.* Das Verf. besteht darin, daß *Indigo* in geeigneten Verdünnungsmitteln, wie Nitrobenzol oder Chlorbenzolen, mit Brom und Schwefel auf Tempp. über 160° erhitzt wird. Es entstehen so Bromderivate von *Indigosulfiden*, sie enthalten neben dem entsprechend der angewandten Brommenge wechselnden Bromgehalt auf je zwei Moleküle Indigo ein Atom Schwefel und lassen sich gut küpen, und die damit erhaltenen Färbungen zeichnen sich gegenüber Indigo durch bedeutend reinere Nuance, sowie bessere Wasch- und Chlorechtheit aus. Gegenüber den Bromindigoderivaten sind sie grünlicher im Ton und namentlich lichtechter. — *Tribromindigosulfid*, $(C_{16}H_6N_2O_2Br_3)_2S$, bildet ein dunkelblaues Pulver, fast unl. in A., Bzl., Chlf.; in kochendem Nitrobenzol und Naphthalin mit grünlichblauer Farbe, in konz. Schwefelsäure mit bläulichgrüner, in 20%ig. Oleum mit reinblauer Farbe l. Mit alkal. Hydrosulfit löst sich der Farbstoff unter B. einer gelben Küpe, aus welcher Baumwolle in klaren grünlichblauen Nuancen angefärbt wird. — *Dibromindigosulfid* färbt Baumwolle in der Hydrosulfitküpe in reinen, nicht so grünen Nuancen wie die Tribromverb.

Kl. 22e. Nr. 220630 vom 4/6. 1909. [5/4. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 212594 vom 27/6. 1908; C. 1909. II. 774.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines für die Farblackbereitung geeigneten gelben Kondensationsprodukts.* Wenn man an Stelle des gemäß dem Hauptpatent verwendeten 3-Chlor-6-nitro-1-aminobenzols das isomere *4-Chlor-6-nitro-1-aminobenzol* mit *Formaldehyd* behandelt, so erhält man ein Pigment, das eine schöne, leuchtend rötlichgelbe Nuance besitzt und gute Lichtechtheit aufweist.

Kl. 22g. Nr. 220860 vom 18/6. 1908. [7/4. 1910].

Fritz Brüggemann, Hannover, *Verfahren zur Herstellung einer nach dem Erstarren wasserunlöslichen, nichtflammenden Überzugs- oder Tränkungsmasse aus Casein.* Es wird die ammoniakalische Caseinlsg. mit einem Ammoniumhalogenid und Zinkoxyd oder -hydroxyd versetzt.

Kl. 22h. Nr. 220582 vom 26/6. 1909. [5/4. 1910].

Hermann Loeschigk, Hannover, *Verfahren zur Gewinnung eines Schellackersatzes aus den Rückständen der Cottonölraffination und verwandten Produkten.* Der Rückstand der Raffination von rohem Cottonöl mittels Laugen enthält die pflanzlichen Verunreinigungen des rohen Cottonöls neben Seife u. Neutralfett. Diese pflanzlichen Verunreinigungen bestehen aus Harzen, Eiweißstoffen und Schleimsubstanzen, deren Menge bis zu 40—50% der Trockensubstanz betragen kann. Es wurde gefunden, daß eine Trennung der Nichtfettstoffe von dem im Rückstand der Cottonölraffination noch enthaltenen Fett dadurch möglich wird, daß man den Rückstand zunächst einer Oxydation in alkal. Lsg. unterwirft, wodurch die Nichtfettstoffe ihre Fettlöslichkeit verlieren und dabei in schellackartige Prodd. übergeführt werden. Nach der Oxydation fügt man S. bis zur sauren Rk. hinzu, wobei Trennung des Säurewassers von einer pulverförmigen oder fettigen M. erfolgt. Diese wird abgehoben und in bekannter Weise mit einem Fettlösungsmittel ausgezogen. Es hinterbleibt eine amorphe, harzartige Masse mit schellackartigen Eigenschaften.

Kl. 26d. Nr. 220632 vom 9/2. 1909. [5/4. 1910].

Karl Burkheiser, Aachen, *Verfahren zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus Gasen durch Umsetzung mit schwefliger Säure.* Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Drittel des Schwefelwasserstoffgehalts der Gase durch an sich bekanntes Überleiten über eine sauerstoffübertragende M. zu *schwefliger S.* oxydiert, und diese mit den übrigen zwei Dritteln *Schwefelwasserstoff* so zur Rk. gebracht wird, daß freier *Schwefel* entsteht. Um die Rk. der in den beiden Teilströmen enthaltenen Körper aufeinander zu vervollständigen, wäscht man sie oder den wiedervereinigten Gasstrom mit einer Waschflüssigkeit, die imstande ist, Schwefelwasserstoff und schweflige S. zu lösen. Das Verfahren kann auch so ausgeführt werden, daß der gesamte Gasstrom in der einen Betriebsstufe über die sauerstoffübertragende Substanz geleitet, dann etwa die doppelte Zeit durch einen Wascher geführt wird, der mit einer schweflige S. enthaltenden Fl. berieselt wird, die durch Waschung der den Kontaktraum durchströmenden Wiederauffrischungsluft erhalten wird.

Kl. 29b. Nr. 220711 vom 25/7. 1907. [6/4. 1910].

Hanauer Kunstseidefabrik, G. m. b. H., Groß-Auheim, *Verfahren zur Herstellung von Kunstfäden aus Kupferoxydammoniakcelluloselösung.* Die Erfindung hat den Zweck, die bisher erforderlichen Capillaren sowohl als auch niedrige Tempp. zu umgehen. Ihr Wesen besteht darin, daß der Celluloselsg. Stoffe schleimiger oder gelatinöser Natur zugesetzt werden. Am besten haben sich bisher ricinusölsaures Natrium, Glycerin oder Gelatine erwiesen. Der Lsg. wird auf diese Weise ihre Neigung, im freien Fall Tropfen zu bilden, vollständig genommen. Sie läßt sich nunmehr etwa wie Honig zu Fäden ausziehen.

Kl. 30h. Nr. 220776 vom 7/3. 1909. [7/4. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 217853 vom 15/11. 1908; C. **1910**. I. 706.)

Ernst Diesing, Trebschen, Kreis Züllichau, *Verfahren zur Gewinnung von zu Injektionen geeigneten Lösungen der Farbstoffe der Stoffwechseldrüsen.* Es wurde gefunden, daß die in den Drüsen enthaltenen Farbstoffe durch die Ätherbehandlung nicht vollständig daraus extrahiert werden können, daß dies aber möglich ist, wenn man die gemäß dem Verfahren des Hauptpat. vorbereiteten und mit Ä. behandelten Drüsen nachträglich mit absol. A. und schließlich mit Chlf. extrahiert, bis sie erschöpft sind, was bei den verschiedenen Drüsen verschiedene Mengen u. Zeitdauer erfordert. Die vereinigten Extraktlsgg. werden hierauf verdampft u. der Rückstand dem Verf. des Hauptpat. gemäß weiter verarbeitet.

Kl. 30h. Nr. 220862 vom 9/4. 1907. [7/4. 1910].

Alfred Meyer, Mülhausen i. E., *Verfahren zur Herstellung von haltbaren Lösungen oder löslichen Präparaten, die neben Eisenverbindungen Chinagerbsäure oder deren Verbindungen enthalten.* Es werden die beim Zusammenbringen von *Chinagerbsäure* oder deren Verbb. mit Eisenverbb. zunächst entstehenden Ndd. durch Zusatz von Eisensalzen im Überschuß, im besonderen von Eisenammoniumsalzen in Lsg. gebracht. Ein Zusatz von organischen Substanzen, wie Alkohole, Glycerin, Wein-, Citronen- und andere organische SS., sowie von Phosphorsäure, Zucker, Glucose u. a. m. erhöht bedeutend die Auflösungsfähigkeit der Eisensalze für Chinagerbsäure und erlaubt die Herstellung von Lsgg. mit einem höheren Gehalt an Chinagerbsäure.

Kl. 32a. Nr. 220533 vom 15/8. 1907. [4/4. 1910].

Ludwig Haege, Offenbach a/M., *Verfahren zur Herstellung doppelwandiger,*

sogen. Dewarscher Flaschen. Die Flaschen haben Zwischenlagen zwischen der inneren und äußeren Wandung am Boden oder nahe am Boden, und das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß der Bodenteil des in üblicher Weise ohne Bodenstützen fertiggestellten doppelwandigen Gefäßes abgesprengt und, nach Aufbringen der Zwischenlage auf den inneren Bodenteil, wieder aufgeschoben, sowie mit dem übrigen Teil zusammengeschmolzen wird.

Kl. 53g. **Nr. 220534** vom 17/5. 1907. [5/4. 1910].

Tierarzt Bonatz Eisenmilch-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines eisenhaltigen Futters für milchgebende Säugetiere.* Die Erfindung betrifft ein Verf. zur Herst. eines Futtermittels, bei dessen Verwendung z. B. für Kühe sich der Eisengehalt der *Milch* in ganz erheblichem Maße, d. h. um das 9-, ja im äußersten Falle um das 30-fache erhöhen läßt, wobei die Tiere dauernd wohl bleiben u. dauernd die Eisenmilch abzugeben imstande sind. Zur Ausführung des Verf. wird zerkleinerter Mais, d. h. Maismehl, bezw. Maisschrot, mit W. zu einem Brei angerührt u. hierzu *Eisenzucker* in zerkleinertem Zustande hinzugefügt, worauf das Ganze innig verrührt u. vermischt wird, bis eine vollkommene Durchdringung der beiden Substanzen stattgefunden hat. Auf 1 kg Maismehl können im Mittel 12—15 g Eisenzucker zur Anwendung kommen.

Kl. 55b. **Nr. 220645** vom 28/6. 1908. [5/4. 1910].

Carl G. Schwalbe, Darmstadt, *Verfahren zur Veredlung von Zellstoffen.* Man behandelt die nach einem beliebigen Aufschließverf. aus den Rohstoffen erzeugten *Zellstoffe* zunächst mit Stickoxydgasen oder mit Salpetersäure oder salpetriger S. oder Gemischen beider und läßt darauf ein Digerieren mit Alkalien oder alkalisch wirkenden Fll. folgen. Durch diesen Veredlungsprozeß wird der Pentosangehalt von Holzzellstoff bis auf geringfügige Reste beseitigt u. man gewinnt ein Material von baumwollartigem Griff, Schwammigkeit, Völligkeit, hohem Saugvermögen und großer Verfilzungsfähigkeit.

Kl. 85a. **Nr. 220609** vom 28/10. 1908. [5/4. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 211118 vom 23/1. 1908; C. **1909**. II. 403.)

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Entfernung des Mangans aus Wasser.* Es hat sich gezeigt, daß man fortlaufend immer größere Mengen *Mangan* aus dem W. abscheiden kann, so daß binnen kurzer Zeit die 5—20-fache Menge und darüber des in der ersten Abscheidung gefällten Mangans zur Ausscheidung gelangt, wenn man den aus dem *Wasser* abgeschiedenen Manganschlamm nicht entfernt, sondern auf dem Filter beläßt. Dieser Schlamm wirkt nicht nur als Vorfilter u. verlangsamt auch die hohe Filtriergeschwindigkeit (etwa 20 m u. darüber pro Stunde) nicht in kurzer Zeit, weil er scharf begrenzte Flocken bildet. Das Filter muß nur von Tag zu Tag durch Wasserrückstoß aufgelockert werden. Der Schlamm legt sich sowohl an das *Zeolith*korn als auch an anderes Filtermaterial, wie Sand, Eisenoxyd usw., an. Bei der hohen Filtriergeschwindigkeit wird der zur Ausfällung des Mangans aus dem W. benutzte Sauerstoff der hohen Manganoxyde des Filters nicht durch den Sauerstoffgehalt des W., den er bei der Rieselung erhält, ersetzt; man muß deshalb das Filter durch irgendwelche Oxydationsmittel, wie Permanganate, Ozon, Persulfate usw., regenerieren.

Kl. 89h. **Nr. 220703** vom 18/9. 1908. [6/4. 1910].

Adolf Siegert, Hildesheim, *Verfahren zur Verarbeitung von Strontianglühmassen, insbesondere im Betriebe der Melasseentzuckerung.* Es werden Schleudern mit festen, geschlossenen, äußeren Mänteln (Scheidezentrifugen) zur Trennung der

Strontianlauge von dem darin suspendierten Schlamm verwendet, wobei eine Trennung des Strontianschlammes in eine strontianärmere obere und eine strontianreichere untere Schicht bewirkt wird. Die Trennung der Laugen in den Scheidezentrifugen wird zweckmäßig bei Tempp. nicht unter 90—100° vorgenommen.

Kl. 89i Nr. 220634 vom 9/9. 1908. [5/4. 1910].

M. Mendelsohn und **Emanuel Frankl**, Wien, *Verfahren zur Darstellung von Amyloid.* Das Ausgangsmaterial, insbesondere *Holzmehl,* wird mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Natriumsulfat oder anderen Sulfaten oder aber Natriumbisulfat behandelt, worauf das *Amyloid* in bekannter Weise durch Verdünnung mit W. ausgefällt und von der Fl. getrennt wird. Das Amyloid kann ohne weiteres mit W. auf Zucker verarbeitet werden. Vorteilhaft ist es, das Amyloid mit verd., kochender Schwefelsäure zu lösen und wieder zu fällen, bezw. so lange zu kochen, bis es verzuckert ist. Ein besonderes Augenmerk ist der Trocknung des Amyloids zuzuwenden, damit dabei die Temp. nicht zu hoch steigt. Gegenüber der gewöhnlichen Behandlung von Holz mit Schwefelsäure erzielt man bei dem vorliegenden Verf. eine Mehrausbeute von 20% und darüber.

Bibliographie.

Ostwalds Klassiker der Exakten Wissenschaften. Nr. 171—173. Leipzig 1909—1910. 8. mit 2 Tafeln. kart.

Nr. 172: **Rey, J.**, Über die Ursache der Gewichtszunahme von Zinn und Blei beim Verkalken. Deutsch von E. Ichenhäuser und M. Speter. 56 SS. Mark 1,20. — Nr. 173; **Berthelot et Péan de St.-Gilles, L.**, Über Affinitäten und über Bildung und Zersetzung der Äther. Übersetzt von M. u. A. Ladenburg. 242 SS. mit 2 Tafeln. Mark 4,40.

Ouvrard, L., Industrie du Chrome, du Manganèse, du Nickel et du Cobalt. Paris 1910. 8. 320 pg. av. 22 figures. Mark 4,50.

Rinne F., Zur chemisch-mineralogischen Erforschung der Deutschen Kalisalzlagerstätten. Leipzig 1910. 8. 32 SS. Mark 0,80.

Ruska, J., Leitfaden der Mineralogie. Einführung in das Verständnis der Erscheinungen und Kenntnis der Gebilde des Mineralreiches. Leipzig 1910. 8. 152 SS. mit 9 farbigen Tafeln und 215 Figuren. Leinenband. Mark 2.

Sommerfeld, P., Milch und Molkereiprodukte, ihre Eigenschaften, Zusammensetzung und Gewinnung. Leipzig 1910. 8. 140 SS. mit 40 Figuren. Mark 1.

Soncini, T., L'Ambiente chimico ed i Fermenti selezionati. Lodi 1910. 8. 36 pg. Mark 2,50.

Stift, A., und **Gredinger, W.**, Der Zuckerrübenbau und die Fabrikation des Rübenzuckers, nach den neuesten Erfahrungen der Wissenschaft und der Praxis. Wien 1910. gr. 8. mit 1 Tafel und 270 Figuren. Gebunden. Mark 22.

Thalmann, F., Die Fette und Öle. Darstellung der Gewinnung und der Eigenschaften aller Fette, Öle u. Wachsarten, der Fett- u. Ölraffinerie u. der Kerzenfabrikation. 3., vermehrte Auflage. Wien 1910. 8. mit 45 Figuren. Mark 3.

Waldheim, M. v., Nach Autoren und Sachnamen geordnete Sammlung der wichtigsten Reagenzien und Reaktionen für Chemie, Pharmazie, Physiologie etc. 3. Folge. Wien (Pharmaz. Praxis) 1909. gr. 8. 102 SS. Mark 2.

1. und 2. Folge. 1906—1907. 68 und 75 SS. Mark 4.

Schluß der Redaktion: den 4. April 1910.