Chemisches Zentralblatt.

1910 Band I. Nr. 23. 8. Juni.

Allgemeine und physikalische Chemie.

P. von Weimarn, *Über Grundlagen der allgemeinen Theorie der Kondensationsmethoden zur Darstellung disperser Systeme.* Die theoretischen Grundlagen der vom Vf. in seinen früheren Mitteilungen (C. **1907**. II. 1293; **1908**. I. 199. 1442; II. 126. 130. 841. 1564. 1910. 1983; **1909**. I. 331. 387. 898. 1919; II. 671. 694; **1910**. I. 74) experimentell begründeten Kondensationsmethode zur Darst. kolloider Lsgg. bestehen im folgenden: Der primäre Kondensationsprozeß der leicht beweglichen, molekular-dispers gel. Teilchen verläuft, vom molekular-kinetischen Standpunkt betrachtet, analog den chemischen Rkk. in Lsgg. Seine Geschwindigkeit wird von verschiedenen Faktoren, wie z. B. von der Löslichkeit der dispersen Phase, ihrer Konzentration u. latenten Kondensationswärme, ferner vom Binnendruck, der DE. und Zähigkeit des Dispersionsmediums beeinflußt. Berücksichtigt man aber, wie dies der Vf. der Einfachheit wegen tut, nur den Einfluß der Löslichkeit und der Anfangskonzentration der dispersen Phase, so läßt sich die Geschwindigkeit der Kondensation der Molekeln durch die Gleichung:

$$W = k \cdot \frac{\text{Kondensationsdruck}}{\text{Kondensationswiderstand}} = k \cdot \frac{Q - L}{L} = k \cdot \frac{P}{L} \quad \ldots \quad \text{(I.)}$$

ausdrücken, in welcher $Q - L$ das Gesamtquantum des Stoffes ausdrückt, das sich nach längerer oder kürzerer Zeit als grobdisperse Phase abscheidet, und L die gewöhnliche Löslichkeit dieser grobdispersen Phase bedeutet. Den Ausdruck $u = \frac{P}{L}$ bezeichnet Vf. als spezifische Übersättigung bei Beginn der Kondensation.

Diesem ersten Stadium der Kondensation der molekular-dispersen Teilchen folgt dann ein zweites Stadium, dessen Wesen im Wachstum der wenig beweglichen Aggregate auf dem Wege der Diffusion besteht. Die Geschwindigkeit dieses Prozesses wird, entsprechend der NOYES-NERNSTschen Theorie, durch Gleichung:

$$V = \frac{D}{\delta} \cdot 0 \cdot (c - l) \quad \ldots \quad \text{(II.)}$$

ausgedrückt, in welcher bedeuten: D den Diffusionskoeffizienten, δ die Dicke der adhärierenden Schicht, l die Teilchenlöslichkeit der dispersen Phase bei einem bestimmten Dispersitätsgrade und c die Konzentration der umgebenden übersättigten Lsg.

Der erste dieser beiden Prozesse spielt die Hauptrolle bei äußerst schwachen, der zweite bei äußerst starken Konzentrationen der reagierenden Stoffe. Mittels der Formeln I. und II. kann man eine detaillierte Analyse aller Kondensationsprozesse durchführen; zugleich ermöglicht sie eine Übersicht der verschiedenen Übergangserscheinungen zwischen echten und kolloiden Lsgg. und gestattet, die Stabilitätsbedingungen feindisperser Systeme im voraus zu bestimmen. — So z. B. zeigt die disperse Phase bei mittlerem konstantem Kondensationsdruck einen sehr

geringen Kondensationswiderstand (geringe Löslichkeit), dann wird sie in Form eines flockigen Nd. abgeschieden; dagegen beim großen Widerstand (großer Löslichkeit) in Gestalt deutlicher Krystalle. Durch Erhöhung des Kondensationswiderstandes können alle sogen. amorphen Stoffe in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden. — Bei äußerst kleinen Kondensationsgeschwindigkeiten W können auch die feinsten Kolloidlsgg. im Laufe der Zeit prachtvolle Krystalle abscheiden. Bei äußerst großen Kondensationsgeschwindigkeiten wird in den Lsgg. eine große Menge feindisperser Teilchen gebildet, die sich verhältnismäßig langsam in dem Dispersionsmittel bewegen. Sind sie einander stark genähert, dann resultiert eine Gallerte, sind sie aber weit voneinander entfernt, dann eine Suspension oder ein Sol. — Um äußerst feindisperse Systeme zu erhalten, die sich sehr langsam verändern, ist eine geringe Löslichkeit der dispersen Phase im gewählten Dispersionsmittel notwendig, denn bei größerer Löslichkeit werden die feinen Teilchen durch stattfindenden Umkrystallisationsprozeß vernichtet. Nach Formel II. kann das Wachstum der gebildeten dispersen Teilchen durch kleine Werte von $(c-l)$ oder D verzögert werden. Das erstere erreicht man durch Anwendung schwacher Konzentrationen der reagierenden Lsgg., das zweite bei hohen Konzentrationen derselben, dank der Entstehung einer großen Anzahl disperser Teilchen, die sich nur langsam bewegen.

Die Formeln I. und II. lassen sich auch auf Erstarrungserscheinungen einheitlicher Fll. anwenden, wenn man in Formel I. statt $Q-L$ die absolute Unterkühlung $T-T_1$ und statt L die latente Krystallisationswärme R einsetzt. Ebenso durch Einsetzen in Formel II. an Stelle von D des Wärmeleitungskoeffizienten H, u. an Stelle von $(c-l)$ der absoluten Unterkühlung $(T-T_1)$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 214—26. 26/3. Petersburg. Phys.-chem. Lab. des Berginstituts.) v. Zawidzki.

P. von Weimarn, *Über einen besonders treffenden Beweis der Krystallinität „amorpher" Niederschläge, nebst Bemerkungen über die Kondensationsmethoden zur Herstellung disperser Systeme.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. bespricht zunächst die Unterss. von Guignet (C. r. d. l'Acad. des sciences **103**. 874) über Darst. einiger amorpher Körper in deutlichen Krystallen u. entwickelt darauf seine Theorie der Kondensationsmethoden zur Herst. disperser Systeme. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide **6**. 209—13. März. Petersburg. Berginstitut.) v. Zawidzki.

P. von Weimarn, *Über interessante Beispiele zusammengesetzter disperser Systeme.* In seinen früheren Unterss. (vgl. vorst. Reff.) hatte Vf. gezeigt, daß beim Zusammengießen genügend konz. Lsgg. der Salzpaare:

$$Ca(CNS)_2 + MnSO_4 + xH_2O = CaSO_4 + Mn(CNS)_2 + xH_2O;$$
$$Sr(CNS)_2 + MnSO_4 + xH_2O = SrSO_4 + Mn(CNS)_2 + xH_2O \text{ und}$$
$$Ba(CNS)_2 + MnSO_4 + xH_2O = BaSO_4 + Mn(CNS)_2 + xH_2O$$

sich grobkörnige Gele der betreffenden Erdalkalisulfate abscheiden. Werden diese Gele sehr schnell durch Kohlensäure-Äthergemisch abgekühlt, so erstarren sie zu vollkommen durchsichtigen Gläsern. Es sind dies die *typischen festen Gele.* Ihre B. wird bedingt durch eine außerordentlich große Kondensationsgeschwindigkeit der Molekeln zu ultramkr. Krystallen, die viel zu träge sind, um auf dem Wege gegenseitiger Zusammenstöße größere Krystalle zu bilden. Begünstigt wird noch die Entstehung solcher Gläser durch die Neigung der betreffenden chemischen Verbb., mehrere Krystallhydrate zu bilden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 233—34. 26/3. Petersburg. Berginstitut.) v. Zawidzki.

P. von Weimarn, *Über das Gel des Kochsalzes.* (Vgl. vorst. Reff.) In einer

früheren Mitteilung (Ztschr. Chem. u. Industr. d. Kolloide **3**. 89; C. **1908**. II. 1564) hatte Vf. die Rk.:

$$NaCNS + HCl + n[C_5H_{11}OH + C_2H_5OC_2H_5] = NaCl + HCNS + n[C_5H_{11}OH + C_2H_5OC_2H_5]$$

zur Darst. kolloider Lsgg. des Kochsalzes empfohlen. Um feste Gele des Kochsalzes zu bekommen, ist es vorteilhafter, sich der Rk.:

$$C_2H_5ONa \cdot 2\,C_2H_5OH + HCl + n(C_5H_{11}OH) = NaCl + 3\,C_2H_5OH + n(C_5H_{11}OH)$$

zu bedienen. Man führt sie derart aus, daß durch eine gesättigte Lsg. des Natriumäthylats in Amylalkohol ein starker Strom vom gasförmigen, trockenen HCl durchgeleitet wird. Die Lsg. erstarrt dann vollständig zu einer durchscheinenden Gallerte. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 235—36. 26/3. Petersburg. Berginstitut.)

v. Zawidzki.

Friedrich Bergius, *Über absolute Schwefelsäure als Lösungsmittel.* Der Vf. hat mit Hilfe einer neuen Anordnung die Veränderung der *Molekularleitfähigkeit* einiger Salze u. SS. bei veränderter Konzentration *in absoluter Schwefelsäure* bei völligem Wasserausschluß gemessen. Es zeigte sich dabei, daß die Molekularleitfähigkeit nicht wie in wss. Lsgg. mit steigender Konzentration regelmäßig abnimmt, sondern je nach der Beschaffenheit des gel. Stoffes abnehmen, zunehmen oder unverändert bleiben kann. Löslichkeitsverss. an Alkali-, Erdalkali- u. anderen Metallsulfaten zeigten, daß nur Alkali- u. Erdalkalisulfate außerordentlich ll. sind und daß sie Verbb. mit H_2SO_4 bilden, die zum Teil isoliert werden konnten.

Der *App. zur Best. der Leitfähigkeit* (Eigenleitfähigkeit der H_2SO_4 $0{,}97 \cdot 10^{-2}$) in verd. Lsgg. war so konstruiert, daß Verdünnungen vorgenommen werden konnten, ohne die Lsg. oder das Lösungsmittel mit der Außenluft direkt in Berührung zu bringen und daß durch eine besondere Anordnung das Tonminimum verschärft wurde. Es wurden erhalten für *Kaliumsulfat* als $KHSO_4$ $\Lambda = 75$ (sehr starker Einfluß eines Wasserzusatzes!); bei *Natriumsulfat* (als $NaHSO_4$) steigt die Leitfähigkeit mit der Konzentration ganz gering an; bei *Rubidiumsulfat* (als $RbHSO_4$) fällt die Leitfähigkeit mit steigender Konzentration bis zur $^{0{,}01}/_1$-n. Lsg., bleibt dann konstant, nimmt nachher den umgekehrten Verlauf und steigt bis zu 60,7. Bei *Salpetersäure* (99%ig.) nimmt Λ mit steigender Verdünnung zu, bei der *Dichloressigsäure* ab. Trichloressigsäure leitet den Strom gar nicht. Bei *p-Toluolsulfosäure* $+ 1H_2O$ scheint wie bei $RbSO_4$ ein Minimum aufzutreten, bei der wasserreicheren S. (mit $4H_2O$) überwiegt die Leitfähigkeit des W. — Zur Best. der Leitfähigkeit konz. Lsgg. wurde ein Spezialschüttellapp. konstruiert, der erlaubt, die Leitfähigkeit von Lösungsmittel und gesättigter Lsg. in demselben Gefäß vorzunehmen, das zur Darst. der gesättigten Lsg. benutzt wird.

Die krystallisierte Komplexverb. von *Kaliumsulfat mit* H_2SO_4 zeigte die Zus. $K_2SO_4 \cdot 6H_2SO_4$ u. schmolz bei etwa 55° in der Krystallschwefelsäure, die krystallisierte Verb. mit *Lithiumsulfat* die Zus. $Li_2SO_4 \cdot 7H_2SO_4$ (F. ungefähr 12°), die Verb. mit *Natriumsulfat* die Zus. $Na_2SO_4 \cdot 8H_2SO_4$ (F. 40°). Bei den anderen Alkali- und Erdalkalisulfaten ließen sich ähnliche Verbb. beim Abkühlen nicht isolieren, doch ist ihr Vorhandensein wegen der hohen Konzentration der Lsgg. sehr wahrscheinlich. Die Auflösung der Sulfate erfolgt unter beträchtlicher Wärmeentw. — Die übrigen Metallsulfate (außer Alkali- und Erdalkalisulfaten) sind nur wl. in H_2SO_4; die bei 25° gesättigte *Zinksulfatlsg.* ist nur $^{0{,}0021}/_1$-n., die der *Calciumsulfatlsg.* dagegen $^{0{,}64}/_1$-n., die Löslichkeit der Sulfate von Cu, Ag u. Al ist ungefähr von derselben Größenordnung wie die des $ZnSO_4$. Die Löslichkeit der Erdalkalisulfate, deren Löslichkeit in W. mit steigendem Mol.-Gew. abnimmt, nimmt in H_2SO_4 in umgekehrter Reihenfolge zu.

Der Vf. maß auch die *Potentiale von einigen Ketten in absoluter H_2SO_4*, z. B. der Kette Zn | $ZnSO_4$ ges. | H_2SO_4 abs. | $CuSO_4$ ges. | Cu und ähnliche Kombinationen mit Ag und Al gegen Pt in ihrer gesättigten Sulfatlsg. Der Wassergehalt der S. scheint großen Einfluß auf das Potential zu haben. In zwei Verss. wurde das Zn positiv gegen Cu gefunden. In anhydridhaltiger S. nimmt das Potential von Zn, Cu u. Ag gegenüber Pt bei allmählichem Wasserzusatz ab und erreicht schließlich einen konstanten Wert.

Die *innere Reibung der absoluten Schwefelsäure* bei 25° wurde zu $\eta = 0{,}1915$ gefunden.

Zwecks Erklärung des anormalen Leitfähigkeitsverlaufs nimmt der Vf. eine Komplexbildung zu stark schwefelsäurehaltigen Molekularverbb. an, deren B. in sehr verd. Lsg. stark begünstigt ist. Die Leitfähigkeit gibt dann nicht ein Bild für die Dissoziation des einfachen Sulfates, sondern für den elektrolytischen Zerfall der Anlagerungsverbb. Da die Zus. dieser mit veränderter aktiver M. der H_2SO_4 variiert, so verläuft die Leitfähigkeit anders als in wss. Lsgg.; die chemische Assoziation steigert die Leitfähigkeit mit wachsender Verdünnung, die nebenhergehende elektrolytische Dissoziation wirkt der Verdünnung entgegen. (Ztschr. f. physik. Ch. **72**. 338—61. 12/4. [7/2.] Chem. Lab. Univ. Leipzig u. Breslau u. Hannover.) Bloch.

M. Centnerszwer, *Die Lösungslinie des Kaliumjodids in Methylalkohol.* (Ztschr. f. physik. Ch. **72**. 431—38. 26/4. — C. **1910**. I. 1479.) v. Zawidzki.

E. Biron, *Über Dilatation des Benzols, Chlorbenzols, Brombenzols und ihrer Lösungen.* Die Unterss. des Vf. bezweckten, einerseits den Einfluß der Temp. auf die beim Vermischen zweier Fll. stattfindenden Volumenänderungen zu bestimmen, andererseits aber das vom Vf. früher aufgestellte (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 569; C. **1909**. II. 1293) Kompressionsgesetz an einem exakteren Zahlenmaterial zu prüfen. Als Versuchsmaterial zu diesen Messungen dienten Bzl., Chlorbenzol, Brombenzol u. die binären Gemische dieser Fll. Die Messungen selbst bestanden in Beetst. der DD. bei 0 und 20° und in Beetst. der Ausdehnungskoeffizienten in dem Temperaturintervall von 0—80°. Die Dichtebeetst. wurden im Meßkolbenpyknometer (à 20 ccm) mit einer Hilfsteilung auf dem Halse desselben, die Dilatationsbeetst. in einem Koppschen Dilatometer (à 10 ccm) aus Jenaer Glas ausgeführt (Tabelle I.).

Die in obiger Tabelle unter k angeführten Zahlenwerte stellen den Mendelewschen Ausdehnungsmodulus der Gleichung: $V_t = \frac{V_o}{1-kt}$ dar, dem Vf. die Gestalt: $k = k_1 + k_2 t^2$ zuschreibt. Dieser Modulus ergibt sich für die einzelnen FF. aus den Gleichungen: für Benzol: $k = 0{,}_2118\,082 + 0{,}_8 3649\ t^2$; für Chlorbenzol: $k = 0{,}_3953\,42 + 0{,}_8 2114\ t^2$ und für Brombenzol: $k = 0{,}_3887\,64 + 0{,}_9 9265\ t^2$. — Der *Wärmeausdehnungskoeffizient* wird in diesem Falle durch die Gleichung: $\alpha = \frac{k_1 + 3k_2 t^2}{1-k_1 t-k_2 t^3}$ ausgedrückt.

An der Hand dieses Zahlenmaterials prüft Vf. die von Sydney Young (Philos. Magazine [5] **33**. 153) aufgestellte Regel, daß der Ausdehnungskoeffizient verschiedener FF. bei korrespondierenden Temperaturen ihren absoluten kritischen Temperaturen umgekehrt proportional ist ($\alpha \cdot \delta_o$ = Konst.), und findet sie bestätigt nur beim Chlorbenzol und Brombenzol. Dasselbe gilt für die von Walden (Ztschr. f. physik. Ch. **65**. 129; C. **1909**. I. 888) aufgestellten Beziehungen des Ausdehnungsmodulus zur kritischen Temp. Seine Gleichung $k_o \cdot T_t = 0{,}49$ gilt nur näherungsweise.

Die Beetst. der Ausdehnungskoeffizienten von 6 binären Gemischen des Bzl.

Tabelle I.

	t	D^{t}_{4}	V	MV	k
Benzol	0°	0,899 93	1	86,7268	0,001 180 82
„	10°	0,889 30	1,011 95	87,7634	0,001 181 18
„	20°	0,878 65	1,024 22	88,8272	0,001 182 28
„	30°	0,867 96	1,036 82	89,9210	0,001 184 10
„	40°	0,857 21	1,049 83	91,0484	0,001 186 66
„	50°	0,846 39	1,063 26	92,2131	0,001 189 93
„	60°	0,835 46	1,077 17	93,4190	0,001 193 96
„	70°	0,824 42	1,091 59	94,6705	0,001 198 70
„	80°	0,813 74	1,106 60	95,9721	0,001 204 17
„	90°	0,801 90	1,122 25	97,3292	0,001 210 38
„	100°	0,790 38	1,138 60	98,7474	0,001 217 31
Chlorbenzol . .	0°	1,127 92	1	99,7411	0,000 953 42
„ . .	10°	1,117 16	1,009 63	100,7012	0,000 953 63
„ . .	20°	1,106 40	1,019 46	101,6817	0,000 954 27
„ . .	30°	1,095 60	1,029 51	102,6840	0,000 955 32
„ . .	40°	1,084 75	1,039 80	103,7108	0,000 956 90
„ . .	50°	1,073 85	1,050 35	104,7630	0,000 958 71
„ . .	60°	1,062 88	1,061 19	105,8443	0,000 961 03
„ . .	70°	1,051 83	1,072 35	106,9570	0,000 963 78
„ . .	80°	1,040 67	1,083 84	108,1036	0,000 966 95
„ . .	90°	1,029 40	1,095 71	109,2872	0,000 970 54
„ . .	100°	1,018 00	1,107 98	110,5111	0,000 974 56
Brombenzol . .	0°	1,522 31	1	103,1065	0,000 887 64
„ . .	10°	1,508 80	1,008 96	104,0300	0,000 887 73
„ . .	20°	1,495 28	1,018 08	104,9708	0,000 888 01
„ . .	30°	1,481 74	1,027 38	105,9299	0,000 888 47
„ . .	40°	1,468 16	1,036 88	106,9091	0,000 889 22
„ . .	50°	1,454 57	1,047 12	107,9080	0,000 889 96
„ . .	60°	1,440 93	1,056 48	108,9297	0,000 890 98
„ . .	70°	1,427 24	1,066 61	109,9747	0,000 892 18
„ . .	80°	1,413 49	1,076 99	111,0446	0,000 893 57
„ . .	90°	1,399 67	1,087 62	112,1409	0,000 895 14
„ . .	100°	1,385 77	1,098 53	113,2654	0,000 896 91

mit Chlorbenzol und Brombenzol und von Chlorbenzol mit Brombenzol, für das Temperaturintervall 0—100° haben ergeben, daß das vom Vf. aufgestellte Gesetz der Kompression, die beim Vermischen zweier Fll. stattfindet, und durch Gleichung $D = k m_1 m_2$ ausgedrückt wird (in derselben bedeuten D die Kompression, k eine Konstante und m_1, m_2 Mol.-%), ganz allgemein in den Grenzen der Beobachtungsfehler gilt. Die k-Werte der Kompressionsgleichung nehmen für die Flüssigkeitspaare: C_6H_6 + C_6H_5Cl und C_6H_6 + C_6H_5Br ziemlich stark und regelmäßig mit der Temp. zu, dagegen für das Flüssigkeitspaar C_6H_5Cl + C_6H_5Br waren ihre Zahlenbeträge sehr klein und strebten mit steigender Temp. dem Grenzwert Null zu. Demnach stellen nur Chlorbenzol und Brombenzol, die auch dem Gesetz der korrespondierenden Zustände streng folgen, isofluide Fll. dar. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 135—66. 26/3. Petersburg. Chem. Lab. d. Univ.) v. Zawidzki.

E. Biron, *Über Änderung mit der Temperatur der beim Vermischen normaler Flüssigkeiten stattfindenden Kompressionen.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Zur Prüfung des von ihm aufgestellten Kompressionsgesetzes ($D = k m_1 m_2$) hatte Vf. die DD. von 19 verschiedenen organischen Verbb. bei 0, 20 und 40° bestimmt und hierauf für 31 paarweise Gemische dieser Verbb. in verschiedenen Gewichtsverhältnissen die beim Mischungsvorgang stattfindenden Kompressionen (Volumenänderungen) gemessen. Das von ihm ermittelte Zahlenmaterial lautet im Auszuge folgendermaßen:

	t^0	0°	20°	40°
Tetrachlorkohlenstoff	D^t_4	1,632 62	1,594 0	1,555 0
Toluol	„	0,884 50	0,865 90	0,847 30
Äthylbenzol, Kp. 136,0—137,5° .	„	0,891 30	0,873 70	0,855 85
Pseudocumol-1,2,4, Kp. 167,0-167,6°	„	0,892 60	0,876 40	0,860 25
Isopentan, Kp. 27,9—28,1° . . .	„	0,639 3	0,620 0	—
Hexan, $Kp_{.700}$ 68,5—68,7° . . .	„	0,687 20	0,669 40	0,651 10
Isohexan, $Kp_{.760}$ 62,3—63,3° . .	„	0,677 90	0,659 90	0,641 40
Propylformiat, Kp. 81,2—81,3° .	„	0,923 35	0,900 60	0,877 25
Isobutylformiat, Kp. 98,2—98,4° .	„	0,906 60	0,885 35	0,863 60
Äthylacetat, Kp. 77,6—77,9° . .	„	0,924 25	0,900 30	0,875 55
Propylacetat, Kp. 101,6—102,3° .	„	0,908 35	0,886 30	0,863 90
Isobutylacetat, Kp. 117,2—117,4°.	„	0,892 00	0,871 15	0,850 05
Äthylpropionat, Kp. 99,8—100,0° .	„	0,912 20	0,889 55	0,866 65
Äthylbutyrat, Kp. 121,1—121,3° .	„	0,899 70	0,878 80	0,857 60
Äthylisobutyrat, Kp. 111,1—111,7°	„	0,890 60	0,869 30	0,847 60
Äthylisovalerat, Kp. 135—136° .	„	0,885 40	0,865 65	0,845 65

Die Zahlenwerte der beobachteten Kompressionskonstanten k der Gleichung $D = k \cdot m_1 m_2$ bei drei verschiedenen Tempp., nebst den Unterschieden der kritischen Drucke $\Delta\pi$ und der kritischen Tempp. $\Delta\tau^0$ der Komponenten der Gemische gibt folgende Tabelle:

Komponenten der Gemische:	$k \cdot 10^4$			$\Delta\pi$	$\Delta\tau^0$
	0°	20°	40°		
1. $C_4H_7O_2 \cdot C_2H_5$ + iso-$C_4H_7O_2 \cdot C_2H_5$ . . .	0	0	0	0,11	12,13
2. $CH_3COOC_3H_7$ + $C_3H_5O_2 \cdot C_2H_5$ . . .	0	0	0	0	3,3
3. $HCOOC_4H_9$-iso + $C_2H_5COO \cdot C_2H_5$ . . .	0	0	0	5,12	5,1
4. $HCOO \cdot C_4H_9$-iso + $CH_3COO \cdot C_3H_7$ . . .	+4	0	0	5,12	1,8
5. $CH_3COO \cdot C_4H_9$-iso + $C_4H_7O_2 \cdot C_2H_5$ . .	+4	0	+6	1,16	4,6
6. $CH_3COO \cdot C_4H_9$-iso + iso-$C_4H_7O_2 \cdot C_2H_5$.	+5	−5	−6	1,27	7,3
7. $HCOO \cdot C_3H_7$ + $CH_3COO \cdot C_2H_5$	−8	−11	−5	2,05	14,75
8. $HCOO \cdot C_3H_7$ + $HCOO \cdot C_4H_9$-iso. . . .	0	−6	0	1,76	13,15
9. $HCOO \cdot C_4H_9$-iso + $CH_3COO \cdot C_2H_5$ . . .	−9	−12	−7	0,29	27,9
10. $CH_3COO \cdot C_4H_9$-iso + iso-$C_4H_7O_2 \cdot C_2H_5$.	0	0	0	?	?
11. $HCOO \cdot C_2H_5$ + $CH_3COO \cdot CH_3$	—	0	—	0,54	1,6
12. $HCOO \cdot C_2H_5$ + $CH_3COO \cdot C_2H_5$	—	−12	—	8,83	14,8
13. $CH_3COO \cdot CH_3$ + $CH_3COO \cdot C_2H_5$	—	−13	—	8,29	16,4
14. C_6H_6 + $C_6H_5 \cdot CH_3$	−42	−36	−41	6,29	32,1
15. C_6H_6 + $C_6H_5 \cdot C_2H_5$	−56	−47	−47	9,79	57,9
16. C_6H_6 + $C_6H_3(CH_3)_3$	−187	−175	−172	14,79	92,7
17. $C_6H_5 \cdot CH_3$ + $C_6H_5 \cdot C_2H_5$	+5	+8	+6	3,5	25,8
18. $C_6H_5 \cdot CH_3$ + $C_6H_3(CH_3)_3$	−55	−47	−49	8,4	60,6
19. $C_6H_5 \cdot C_2H_5$ + $C_6H_3(CH_3)_3$	−55	−55	−55	4,9	34,8
20. C_6H_{14} + iso-C_6H_{14}	0	0	0	0?	—
21. iso-C_5H_{12} + C_6H_{14}	+55	+59	—	4,3	47,0
22. iso-C_5H_{12} + $C_6H_3(CH_3)_3$	+303	+346	—	0,72	193,4
23. iso-C_5H_{12} + $C_3H_5O_2 \cdot C_2H_5$	+8	+4	—	0,75	85,1
24. iso-C_5H_{12} + $C_2H_3O_2 \cdot C_3H_7$	+22	+9	—	0,75	88,4
25. C_6H_{14} + $C_4H_7O_2 \cdot C_2H_5$	−131	−150	−159	0,62	57,8
26. C_6H_{14} + iso-$C_4H_7O_2 \cdot C_2H_5$	−177	−194	−228	0,51	45,5
27. iso-C_6H_{14} + iso-$C_4H_7O_2 \cdot C_2H_5$	−149	−156	−175	0,5	—
28. $C_6H_5 \cdot C_2H_5$ + $HCO_2 \cdot C_4H_9$-iso. . . .	−32	−33	−32	0,19	68,4
29. $C_6H_5 \cdot C_2H_5$ + $C_3H_3O_2 \cdot C_2H_5$	−58	−36	−32	0,1	96,3
30. $C_6H_3(CH_3)_3$ + $C_3H_5O_2 \cdot C_2H_5$	−22	−21	−18	0,03	108,3
31. $C_6H_3(CH_3)_3$ + $C_2H_3O_2 \cdot C_3H_7$	−18	−19	−21	0,03	105,0

Aus diesem Zahlenmaterial zieht Vf. folgende Schlüsse: 1. Das Kompressionsgesetz gilt bei verschiedenen Tempp. — 2. Zwei Stoffe können nur dann isofluide Gemische ($k = 0$) bilden, falls sie derselben Klasse von Verbb. angehören, dem Gesetz der korrespondierenden Zustände folgen und naheliegende kritische Drucke aufweisen. — 3. Für dieselbe Klasse von Verbb. besteht ein gewisser Parallelismus zwischen der Größe der Kompressionskonstante k und den Unterschieden ihrer kritischen Drucke $\Delta\pi$. — 4. Für Verbb. verschiedener Klassen läßt sich ein derartiger Parallelismus zwischen k und $\Delta\pi$ nicht feststellen. — 5. Zwei isofluide Stoffe können mit einem dritten Stoff Gemische bilden, deren Kompressionskonstanten voneinander sehr verschieden sind. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 167—88. 26/3. Petersburg. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

E. Biron, *Über die Kompressionskonstante.* (Vgl. vorstehende Reff.) Als Kompressionskonstante k definierte Vf. diejenige Größe, die, mit den Molenbrüchen x und $(1-x)$ (oder mit den Molekular-% $m_1\ m_2$) der Komponenten eines binären Flüssigkeitsgemisches multipliziert, die beim Mischungsvorgang stattfindende Kompression d ergibt [$d = k\,x\cdot(1-x)$]. Weiter zeigte Vf., daß zwischen dieser Kompressionskonstante und dem Unterschied der kritischen Drucke der Komponenten des Gemisches eine einfache Proportionalität besteht. Nach VAN DER WAALS ist aber der kritische Druck einer Fl. dem dritten Teil ihres Binnendruckes bei kritischer Temp. gleich, also $\pi = {}^1/_3\cdot\varphi_{krit.}$ Nun erfährt beim Vermischen zweier Fll. jede von ihnen eine Änderung ihres Binnendruckes, wodurch auch ihr Molekularvolumen verändert wird. Bezeichnet man mit $v_1\ v_2$ die Molekularvolumina, mit $\beta_1\ \beta_2$ die Kompressibilitätskoeffizienten, mit $\varphi_1\ \varphi_2$ die Binnendrucke der Komponenten eines binären Gemisches und mit d die beim Mischungsvorgang stattfindende Volumenänderung, dann ist einerseits

$$d = k\,x\cdot(1-x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

und andererseits:

$$d = \beta_1\,v_1\,(\varphi-\varphi_1)\,x + \beta_2\,v_2\,(\varphi-\varphi_2)\,(1-4) \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Wird noch der additive Charakter des Binnendruckes der Gemische (φ) vorausgesetzt, dann ist:

$$d = (\beta_1\,v_1-\beta_2\,v_2)\,(\varphi_2-\varphi_1)\,x\,(1-x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

und aus Gleichung (1) (3) folgt:

$$k = (\beta_1\,v_1-\beta_2\,v_2)\,(\varphi_2-\varphi_1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Die Richtigkeit dieser Gleichung und somit auch der bei ihrer Ableitung gemachten Voraussetzungen wird durch die Ergebnisse der vorhergehenden experimentellen Unters. des Vf. über den Charakter der Kompressionskonstante bestätigt. Aus derselben folgte: 1. daß zwei Stoffe nur dann isofluid sein können, falls sie dem Gesetze der korrespondierenden Zustände folgen, u. falls ihre kritischen Drucke einander gleich sind. In diesem Falle werden auch ihre Binnendrucke einander gleich, d. h. $\varphi_1 = \varphi_2$, also $k = 0$. — 2. Große Unterschiede der kritischen Drucke der Komponenten bedingen große Unterschiede ihrer Binnendrucke und demnach auch große Werte der Kompressionskonstante. Wegen des Faktors $(\beta_1\,v_1-\beta_2\,v_2)$ in Gleichung (4) kann aber zwischen k und $(\varphi_2-\varphi_1)$ kein direkter Parallelismus bestehen. — 3. Für Stoffe, die verschiedenen Klassen von Verbb. gehören, besteht kein direkter Parallelismus zwischen $(\pi_1-\pi_2)$ und $(\varphi_1-\varphi_2)$. — 4. Die Gemische zweier isofluider Stoffe mit einem dritten Stoffe können verschiedene Kompressionskonstanten aufweisen, denn die Größe dieser letzteren ist noch von dem Verhältnis der Faktoren $(\beta_3\,v_3-\beta_1\,v_1 \gtrless (\beta_3\,v_3-\beta_2\,v_2)$ abhängig. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges **42**. 188—94. 26/3. Petersburg. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

L. Bloch, *Chemische Reaktionen und Ionisation beim Durchstreichen von Gasblasen.* (Vgl. DE BROGLIE, BRIZARD, S. 499.) Rkk. auf trockenem Wege sind niemals von Ionisationserscheinungen begleitet. Während z. B. bei der Darst. von *Wasserstoff* aus Zn und wss. HCl der entstehende Wasserstoff stets ionisiert ist, kann man bei der Einw. von trockenem HCl auf Zn-Pulver bei 225° keine Ionisation beobachten, obwohl sich in beträchtlicher Menge $ZnCl_2$ bildet. Das Vorzeichen der elektrischen Ladung ist negativ, wenn man frisches Zn verwendet (das langsam angegriffen wird). Mit schon einmal angegriffenem Zn erhält man positive Ladungen (die Einw. von HCl ist in diesem Falle sehr lebhaft). Unter den ersten Versuchsbedingungen entwickelt sich der Wasserstoff in relativ kleinen, im zweiten Falle in großen Blasen. Wenn die Rk. schwächer wird, werden die Gasblasen kleiner, und das Vorzeichen der Ladung wird wieder negativ. Läßt man direkt Wasserstoff durch Fll. perlen, so erhält man positive Ladungen. Die Intensität der Ionisationserscheinung ist nicht an die Menge des Wasserstoffs gebunden; man erhält z. B. starke Effekte, wenn man nur 0,1 ccm Gas pro Minute entwickelt. Wird aber die Oberfläche des angesäuerten W. mit einer fremden Fl. (Benzol z. B.) überschichtet, so hört die Ionisation auf. Aus diesen und anderen Erscheinungen schließt der Vf., daß die Ionisation bei chemischen Rkk. auf feuchtem Wege ein Oberflächenphänomen darstellt, ebenso wie die Ionisation durch „Barbotage". (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 694—96. [14/3.*].) BUGGE.

L. Vegard, *Über die Polarisation der X-Strahlen im Vergleich zu ihrem Vermögen, Kathodenstrahlen hoher Geschwindigkeit zu erregen.* (Vgl. BARKLA, Proc. Royal Soc. London. Serie A. **77**. 247; C. **1906**. I. 1137.) Der Vf. konnte mittels einer vollständig einwandfreien Methode (Versuchsanordnung s. Original) die Existenz der Polarisation von primären X-Strahlen nachweisen. Es zeigte sich, daß das X-Strahlenbündel aus einem polarisierten und einem nichtpolarisierten Teil besteht. Der polarisierte Teil besitzt in etwas höherem Maße die Fähigkeit, Kathodenstrahlen von hoher Geschwindigkeit zu erzeugen. Das Verhältnis $\varepsilon_2/\varepsilon_1$ variiert in dem Sinne, daß es im allgemeinen größer bei einem größeren absoluten Wert der Polarisation ist; da die Polarisation mit zunehmender Weichheit der Röhre zunimmt, wächst also $\varepsilon_2/\varepsilon_1$ mit der Weichheit. Abblendung des Primärbündels durch Al-Platten vor dem Auftreffen auf den Radiator vermehrt die Polarisation etwas. Die Fähigkeit des polarisierten Teiles, Kathodenstrahlen hervorzurufen, wurde dadurch nicht merkbar beeinflußt, während beim unpolarisierten Teil diese Fähigkeit im gleichen Falle zunahm, so daß ε_1 fast $= \varepsilon_2$ wurde. Der Einfallswinkel der Kathodenstrahlen hatte unter sonst gleichen Bedingungen einen kleinen, aber merkbaren Einfluß auf die Polarisation. Für einen größeren Winkel war die Polarisation größer. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **83**. 379—93. 22/3. [13/1.*] Christiania. Univ.) BUGGE.

S. Kinoshita, *Die photographische Wirkung der α-Teilchen aus radioaktiven Substanzen.* Der Vf. untersuchte, in welcher Weise die *photographische Wirksamkeit* der *α-Teilchen* aus *Radium-C* längs der Strecke ihrer Reichweite variiert. Weitere Verss. bezweckten, den Zusammenhang zwischen der photometrischen Dichte des von α-Strahlen getroffenen und entwickelten Films und der Zahl der auffallenden α-Teilchen klarzulegen. Endlich wurde versucht, festzustellen, ob ein einzelnes α-Teilchen imstande ist, einen wahrnehmbaren photographischen Effekt hervorzubringen. Von den zahlreichen Resultaten der Unters., die sich meist einer auszugsweisen Wiedergabe entziehen, seien folgende erwähnt.

Der Vf. nimmt an, daß dem Mechanismus des durch α-Teilchen hervorgerufenen photographischen Prozesses eine Ionisierung der Silberhalogenmoleküle zugrunde

liegt. Während aber bei der Absorption der α-Teilchen in Gasen teilweise Wiedervereinigung der gebildeten Ionen stattfindet, vollzieht sich in festen Medien unter diesen Umständen keine Wiedervereinigung. Wahrscheinlich rührt dies daher, daß das umgebende Medium, die Gelatine, die in Freiheit gesetzten Halogenionen absorbiert. Die photometrische Dichte D eines Films bei vollständiger Entwicklung (die ein Maß für die Menge des durch die α-Teilchen veränderten Silbers ist) ist konstant, solange N, die Zahl der auftreffenden α-Teilchen konstant bleibt; sie ist unabhängig von der Intensität der α-Strahlen. Erst wenn die von den α-Teilchen durchlaufene Strecke ca. 96% des Gesamtwegs übersteigt, nimmt die photographische Wirksamkeit rasch auf Null ab. Bei dem verwendeten sehr empfindlichen „Instantaneous"-Film wird ein Silberhalogenkorn stets von mindestens einem α-Teilchen getroffen; $^1/_3$ der α-Teilchen treffen im Durchschnitt zwei Silberhalogenkörner. Bei Verwendung des „Ordinary"-Films wird immer ein Silberhalogenkorn von einem und nur einem α-Teilchen getroffen. Wird ein Silberhalogenmolekül innerhalb eines Silberhalogenkorns durch ein α-Teilchen ionisiert,so wird das ganze Korn dadurch entwicklungsfähig; andere, vorher nicht ionisierte Körner können nicht reduziert werden. — Der Vff. hofft, durch Präparierung eines geeigneten Emulsionsfilms und durch Benutzung eines Mikroskops von starker Vergrößerung die photographische Methode so zu verfeinern, daß sie zur genauen Zählung der α-Teilchen angewendet werden kann. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. **83**. 432 bis 453. 22/3. 1910. [9/12.* 1909.].) BUGGE.

Maurice Lombard, *Über die chemischen und biologischen Eigenschaften der Quarzlampen.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 186—91. 20/3. [3/2.] Paris. Städt. Lab. — C. **1910**. I. 1482.) GUGGENHEIM.

J. de Kowalski, *Über den Einfluß der Temperatur auf die Fluorescenz und über das Gesetz von Stokes.* (Le Radium **7**. 56—58. — C. **1910**. I. 1408.) v. ZAWIDZKI.

Wojciech Swietosławski, *Thermochemische Untersuchungen der organischen Verbindungen.* Dritte Mitteilung. *Stickstoffhaltige Verbindungen.* (Ztschr. f. physik. Ch. **72**. 49—83. 2/4. — C. **1909**. II. 676.) v. ZAWIDZKI.

Anorganische Chemie.

P. von Weimarn, *Über die Erscheinungen beim Vermischen des Wassers mit flüssiger Luft.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 230—32. 26/3.; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**. 191—92. — C. **1910**. I. 1414.) v. ZAWIDZKI.

P. von Weimarn, *Über kolloides Eis.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 226—30. 26/3.; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**. 181—83. — C. **1910**. I. 1414.) v. ZAWIDZKI.

Wolfgang Ostwald, *Über kolloides H_2O.* (Vgl. v. WEIMARN, S. 1414.) Ausgehend von der Ansicht, daß kolloide Lsgg. Einzelfälle disperser Systeme darstellen, die durch bestimmte Werte des Dispersitätsgrades charakterisiert sind, erscheint es selbstverständlich, daß man jeden beliebigen Stoff durch passende Auswahl des Dispersionsmittels in kolloidem Zustande erhalten kann. Wird diese allgemeine Möglichkeit des kolloiden Zustandes zugegeben, so handelt es sich nur noch um allgemeine experimentelle Methoden, mit deren Hilfe man den Stoffen die betreffenden Dispersitätswerte erteilen u. sie in diesem Zustande festhalten kann. Nach SVED-

BERG gibt es zwei Wege, die zu diesem Ziele führen; einerseits Aufteilung grobdisperser Systeme (Dispersionsmethoden), andererseits aber Aggregation ion- und molekulardisperser Phasen (Kondensationsmethoden). Damit die zu kondensierende Phase auf ihrem kolloiden Durchgangsstadium zu grobdispersen Systemen sich festhalten läßt, müssen nach den Unterss. von v. WEIMARN vor allem zwei Bedingungen eingehalten werden: der in den kolloiden Zustand zu bringende Stoff darf in dem Dispersionsmedium nur wenig ion- u. molekulardispers l. sein, u. die Kondensationsgeschwindigkeit muß sehr groß sein.

Geleitet durch obige Grundsätze, versuchte Vf., das *Wasser* in kolloidem Zustande darzustellen. Berücksichtigt man die Formarten dieses Stoffes, so lassen sich für ihn acht verschiedene kolloide Zustände voraussehen, und zwar im fl. Dispersionsmittel: kolloides Eis, kolloides W. u. kolloider Schaum; im gasförmigen Dispersionsmittel: kolloider Schnee und kolloider Nebel; schließlich im festen Dispersionsmittel: kolloides Eis, kolloides W. und kolloider Wasserdampf. Da es aber Kolloide gibt, in welchen die disperse Phase auch im Überschuß vorhanden sein kann, so wird dadurch die Zahl obiger möglichen Kolloidzustände des W. verdoppelt. Bekanntlich existieren aber mehrere feste Modifikationen des Eises, die alle als disperse Phasen oder Dispersionsmittel auftreten können. — Im allgemeinen läßt sich die Zahl der möglichen dispersen Gebilde desselben Stoffes, der in p verschiedenen Phasen auftritt, durch die Gleichung $2(p^2-1)$ festsetzen.

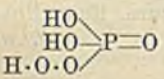
Angesichts dieser großen Zahl der möglichen *kolloiden Zustände des Wassers* beschränkte Vf. seine experimentellen Unterss. auf Systeme: Fl + F und Fl + Fl, d. h. auf Darst. des kolloiden Eises und des kolloiden W. in fl. Dispersionsmitteln. Entsprechend den angeführten Grundsätzen der „Kolloidsynthese“ wählte er als Dispersionsmittel Fll., in denen W. wl. ist, namentlich: Toluol, o- u. m-Xylol, Bzl., Lg., Chlf., Schwefelkohlenstoff, Ä. u. Brom. Desgleichen wurde die große Kondensationsgeschwindigkeit des molekulardispers gel. W. durch Anwendung niedriger Tempp. erzielt. Zu dem Zwecke hatte Vf. kleine Mengen (5 ccm) der Lsgg. des W. in den genannten Fll. in dünnwandige Glas- oder Metallröhren getan u. diese letzteren durch Eintauchen in verschiedene Kältemischungen, schnell auf —20 bis —25° abgekühlt. Die haltbarsten Sole wurden auf diese Weise in Xylol u. Chlf. erhalten. Bei relativ großen Wasserkonzz. (0,1%) bekam Vf. feinkörnige, krystallinische Ndd., bei verdünnteren Lsgg. schneeweiße Gerinnsel, bei noch größeren Verdünnungen weißliche bis graue Eissuspensionen. Die Teilchengröße dieser Suspensonen ließ sich makroskopisch aus ihrem Trübungsgrad, sowie ihrer Opalescenzstärke abschätzen. Die grauen, blaugelb opalisierenden Sole stellten wirkliche *kolloide Eislösungen* dar, sie ließen sich unverändert durch die meisten Papierfilter filtrieren (auch Papier Nr. 602), woraus sich der Durchmesser ihrer Eispartikel unbeträchtlich kleiner als 1 μ ergab. Solche stark opalisierende Suspensoide wurden nur in Lsgg. erhalten, die weniger als 0,05% W. enthielten. Auch die Abkühlungsgeschwindigkeit der Lsgg. übte einen bestimmenden Einfluß auf den Dispersitätsgrad der suspendierten Eispartikelchen aus. Mit zunehmender Abkühlungsgeschwindigkeit, besserer Wärmeleitfähigkeit des Materials der Reagensröhren wurden durchsichtigere, feinere Suspensoide erhalten. Noch wirksamer in dieser Richtung erwiesen sich Zusätze von Schutzkolloiden, insbesondere von Mastix, Aluminiumstearat, -palmitat und -oleat; weniger wirksam Zusätze von Kautschuk u. Kolophonium. Sie wirkten ganz frappierend im Sinne einer Verminderung der Teilchengröße. Die erhaltenen Lsgg. waren wenig trübe, dafür prachtvoll gelbblau opalisierend, am schönsten Lsgg. in Chlf. mit Zusatz von 0,05—0,2% Aluminiumpalmitat und -oleat. — Je höher dispers die erhaltenen Sole waren, desto länger ließen sie sich aufbewahren. Ihre Stabilität wurde besonders durch Zusatz von Schutzkolloiden (Mastix, Palmitate und Oleate) erhöht, so daß sie sich 4—5 Stdn.

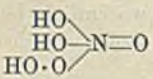
lang erhalten konnten. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide **6**. 183—91. März. Leipzig. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

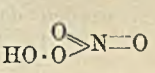
Julius Schmidlin und **Paul Massini**, *Phosphormonopersäure und Überphosphorsäure.* Als *Phosphormonopersäure* wird die der CAROschen S. analoge Phosphorverb. bezeichnet. Man stellt sie zweckmäßig durch Einw. von 30%ig. H_2O_2 (Perhydrol MERCK) auf P_2O_5 dar. (Experimentelle Einzelheiten vgl. im Original.) Die S. ist nur in stark verd. Lsg. beständig. Bei höherer Konzentration, sowie in alkal. oder neutraler Lsg. ist sie weniger stabil. Hochkonz. Lsgg. besitzen den auch bei der CAROschen S. beobachteten Chlorkalkgeruch. Die Lsgg. der Phosphormonopersäure zeigen alle Oxydationswirkungen der CAROschen S., wie Abscheidung von J aus HJ, Oxydation von Anilin zu Nitroso- und Nitrobenzol. Abweichend von der CAROschen S. führt die Phosphormonopersäure in der Kälte Mn-Salze in Permangansäure über, erweist sich als ein empfindliches Reagens auf Mn und findet vorteilhaft zum Nachweis desselben an Stelle der CRUMschen Rk. (VOLHARDschen Rk., LIEBIGS Ann. **198**. 362) Anwendung. Lsgg. der S., die durch Elektrolysieren von dem überschüssigen H_2O_2 befreit sind, geben mit manganhaltigen Lsgg. in der Wärme sofort, in der Kälte nach halbstünd. Stehen Violettfärbung. — Da die Reindarst. und Analyse der S. infolge der Unbeständigkeit der Salze Schwierigkeiten bereitet, so ist ihre empirische Formel, H_3PO_5, durch Bestimmung der maximalen Sauerstoffmenge, die ein Molekül P_2O_5 zu binden vermag, ermittelt worden. Dieser konstante, von der Menge des vorhandenen H_2O_2 unabhängige Maximalwert wird bei der Einw. von 88- u. höher prozentigem H_2O_2 auf P_2O_5 erhalten und entspricht dem Verhältnis $P_2O_5 : 2O$ oder $H_3PO_4 : O$. Eine neutrale Lsg. von Phosphormonopersäure gibt mit $AgNO_3$ eine anfangs dunkle, aber rasch weiß werdende Färbung von Ag-Monoperphosphat, die nach einigen Stunden unter Entw. von ozonhaltigem Sauerstoff in das gelbe orthophosphorsaure Ag übergeht. Die Phosphormonopersäure ist daher ein Derivat der Orthophosphorsäure und besitzt die Formel I. Ihre B. entspricht der Gleichung:

$$P_2O_5 + 2H_2O_2 + H_2O = 2H_3PO_5.$$

Beim Übergang von Phosphormonopersäure in Orthophosphorsäure tritt im Gegensatz zu der CAROschen S. keine Änderung in der Basizität der S. ein. — Neutrale Lsg. von Phosphormonopersäure geben mit Schwermetallsalzen Salze dieser Säure, die sich rasch unter O-Entw. in Phosphate umwandeln.

I. 

II. 

III. 

Schwefelsäure, die geringe Mengen W. enthält, wie die gewöhnliche konz. S., gibt mit 30%ig. H_2O_2 neben CAROscher S. die *Überschwefelsäure*, falls die Schwefelsäure in großem Überschuß vorhanden ist (vgl. WILLSTÄTTER, HAUENSTLIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1846; C. **1909**. II. 100). In ähnlicher Weise vermag die (sirupöse) Pyrophosphorsäure in sehr großem Überschuß mit wenig H_2O_2 neben Phosphormonopersäure geringe Mengen *Überphosphorsäure* zu bilden. Diese S. ist bisher nur durch die B. von Anilinschwarz charakterisiert. Ihre Menge wird durch die langsame Abscheidung von J aus HJ bestimmt, Der S. dürfte als Analogon der Überschwefelsäure die Formel $H_4P_2O_8$ zukommen. Phosphorpentoxyd gibt bei der Einw. von Ozon keine Überphosphorsäure. Im Gegensatz hierzu liefert SO_3 mit ozonisiertem Sauerstoff das *Anhydrid der Überschwefelsäure*, S_2O_7 (vgl. BERTHELOT, C. r. d. l'Acad. des sciences **86**. 20. 277; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**. 275). Auch rauchende Schwefelsäure gibt beim Durchleiten von ozonisiertem Sauerstoff

Überschwefelsäure, konz. H_2SO_4 wirkt dagegen nicht mehr. — Bei der Einw. von H_2O_2 auf Salpetersäureanhydrid wird HNO_3 und unverändertes H_2O_2 erhalten, eine höher oxydierte Säure kann nicht nachgewiesen werden. Die von RASCHIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4585; C. **1908**. I. 204) entdeckte *Übersalpetersäure*, HNO_4, entspricht nach ihrer B. wahrscheinlich nicht der Stickstoffpersäure (II. oder III.), sondern kann gewissermaßen als Hydroperoxydester der salpetrigen S., O : N·O·OH, aufgefaßt und als übersalpetrige S. bezeichnet werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1162—71. 23/4. [6/4.] Zürich. Chem. Lab. d. Schweiz. Polytechn.) SCHMIDT.

John Jacob Fox und **Arthur Josiah Hoffmeister Gauge**, *Die Löslichkeit von Kaliumsulfat in konzentrierten wässerigen Lösungen von Nichtelektrolyten.* (Vgl. FOX, Journ. Chem. Soc. London **95**. 885; C. **1909**. II. 792.) Die Verss. mit Äthylalkohol, Äthylenglykol, Glycerin, Mannit, Chloralhydrat, Sucrose, Aceton und Pyridin (über die Löslichkeit vgl. Kurventafel im Original) bei 25° ergaben ähnlich denen von GIRARD (Bull. Soc. Chim. Paris [2] **43**. 552) und von ROTHMUND und WILSMORE (Ztschr. f. physik. Ch. **40**. 619; C. **1902**. II. 4), daß wie durch Elektrolyte, auch durch Nichtelektrolyte die Löslichkeit von K_2SO_4 in W. vermindert wird. Die Änderung der Löslichkeit wurde in bezug auf eine bestimmte Menge W. gemessen, z. B. 1000 Mol. Mit einer steigenden Anzahl der Hydroxylgruppen im Molekül vermindert sich die fällende Wrkg. der Nichtelektrolyte. In keiner Kurve ist ein Anzeichen einer Diskontinuität wahrzunehmen, so daß in dieser Hinsicht von der Existenz von bestimmten einfachen Hydraten nichts zu bemerken ist. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 377—85. März. East London Coll. Univ. London.) BLOCH.

O. Langkopf, *Über die Aufbewahrung von Alaun in Zinkgefäßen.* Eine in den Tropen befindliche Zinkbüchse mit Alaun hatte sich mit einer weißen Kruste überzogen, und in den Wänden waren Löcher entstanden. (Temp. der Räume 30—39°.) Die Lsg. der Kruste enthielt K_2SO_4 und $ZnSO_4$. Das Zn hatte sich wohl oxydiert, das ZnO hatte aus Alaun Al_2O_3 abgeschieden und sich mit H_2SO_4 zum Sulfat verbunden. Ein fehlender Rest von K_2O u. SO_3 muß als $ZnSO_4$ in den Alaun gewandert sein. (Pharm. Zentralhalle **51**. 333—34. 28/4. Homburg v. d. H.) BLOCH.

G. Powarnin, *Über die Hydrolyse der Salze der Al'''- und Cr'''-Kationen.* (Vgl. S. 240.) Die Abhandlung bringt Berichtigung eines Fehlers, den Vf. bei der Berechnung der EMKK. begangen hat. Die allgemeinen Ergebnisse seiner früheren Unters. werden dadurch nicht wesentlich beeinflußt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 207—13. 26/3. Moskau. Techn. Hochschule.) v. ZAWIDZKI.

A. Vosmaer, *Eisenlegierungen.* (Vgl. The mechanical and other properties of iron and steel in connection of their chemical composition, London, F. N. SPON [1892].) Zusammenfassende Darst. über die *modernen Spezialle gierungen des Eisens.* (Chemisch Weekblad **7**. 361—71. 23/4.) GROSCHUFF.

N. Konstantinow, *Über die Phosphide des Eisens.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **66**. 209—28. 11/4. — C. **1910**. I. 601.) v. ZAWIDZKI.

Em. Vigouroux, *Beitrag zur Kenntnis des Systems Nickel-Kupfer.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 191—96. 20/3. C. **1910**. I. 606.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

A. Korczyński, *Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 167; C. **1909**. I. 740.) Vf. schildert die Bestrebungen, den Zusammenhang zwischen Farbe u. Konstitution organischer Verbb. klarzulegen, wobei die Ergebnisse der neueren Unterss. von HANTZSCH und seinen Schülern besonders hervorgehoben werden. (Kosmos **35**. 106—34. 30/1. Sep. vom Vf.) V. ZAWIDZKI.

Paul Sabatier und **A. Mailhe**, *Über den Mechanismus der Dehydratation der Alkohole durch Katalyse mittels verschiedener Metalloxyde.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1734; C. **1909**. II. 506.) Verschiedene Oxyde, wie Thorerde, Al_2O_3, blaues Wolframoxyd, zerlegen die Alkohole zwischen 300 und 350° bekanntlich in H_2O und Äthylenkohlenwasserstoff. In gewissen Fällen, wenn man bei genügend tiefer Temp. arbeitet, ist die Abspaltung von W. eine unvollständige u. beschränkt sich auf die B. des Äthers. Diese Rkk. gleichen völlig denjenigen der konz. H_2SO_4. So dürfte *Thorerde* zuerst einen Ester bilden:

$$2\,C_nH_{2n+1}OH + ThO_2 = H_2O + ThO(OC_nH_{2n+1})_2,$$

der darauf bei mäßiger, bezw. stärkerer Steigerung der Temp. Äther, bezw. Äthylen-Kohlenwasserstoff liefert:

$$ThO(OC_nH_{2n+1})_2 = ThO_2 + (C_nH_{2n+1})_2O,$$
$$ThO(OC_nH_{2n+1})_2 = ThO_2 + H_2O + 2\,C_nH_{2n}.$$

Bei der Thorerde ist die letztere Rk. übrigens fast die einzige.

Die Wasser abspaltenden Oxyde müssen demnach bei 300—350° auch Katalysatoren der Esterifizierung der Alkohole durch die organischen SS. sein, vorausgesetzt, daß die organische S. nicht selbst durch das Oxyd katalysiert wird. Thorerde und Tonerde wären hier also auszuschließen, dagegen ist *Titandioxyd*, TiO_2, verwendbar. Leitet man z. B. ein Gemisch aus gleichen Mol. A. und Essigsäure über 300° h. TiO_2, so wird über die Hälfte der S. esterifiziert, während bei Abwesenheit des Katalysators die *Esterifizierung* gleich Null ist. — Ebenso beruht die B. der *Amine* beim Überleiten von A. und NH_3 über 360° h. Oxyde (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 898; C. **1909**. I. 1745) darauf, daß die Einw. des NH_3 auf den intermediär entstehenden Ester rascher verläuft, als die Zers. dieses Esters zu dem Äthylenkohlenwasserstoff. — Infolge der nur schwach sauren Eigenschaften der diesen Oxyden entsprechenden Metallhydrate werden die intermediär entstehenden, unbeständigen Ester durch H_2S unter B. von *Thiolen* zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 823—26. [29/3.*].) DÜSTERBEHN.

Marcel Guerbet, *Kondensation des sekundären Butylalkohols mit seinem Natriumderivat; Bildung der sekundären Dibutyl- und Tributylalkohole.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 999.) Nachzutragen ist folgendes. *Sekundärer Tributylalkohol*, $C_{12}H_{26}O$, D.° 0,9210. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 208—15. 20/3.) DÜSTERBEHN.

K. A. Hofmann, **Heinrich Hock** und **Rudolf Roth**, *Diazoverbindungen aus Aminoguanidin, Beiträge zur Kenntnis der Diazohydrazoverbindungen (Tetrazene).* Vff. berichten über die nähere Unters. des (S. 1419) aus Aminoguanidinnitrat und Natriumnitrit erhaltenen *Diazohydroxyds*, $C_2H_7N_{10}\cdot OH$; wahrscheinlich bildet der

Körper die Pseudobase der dargestellten Salze, indem eine N-Kette entweder als freie Nitrosamingruppe, $\cdot NH\cdot NH\cdot NO$, oder als Antidiazohydratgruppe, $NH\cdot N:N\cdot OH$, mit innerer Salzbildung vorliegt u. bei der Säureaufnahme eine Umlagerung erfolgt. Den Zusammenhang der beiden C-Atome bewirkt eine Dihydrazogruppe: $(NH:)(NH_2\cdot)C\cdot NH\cdot NH\cdot N:N\cdot C(:NH)N_3H_2O$. Die Substanz ist also als *Guanylnitrosoaminoguanyltetrazen* oder *Guanyldiazoguanyltetrazen* zu bezeichnen. Aufspaltung mit NaOH führte einerseits zu NH_3 und Cyanamid, andererseits zu dem beim Ansäuern entstehenden *Tetrazylazoimid.* Die Spaltung entspricht der von CURTIUS beim Hippurylphenylbuzylen beobachteten. Das zunächst gebildete Azidnitrosoaminoguanidin, $N_3\cdot C(NH)N_3H_2O$, geht beim Ansäuern in Tetrazylazoimid über; behandelt man die alkal. Lsg. mit Cu-Acetat, so entsteht das Cuprisalz $N_3\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N—Cu—O}{\diagdown NH\cdot N:N}\cdot$ — Guanyltetrazyltetrazen, $(HN)(H_2N)C\cdot NH\cdot NH\cdot N:N\cdot CN_4H$, wird durch Lauge in analoger Weise gespalten wie Guanyldiazoguanyltetrazen, unterscheidet sich aber sonst wesentlich von ihm; daraus folgt, daß keine fertige, geschlossene Tetrazylgruppe vorhanden ist.

Guanyldiazoguanyltetrazen entsteht auch, wenn man NH_3-Aminoguanidinnitratlsg. mit salpetrigen Dämpfen sättigt; Pulver von wetzsteinförmig zugespitzten Prismen (durch Verunreinigung gelb). Beim Kochen mit W. entweicht N_2, und es entsteht *Aminotetrazol;* gegen konz., wss. NH_3 ist die Substanz beständig (Unterschied von den *syn*-Diazohydraten, bezw. Diazoanhydriden des Benzols). KCN-Lsg. (10%) greift in 20 Min. kaum an, desgl. 10%ige Mineralsäuren; selbst bei monatelangem Liegen an der Luft tritt keine Zers. ein. — Gegen die Annahme einer freien $\cdot N:N\cdot OH$-Gruppe spricht die neutrale Rk. gegen Lackmus (wenn man nicht innere Salzbildung annimmt). Das Vorhandensein einer primären Nitrosamingruppe ist möglich. — Mit *β-Naphthol* in A. liefert die Substanz rotgelbe Färbung; salzsaure, alkoh. Lsgg. von α- und β-Naphthylamin werden braunrot, bezw. rotgelb. Diese Rkk. stehen mit der Annahme einer Nitrosamin- wie einer Antidiazogruppe in Einklang.

Da bei der Salzbildung Umlagerung eintritt, lassen die früher beschriebenen Salze keine Entscheidung treffen über das Vorliegen einer oder der anderen Gruppe; die Salze sind viel explosiver als die Pseudobase. Sie geben beim Kochen mit W. den N vollständiger ab als diese, wenn sie mit W. oder verd. SS. gekocht wird; in A. sind sie nicht unl. und brauchen bei der B. wie bei der Hydrolyse mehr Zeit, als zur Anlagerung oder Abspaltung der S. erforderlich sein dürfte. — Trotz des Mangels an freier S. ist die Diazotierung, bezw. Nitrosierung des Aminoguanidins bei der Darst. vollständig; denn die Substanz wird unter alkoh. Na-Acetatlsg. bei wiederholtem Einleiten von überschüssigen Nitritgasen in 5 Tagen nicht verändert; nur in stark salz- oder salpetersaurer Lsg. erfolgt Veränderung. — $KMnO_4$ (in H_2SO_4), sowie Ferricyankalium in alkal. Lsg. bewirken kräftige N_2-Entw. — Guanyltetrazylbuzylen aus Diazotetrazol und Aminoguanidin gibt mit NaOH unter NH_3-Entw. eine gelbe Lsg., aus der durch Ansäuern mit HNO_3 durch $AgNO_3$ ein gelber Nd. fällt, dem durch NH_3-W. Tetrazylazoimidsilber, N_3CN_4Ag, entzogen wird; Cyanamidsilber bleibt ungelöst.

KOH u. NaOH lösen das an sich unl. Diazohydrat $C_2N_{10}H_8O$ unter tiefgehender Veränderung sofort auf; nach kurzer Zeit verliert die alkal. Lsg. die Fähigkeit, β-Naphthol gelbrot zu färben, wenn man ansäuert und wieder alkal. macht. Läßt man die alkal. Lsg. im Vakuum über H_2SO_4 eindunsten, so verpufft die noch feuchte M. Festes Na-Amalgam, auf das luftfeuchte Diazohydrat gebracht, bewirkt Explosion. Das zuerst entstandene Aziddiazoguanidin kuppelt noch, geht aber beim Ansäuern in Tetrazylazoimid, $N_3\cdot CN_4H$, über. — Tetrazylazoimidsilber,

$N_3 \cdot CN_4Ag$, glänzendweiße Schuppen, explodiert beim Erwärmen unter W. oder im halbtrockenen Zustand beim Streichen mit einer Federfahne furchtbar; die Analyse war nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln ausführbar. — Das in der alkal. Lsg. vorhandene Zwischenprod., wahrscheinlich *Aziddiazohydrat*, $N_3 \cdot C(NH)N_3H_2O$, konnte in Form des Cu-Salzes, $Cu \cdot CHON_7$, isoliert werden; dünne Platten, im auffallenden Licht himmelblau, im durchfallenden hellgrünlich; explodiert, trocken, durch Reibung oder Erhitzen heftiger als Silberazid mit starkem Geruch nach HCN. Der Eindampfrückstand mit HCl oder HNO_3 explodiert unter W. beim Berühren mit dem Glasstab äußerst heftig. Beim Digerieren mit $AgNO_3$-Lsg. erhält man $N_3 \cdot CN_4Ag$. — *Carbamidimidazidperchlorat*, $CN_5H_3, ClO_4H + 1^1/_2H_2O$, aus Aminoguanidinnitrat, 20%ig. Überchlorsäure u. Na-Nitrit; farblose, glasglänzende, sechsseitige, doppeltbrechende, dicke Tafeln beim Konzentrieren der alkoh. Lsg. im Vakuum; spielend ll. in W. mit saurer Rk. $AgNO_3$ bewirkt nach Zusatz von NH_3 eine gelbe Fällung, aus der NH_3 Silberazid auslöst, während Cyanamidsilber hinterbleibt. Auf Papier abgebrannt, blitzt das Salz auf wie Schießbaumwolle; unter dem Hammer detoniert es sehr heftig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1087—95. 23/4. [9/4.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.) JOST.

V. Hâncu, *Antwort auf die Kritik des Herrn Ostrogovich über meine Veröffentlichung: „Die Tautomerisation der cyclischen Ketone"*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3186; C. **1909**. II. 1316.) Vf. hatte seinerzeit an Stelle von Versuchszahlen nur die Kontrollziffern angeführt; er teilt nunmehr die für die beiden Ester beobachteten Zahlen mit. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1193. 23/4. [21/3.].) JOST.

James Dewar und **Humphrey Owen Jones**, *Die Umwandlung von Schwefelkohlenstoff in ein gasförmiges Produkt, welches nahe der Temperatur der flüssigen Luft kondensierbar und explosiv ist.* Es wurde eine CS_2 enthaltende Kugel an ein ringförmiges Gefäß angeschmolzen, durch welches die stille elektrische Entladung geführt werden konnte; das letztere war an ein U-Rohr angeschmolzen, das in Verb. mit einer Holzkohle enthaltenden Vorlage stand. Während die Kugel mit CS_2 in fl. Luft eingetaucht war, wurde der Rest des App. durch Erhitzen u. Evakuieren vollständig getrocknet und gereinigt; dann wurde abgeschmolzen u. die Kugel mit Holzkohle in fl. Luft gekühlt. Der App. wurde dann evakuiert u. die Temp. der Kugel mit CS_2 auf —80° erhöht. Dabei ging ein rascher Strom von CS_2-Dampf von etwa 1 mm Druck durch den „Ozonisator" und das U-Rohr und wurde in der Kugel mit Holzkohle kondensiert. Bei Erhöhung der Temp. des U-Rohres blieb kein Rückstand darin. Wurde dann die stille Entladung durch die Dämpfe im Ozonisator streichen gelassen, so trat ein bläuliches Aufleuchten ein, u. nach 5 Min. hatte sich ein brauner Ring von *polymerem Kohlenmonosulfid* (vgl. S. 1596) im U-Rohr angesetzt; bei Erhöhung der Temp. im U-Rohr trat ein plötzliches Aufleuchten, begleitet von einer Detonation ein, u. das U-Rohr bedeckte sich zum Teil mit einem dunkelbraunen Absatz. Danach wurde CS_2-Dampf durch die stille elektrische Entladung in S und gasförmiges Kohlenmonosulfid gespalten; letzteres war mit unverändertem CS_2 bei der Temp. der fl. Luft kondensiert worden und hatte sich bei einer etwas höheren Temp. mit explosiver Heftigkeit zu einem festen braunen Körper polymerisiert. Auf jeden Fall scheinen die Verss. die Existenz eines neuen flüchtigen Kohlensulfids zu erweisen. Das Gas ist in Ggw. eines Überschusses von CS_2 ziemlich beständig u. wird beim Durchleiten durch ein kurzes rotglühendes Rohr nicht vollständig zers. Es wird nur sehr unbeständig im kondensierten Zustand, bei gewöhnlicher Temp., dann selbst bei niedrigem Druck u. in Ggw. eines großen Überschusses von CS_2. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. **83**. 526—29. 14/4. [10/2.*] Univ. Cambridge.) BLOCH.

Frédéric Reverdin, *Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf einige aromatische Nitroamine.* (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **29**. 376—80. 15/4. — C. **1910**. I. 1020.) SCHMIDT.

F. Rochussen, *Terpene und ätherische Öle.* Bericht über Fortschritte auf diesen Gebieten. (Chem.-Ztg. **34**. 385—87. 14/4. 407—11. 19/4.) ALEFELD.

K. A. Hofmann, August Metzler und **Kurt Höbold**, *Die Überchlorsäure als Reagens in der organischen Chemie.* (Vgl. S. 646.) Wie keine andere S. vermag Überchlorsäure noch die geringsten Affinitätsbeträge von Haupt- u. Nebenvalenzen zur B. schön krystallisierter Verbb. zu verwerten. Sie übertrifft hierin selbst die Pikrinsäure und eignet sich meist besser als diese zur *Trennung von Carbinolen, Ketonen und Aminen von harzigen Beimengungen.* In der Regel erhält man reine Perchlorate beim Behandeln der betreffenden Lsg. (Ä., Bzl., $C_2H_3Cl_4$, CCl_4) mit 70%ig. Überchlorsäure; auch kann die S. selbst als Lösungsmittel verwendet werden. Besonders schöne Krystalle gewinnt man aus Eg. bei der Konzentration im Vakuum. — Überchlorsäure wirkt meist bei 100° noch nicht oxydierend; die Handhabung der 70%ig. S. ist gefahrlos; selbst leicht verbrennbare Komponenten liefern Perchlorate, die erst über 130° verpuffen. — Bei schwach basischen Stoffen läßt sich die S. bereits durch W. wieder abspalten; bei stark basischen schüttelt man unter einem Lösungsmittel mit Kalk, K_2CO_3 oder einem K-Salz, dessen S. man an die Stelle der Überchlorsäure bringen will. — Zur Analyse schm. man mit Soda und bestimmt als AgCl; auch kann man ohne Zerstörung der Substanz mit alkoh. K-Acetat schütteln und das K-Perchlorat wägen. — Entgegen der allgemeinen Anschauung haben Triphenylamin und p-Tritolylamin noch basische Eigenschaften; sie bilden krystallisierte Perchlorate, n. wie anormale. Da diese n. Perchlorate farblos sind, verliert die Hypothese, daß bei sehr starker Belastung eines Atoms durch Phenylgruppen die Verb. mit S. eine farbgebende Umlagerung zur Folge habe, ihre Bedeutung. Das Überchlorsäureion wirkt nicht auxochrom; denn Isatin liefert ein farbloses, Azobenzol ein gelbes Perchlorat.

Cörulignonperchlorat, $C_{16}H_{16}O_6, 2ClO_4H$, grünglänzende, dunkelblaue Krystalle aus der tiefblauen Lsg. von Cörnlignon in konz. Überchlorsäure; unl. in Ä., Bzl., Chlf.; l. in Acetylentetrachlorid und Eg. (braun), in Nitrobenzol blau, dann braun; durch W. erfolgt vollkommene Hydrolyse. — *Galleinperchlorat*, $C_{20}H_{12}O_7, ClO_4H, 1^1/_2H_2O$, metallisch grünglänzende, tiefrot durchsichtige, lanzettartige Blätter; doppeltbrechend, parallel der langen Kante auslöschend. Ä. liefert eine rote Lsg., aus der sich bald hellrote Flocken von Gallein abscheiden; absol. A. löst bräunlichrot; W. spaltet sofort. — *Isatinperchlorat*, $(C_8H_5O_2N)_2, ClO_4H, 2H_2O$, blaßgelbliche, fast farblose, viereckige, schräg abgeschnittene Prismen; wl. in Bzl. und C_2Cl_4 (gelb); bei der Hydrolyse durch W. oder A. entsteht orangerotes Isatin (auch durch Luftfeuchtigkeit). — *Indigo* liefert ein blauschwarzes Pulver, aus dem Wasser wieder Indigo abscheidet. — *α-Methylindolperchlorat*, C_9H_9N, ClO_4H; farblose, glasglänzende Prismen; zers. sich über 170°. — *Acridinperchlorat*, $C_{13}H_9N, ClO_4H$, vierseitige Prismen, von hellgrüngelb nach reingelb pleochroitisch; grüngelbe, sechsseitige Platten aus CCl_4; W. hydrolysiert verhältnismäßig wenig.

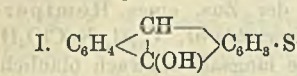
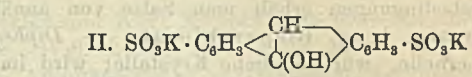
Phenazinperchlorat, $C_{12}H_8N_2, 2ClO_4H$, tiefrotes Krystallpulver von bläulichem Glanz, dünne Platten, von gelb nach violettbraun pleochroitisch; wird an der Luft schnell gelb; durch W. erfolgt vollkommene Hydrolyse. — *Azobenzolperchlorat*, $C_{12}H_{10}N_2, ClO_4H$, gelbes Pulver; weingelbe, bläulich reflektierende, doppeltbrechende Tafeln von sechsseitigem Umriß; verpufft bei 208°. — *Triphenylaminmonoperchlorat*, $C_{18}H_{15}N, ClO_4H$, aus stark gekühlter Lsg. der Komponenten in CCl_4; farblose, körnige Krystalle; verpufft bei 180°; wird durch die Luftfeuchtigkeit rasch ge-

spalten. Am Licht und beim Liegen im w. Zimmer tritt Grünfärbung auf. Die Lsg. von Triphenylamin in H_2SO_4 ist farblos. — *Triphenylaminhemiperchlorat*, $2(C_{18}H_{15}N), ClO_4H$, beim Eindunsten einer Eg.-Lsg. der Komponenten im Vakuum über Kalk; grünglänzende, würfel- und oktaederähnliche Krystalle; zers. sich bei 220°. Die grüne Farbe rührt wahrscheinlich von einer Beimengung her. — *p-Tritolylaminmonoperchlorat*, $C_{21}H_{21}N, ClO_4H$, blaßgrünliche, fast farblose, körnige Krystalle; verpufft gegen 180°; wird am Lichte rasch grün. Unter anderen Versuchsbedingungen erhält man Salze von annähernd der Zus. eines Hemiperchlorats, bezw. Bisperchlorats. — *Diphenylaminperchlorat*, $C_{12}H_{11}N, ClO_4H$, wasserhelle, würfelähnliche Krystalle; wird im Lichte langsam schwach bläulich. — Verss., die Überchlorsäure an ungesättigte Äthylendoppelbindungen anzulagern, waren bisher erfolglos. — *Chrysen* läßt sich mit Überchlorsäure vorzüglich reinigen. — Das rote *Diphenylfulven* (Thiele) liefert einen hellgrünen Nd. der Zus. $C_{18}H_{14}, ClO_4H$, aus dem sich aber das Ausgangsmaterial nicht zurückgewinnen ließ. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1080—86. 23/4. [9/4.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) Jost.

Karl Schaum, *Der Dimorphismus des Benzophenons.* Als Schulbeispiel für die „monotrope" Dimorphie führt man gewöhnlich Benzophenon an. Der Vf. hat jedoch mit K. Schaeling gefunden, daß die Schmelzflüsse der beiden Modifikationen nach der Refraktion u. Viscosität, wenn auch kleine, so doch mit Sicherheit nachweisbare Unterschiede erkennen lassen. Daher ist für das Benzophenon (und auch für *p-Tolylphenylketon*) unzweifelhaft eine Art chemische Isomerie anzunehmen. Die Moleküle der beständigen α-Form wandeln sich beim Erhitzen des Schmelzflusses in die des β-Isomeren um, dessen Konz. mit der Höhe u. Dauer der Erhitzung zunimmt. Beim Abkühlen des Schmelzflusses wird diese Umwandlung nicht oder nur sehr langsam rückgängig, erfolgt dagegen sofort und vollständig durch Animpfen. Die instabile krystallisierte Form enthält wechselnde Mengen von α- u. β-Molekülen; je größer die Konz. der letzteren ist, umso beständiger erweist sich diese Modifikation gegen äußere Einflüsse. Beim Umwandeln dieser Krystallform in die stabile Modifikation werden alle β-Moleküle in α-Moleküle zurückverwandelt. (Chem.-Ztg. **34**. 417. 21/4. Leipzig.) Bloch.

C. Liebermann und **M. Zsuffa**, *Über Anthranolsulfosäuren.* Mit Rücksicht auf frühere Arbeiten von Liebermann über Anthrarobin sollten die Anthranole in einer auch in neutralem Zustande wasserlöslichen Form dargestellt werden. Hierzu scheinen die Sulfosäuren des Anthrachinons, des Alizarins, der Purpurine etc. geeignet. Die Reduktion der Sulfosäuren wurden nach dem von Liebermann und Gimbel (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 1854; C. **87**. 961) zur Darst. des Anthranols aus Anthrachinon angegebenen Verf. mit Sn und HCl in Eg. versucht und führt bei dem 9,10-anthrachinon-1-sulfosauren K, dem 9,10-anthrachinon-1,8-disulfosaurem K, alizarin-3-sulfosaurem Na, flavo- und anthrapurparinsaurem Na zu den entsprechenden anthranol-, bezw. di- und trioxyanthranolsulfosauren Salzen. Zweckmäßig arbeitet man mit viel Eg. und nicht zu viel konz. HCl u. führt die Reduktion in kurzer Zeit durch. Dabei verbleiben die Reduktionsprodd. trotz der relativ starken Konzentration der HCl noch zum allergrößten Teil in der Form ihrer sulfosauren Alkalisalze (vgl. Liebermann, Liebigs Ann. **212**. 46) und sind leicht einheitlich und analysenrein zu gewinnen. Bei Verminderung oder Vermeidung des Eg. oder übermäßig gesteigerter Reaktionsdauer erhält man meist Gemische von Alkalisalz, freier Sulfosäure und Chloralkalien, die nur schwer zu trennen sind. Die Reduktion führt man in folgender Weise aus. 10 g der zu reduzierenden Verbb. werden mit 25 g Zinngranalien und 100 ccm Eg.

zum Sieden erhitzt und langsam 20 ccm rauchende HCl hinzugegeben. Man kocht $^1/_2$—$^3/_4$ Stdn. Die filtrierte und mit ca. 100 ccm h. W. verd. Lsg. wird mittels H_2S entzinnt; das SnS wird abfiltriert, wiederholt mit W. ausgekocht und die so erhaltenen Lsgg. im Vakuum unter Einleiten von CO_2 eingeengt. Aus den konz. Lsgg. scheiden sich beim Erkalten die Salze aus, die aus verd. Essigsäure oder verd. A. umkrystallisiert werden. Bezüglich weiterer Einzelheiten des Verf. muß auf das Original verwiesen werden.

I.  II. 

Anthranol-1-sulfosaures K (I.). Hellgelbe nicht allzuschwer wasserl. Blättchen. Die Lsg. färbt sich mit Alkalien hellorange. — *Anthranol-1,8-disulfosaures K* (II.). Citronengelbes, verhältnismäßig schwer wasserl. Nadeln. Die gelbe, wss. Lsg. färbt sich mit Alkalien rötlich und scheidet ein rötliches, basisches K-Salz aus. Mit Ca-, Ba- u. Pb-Salzen gibt die neutrale, wss. Lsg. die entsprechenden, hellgelben, krystallinischen, anthranoldisulfosauren Salze. — Technisches, NaCl- und Na_2SO_4-haltiges *anthrachinon-2,7-disulfosaures Na* läßt sich durch Überführung in das *Ba-Salz*, $C_{14}H_6O_8S_2 \cdot Ba + 2H_2O$, reinigen, indem man vom $BaSO_4$ abfiltriert und die konz. Lsg. auskrystallisieren läßt. — *1,2-Dioxyanthranol-3-sulfosaures Na*, $C_{14}H_9O_6S \cdot Na$. Aus alizarinmonosulfosaurem Na. Will man das Salz intakt erhalten, so darf man nicht zulange (für 5 g Ausgangsmaterial 20—25 Min.) erwärmen und mit Eg. und nicht zuviel HCl reduzieren. Beim Konzentrieren der Lsg. und dem Troknen der Substanz ist der Luftzutritt sorgfältig auszuschließen. Gelb, färbt sich im feuchten Zustand an der Luft braun. Die gelbe, wss. Lsg. färbt sich mit Alkalien goldbraun. Verkohlt bei der Sublimation größtenteils und spaltet kein oder nur sehr wenig Alizarin ab. — *1,2-Dioxyanthranol-3-disulfosäure*, $C_6H_4 : C_2H(OH) : C_6H(OH)_2 \cdot SO_3H$. Aus 10 g alizarinsulfosaurem Na, 25 g Sn, 60 ccm Eg. und 25 ccm rauchende HCl bei 6-stdg. Kochen. Hellgelbe Nadeln aus sd. Eg., sll. in W. und 50%ig. Essigsäure. — *Flavo-(1,2,6-)trioxyanthranolsulfosaures Na*, $C_{14}H_9O_7S \cdot Na$. Dem Alizarinderivat sehr ähnlich. — *Anthra-(1,2,7-)trioxyanthranolsulfosaures Na*, $C_{14}H_9O_7S + 2^1/_2H_2O$. Aus anthrapurpurinsulfosaurem Na durch kurzes Reduzieren. Gibt über H_2SO_4 2 Mol. W. ab u. verliert den Rest bei 110°. Bei länger fortgesetzter Reduktion geht diese Verb. weniger leicht in die freie S. über, als das entsprechende Alzarinprod., dem sie sonst sehr gleicht. Ihre mit Soda versetzte wss. Lsg. färbt sich durch O-Absorption braungelb, dann grün. — *Ba-Salz.* Säulen aus W., l. in sd. W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1007—12. 23/4. [16/3.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

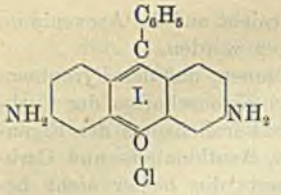
F. Kehrmann, *Xanthen und Triphenylmethan.* Vf. hat früher (LIEBIGS Ann. **322**. 1; C. **1902**. II. 219) bewiesen, daß die Azoxin- und die Thiazinfarbstoffe zu den Salzen des Phenazoxoniums und Phenazthioniums in denselben Beziehungen stehen, wie die Azinfarbstoffe (Safranine, Induline etc.) zu den Phenazoniumsalzen. Jetzt versucht Vf. die vermutete konstitutionelle Zusammengehörigkeit der *Pyronine*, *Rosamine* und ringförmigen *Phtaleine* mit den einfachen Carboxonium- und insbesondere mit den Xanthoniumsalzen experimentell zu beweisen. Außerdem hat Vf. gemeinsam mit WENTZEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 3815; C. **1902**. I. 44) für die Konstitution des *Triphenylchlormethans* die Hypothese aufgestellt, daß dasselbe in einer farblosen, benzoiden, dem Chlormethyl entsprechenden und in einer gelben, chinoiden, salzartigen Form existiere. Die im Gegensatz dazu von BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 572; C. **1905**. I. 821) aufgestellte Hypothese einer ionisierbaren und einer nichtionisierbaren Valenz läßt sich nicht aufrecht erhalten

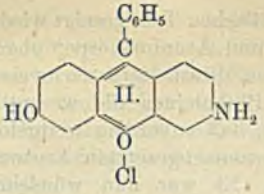
u. kann auch, wie im theoretischen Teil gezeigt wird, garnicht auf die Azoxonium-, Carboxonium-, Azthionium- und Azoniumkörper übertragen werden.

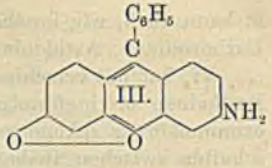
Vf. hat mit verschiedenen Mitarbeitern nachweisen können, daß den Pyroninen, Rosaminen u. ringförmigen Phthaleinen die wesentlichen Eigenschaften der Carboxoniumkörper zukommen, u. daß außerdem weitgehender Parallelismus der Eigenschaften zwischen analog zusammengesetzten Azoxonium-, Azothionium- und Carboxoniumfarbstoffen herrscht. Es war nun wünschenswert, die bisher nicht bekannten einfachsten Carboxoniumfarbstoffe zu studieren. Die Schwierigkeiten bei der Darst. des einfachsten Pyronins haben bisher nicht völlig überwunden werden können, dagegen konnte die Unters. des einfachsten *Rosamins* (I.) durchgeführt werden. Dieser Farbstoff zeigt die größte Ähnlichkeit mit dem Diaminophenazoxonium u. mit dem LAUTHschen Violett, andererseits aber auch mit den Xanthoniumsalzen. Das Hauptprod. bei der Darst. des Rosamins ist nicht dieses, sondern ein *Aminooxyxanthonium*, das als Salz die Formel II. und als Base die anhydrische Formel III. besitzt. Durch Eliminierung der Aminogruppe erhält man aus diesen ein *Oxyxanthonium*, das als Salz die Formel IV., als Base die Formel V. besitzt u. von DECKER u. v. FELLENBERG auf anderem Wege, nämlich analog der Darst. des Phenylxanthoniums, erhalten worden ist. Damit ist experimentell erwiesen, daß das Rosamin als Diaminophenylxanthonium aufzufassen ist. Aus demselben *Aminooxyxanthonium* (II. u. III.) erhält man durch Diazotieren und Verkochen ein *Dioxyxanthonium* (*Oxyphenylfluoron*) (Salze: VI., Base: VII.), das mit dem *Resorcinbenzein* identisch ist. Dasselbe addiert Dimethylsulfat und bildet ein Salz (VIII.) des *Methoxyoxyphenylxanthoniums*, dessen Base wiederum sofort W. abspaltet und ein *Methoxyphenylfluoron* (IX.) liefert. Durch nochmalige Addition von Dimethylsulfat entstehen die gelben Salze des *3,6-Dimethoxyphenylxanthoniums* (X.), die sich den Phenylxanthoniumsalzen ähnlich verhalten, aber sehr viel beständiger sind. Ganz analog dem *Resorcinbenzein* (VI., VII.) verhalten sich die Ester des *Fluoresceins*. Diese verhältnismäßig schwach basischen Substanzen gehen durch zweimalige Methylierung in Salze der *3,6-Dimethoxyphenylxanthoniumcarboxyläther* (XI.) über, die sich wie Salze starker Basen verhalten und chemisch den Acridiniumsalzen gleichen. Die Tatsache, daß das ziemlich stark saure Fluorescein durch durchgreifende Alkylierung stark basische, stickstofffreie Derivate liefert, zeigt, daß auch bei den Pyroninen, Rosaminen etc. nicht die Aminogruppen oder überhaupt der Stickstoff den basischen Charakter bedingen.

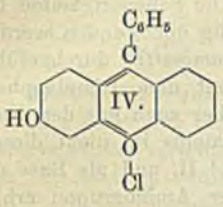
Die Salze des *Hydrochinonphthaleintrimethyläthers* (XII.) werden ebenfalls durch W. wenig hydrolysiert, aber im Gegensatz zu dem isomeren Fluoresceinderivat (XI.) schnell verseift. Im Anschluß an dies merkwürdige Resultat hat dann Vf. die Phthaleine und Benzeine der verschiedenen Hydrochinone eingehend studiert. Ein besonderes Interesse bieten hier die Salze des *Toluhydrochinonphthaleindimethylätheresters* (XIII.). Eine farblose Carbinolbase konnte aus diesen Salzen nicht erhalten werden, wohl aber eine gelbgrüne Base, die nur die Konstitution XIV. haben kann, „wenn man es nicht wagt, an freie Oxoniumbasen zu glauben“.

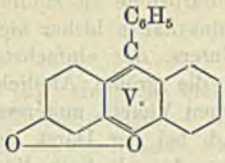
Gemeinsam mit **S. M. Jones** hat Vf. ferner die niederen Homologen des Resorcinbenzeins (VII.), das *Oxymethylfluoron* (XV.) und das *Oxyfluoron* (XVI.) untersucht. Für das Oxymethylfluoron konnte die chinoide Struktur dadurch nachgewiesen werden, daß es mit salpetriger S. ein Isonitrosoderivat XVII. liefert, welches, analog dem Verhalten des Isonitrosoacetophenons, in Blausäure u. 3,6-Dioxyxanthon (XVIII.) gespalten wird. Es wurde ferner durch Mol.-Gew.-Beetst. festgestellt, daß *Fluorescein*, *Resorcinbenzein* u. *Oxymethylfluoron* monomolekular sind. Die Annahme von H. v. LIEBIG, daß die beiden ersteren vierfach molekular sind, ist also falsch.

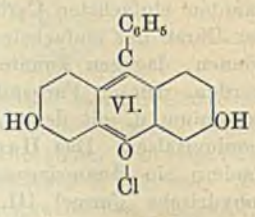

C6H5
NH2
I.
NH2
Cl

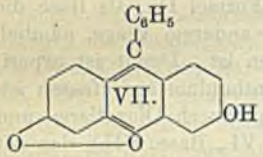

C6H5
HO
II.
NH2
Cl

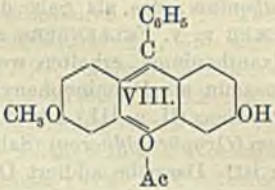

C6H5
III.
NH2

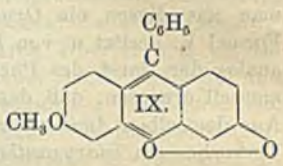

C6H5
HO
IV.
Cl

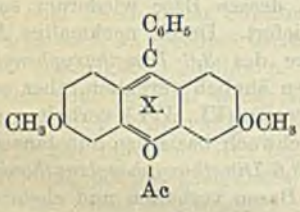

C6H5
V.

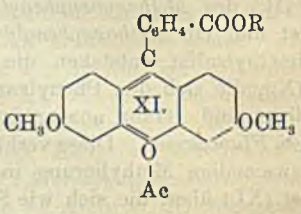

C6H5
HO
VI.
OH
Cl

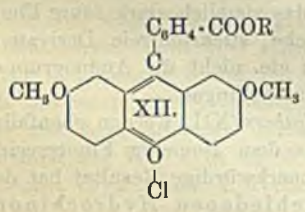

C6H5
VII.
OH

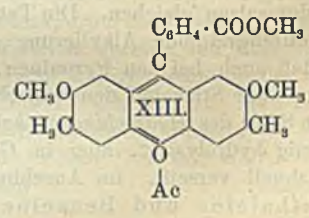

C6H5
CH3O
VIII.
OH
Ac

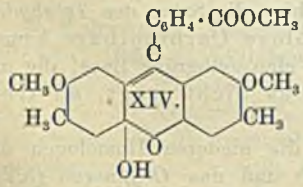

C6H5
CH3O
IX.

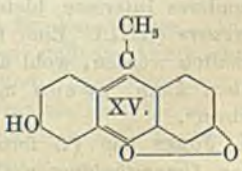

C6H5
CH3O
X.
OCH3
Ac

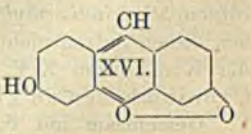

C6H4·COOR
CH3O
XI.
OCH3
Ac

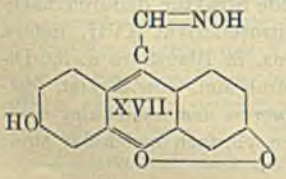

C6H4·COOR
CH3O
XII.
OCH3
Cl

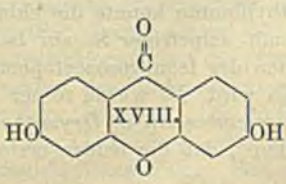

C6H4·COOCH3
CH3O
H3C
XIII.
OCH3
CH3
Ac

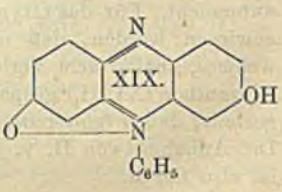

C6H4·COOCH3
CH3O
H3C
XIV.
OCH3
CH3
OH


CH3
HO
XV.


CH
HO
XVI.


CH=NOH
HO
XVII.


O
HO
XVIII.
OH


N
XIX.
OH
N
C6H5

Gemeinsam mit **Xavier Vogt** wurden die Salze des *3,6-Dimethoxyphenylphenazoniums* und des *3,6-Dimethoxyphenazoxoniums* untersucht. Besonders das aus dem *Safranol* (XIX.) erhaltene Dimethyläthersalz (XX.) ist dem Resorcinbenzeinderivat so ähnlich, daß eine verschiedenartige Konstitution vollkommen ausgeschlossen erscheint.

Zum Schluß geht Vf. ausführlich auf die Frage nach der Konstitution der „Oniumkörper" ein, indem er die von den verschiedenen Fachgenossen gegen seine Auffassung gemachten Einwände bespricht. Diese Ausführungen lassen sich nicht kurz referieren.

Experimenteller Teil. I. Über das einfachste Rosamin. (Gemeinsam mit **Otto Dengler**.) (Vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3440; C. **1908**. II. 1778.) *Chlorid des 3,6-Diacetaminoxanthoniums* (*Diacetylphenorosamins*), $C_{23}H_{19}O_3N_2Cl$ (analog I.). Rotbraune Nadeln mit bläulichem Metallglanz. — Bichromat, $(C_{23}H_{19}O_3N_2)_2Cr_2O_7$. Orangerote Nadeln; wl. in W. — Chloroplatinat, $(C_{23}H_{19}O_2N_2)_2PtCl_6$. Orangegelbe Flocken die sich als ziegelrotes, krystallinisches Pulver zu Boden setzen. — Jodid. Orangelbe Nadeln; zll. in W. Das *Diacetylphenorosamin* entsteht aus dem Chlorid mit NaOH, NH_3 oder Natriumacetat. Zuerst fällt eine blaurote Base, deren Konstitution fraglich ist, die aber bald in die farblose Carbinolbase übergeht. Kryst. aus A. als Alkoholat, $C_{25}H_{24}O_4N_2$, in farblosen Nadeln. F. 248° nach vorheriger Bräunung. Farblos l. in Ä., A., Bzl., Chlf., zwl. in h. W. — *Phenorosaminchlorid* (I.). Aus der Diacetylverb. beim Kochen mit verd. Salzsäure. Rote, blauschimmernde Nadeln aus A. + Ä.; wl. in k. W., ll. in A. Farbe und Fluorescenz der alkoh. Lsg. gleichen der alkal. Resorcinbenzeinlsg. Mit Alkali fällt eine rote, flockige Base, die in eine farblose Modifikation übergeht. $(C_{19}H_{15}ON_2)_2PtCl_6$. Orangerote Flocken. Zinnoberrotes Pulver.

II. Chlorid des *3-Amino-6-oxyphenylxanthoniums* (l. c. als Hydrochlorid des *9-Phenyl-6-aminofluorons* bezeichnet), $C_{19}H_{14}O_2NCl$ (II.). Färbt tannierte Baumwolle echt orangegelb. — $(C_{19}H_{14}O_2N)_2PtCl_6$. Scharlachrot, krystallinisch. Die Base ist schon früher (l. c.) beschrieben (Konstitution III.), ebenso die Umwandlung in *Phenylfluoron*, $C_{19}H_{11}O_2$ (Base: V., Salze: IV.). Chromrote Nadelbüschel aus A. Die alkoh. Lsg. wird durch Alkalien schnell entfärbt, wahrscheinlich unter Carbinolbildung. — Sulfat. Goldgelbe Krystalle. Rein gelb l. in W. Das *Acetaminophenylfluoron* ist früher (l. c.) als *9-Phenyl-6-acetaminofluoron* beschrieben. Versetzt man eine Lsg. von 3 g dieser Verb. in 20 g h. Nitrobenzol mit Dimethylsulfat und setzt das erhaltene Prod. in wss. Lsg. mit NaCl um, so entsteht das Chlorid des *3-Acetamino-6-methoxyphenylxanthoniums* (analog XXI.). Ziegelrote, blauschimmernde Nadeln aus W.; wl. in k. W., l. in h. W. mit reingelber Farbe u. grüner Fluorescenz. Färbt tannierte Baumwolle orangegelb. Liefert in der Kälte mit Alkali eine ziemlich beständige, fuchsinrote Base, in der Hitze mit Natriumacetat die farblose Carbinolbase. — $(C_{22}H_{18}O_3N)_2PtCl_6$. Orangegelber, krystallinischer Nd. — Chlorid des *3-Amino-6-methoxyphenylxanthoniums* (XXI.). Aus vorstehender Acetylverb. beim Kochen mit verd. Salzsäure. Dunkelrote, grünschimmernde Nadeln; ll. in k. W. mit orangeroter Farbe und starker, grüner Fluorescenz. KOH fällt eine orangegelbe Base, die Fällung mit NH_3 wird schnell unter B. der Carbinolbase entfärbt. — $(C_{20}H_{16}O_2N)_2PtCl_6$. Ziegelrote Körner.

III. Alkylierung des Fluoresceins. (Gemeinsam mit **K. Scheunert**.) Die Methylierung des Resorcinbenzeins u. die aus Fluoresceinmethylester mit Dimethylsulfat entstehenden Verbb. *3,6-Dimethoxyfluoran* und das *Phenolbetain des 3-Oxy-6-methoxyphenylxanthoniumcarbonsäuremethylesters* sind schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 873; C. **1909**. I. 1332) beschrieben worden. Das Chlorid des *3,6-Dimethoxyphenylxanthoniumcarbonsäuremethylesters*, $C_{23}H_{19}O_5Cl$ (XI.), entsteht aus letzterer Verb. durch Hilfe von Dimethylsulfat oder aus ersterer Verb. durch

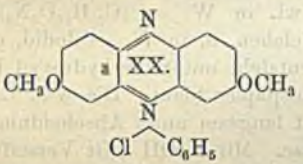
Veresterung mit Methylalkohol und Salzsäure. Citronengelbe, blauschimmernde Blätter. Nach der Leitfähigkeit ist das Chlorid das Salz einer starken Base, von der auch das Acetat u. Carbonat existenzfähig sind. — Bichromat, $(C_{23}H_{19}O_5)_2Cr_2O_7$. Orangerote Nadeln; zll. in W. F. 138°. — Jodid. Rote Nadeln. — Nitrat. Gelbe Blätter; zwl. in W. — $(C_{23}H_{19}O_5)_2PtCl_6 + H_2O$. Hellorangefarbige Krystallkörner. F. 198°. Analog entsteht aus dem 3,6-Dimethoxyfluoran mit Äthylalkohol u. HCl das Chlorid des *3,6-Dimethoxyphenylxanthoniumäthylesters* (analog XI.). Gelbe, blauschimmernde Blättchen. — Jodid. Violette Krystalle; wl. — Bromid. Rotorange; zll. — $(C_{24}H_{21}O_5)Cr_2O_7$. Roter, krystallinischer Nd. F. ca. 140°. — $(C_{24}H_{21}O_5)_2PtCl_6$. Orangegelbe Krystalle. F. 200—201° unter Zers. — Chlorid des *3,6-Diäthoxyphenylxanthoniumäthylesters* (analog XI.). Entsteht analog aus 3,6-Diäthoxyfluoran mit A. und HCl oder aus dem farbigen chinoiden Fluoresceindiäthyläther mit Diäthylulfat. Gelbe, blauschimmernde Blättchen; ll. in A., unl. in Ä., Benzol. — Bromid. Goldgelbe Krystalle. — Jodid. Orangerote Krystalle. — $(C_{26}H_{25}O_5)_2PtCl_6$. Gelbes Krystallpulver. F. 192°.

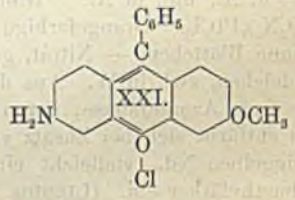
IV. Phthaleine der Hydrochinone. (Gemeinsam mit **Robert Silzer.**) *Hydrochinonphthaleinmethylester.* Das schon bekannte Chlorid (XXII.) dieses Esters läßt sich auch aus dem Hydrochinonphthalein mit 1 Mol. Dimethylsulfat in Nitrobenzol bei 100° darstellen, wenn man das zuerst abgeschiedene Methylsulfat mit Kochsalz umsetzt. Rote Nadeln aus W. + HCl. Gelblichrot löslich in W. — $(C_{21}H_{15}O_5)_2PtCl_6$. Granatrote Krystalle, wl. — *Dimethylhydrochinonphthaleinmethylester.* Nitrat. (Analog XII.) Gelbrote Krystalle; trübe l. in W. — $(C_{23}H_{19}O_5)_2PtCl_6$. Granatrote Krystalle. — *Toluhydrochinonphthalein*, $C_{22}H_{16}O_5$ (XXIII.). Aus 1 Mol. Phthalsäureanhydrid u. 2 Mol. Toluhydrochinon mit Zinntetrachlorid bei 100—120°. Farblose Nadeln aus 50%ig. A., F. 298—300°; swl. in W., sll. in A. und Eg. Die violettrote Lsg. in Alkali verblaßt sehr schnell. Mit SS. entstehen rotgelbe Oxoniumsalze. — $C_{22}H_{17}O_5Cl$. Rote Nadeln. Chlorid des *Toluhydrochinonphthaleinmethylesters* (XXIV.). Aus vorstehender Verb. mit Methylalkohol u. Salzsäure unter Zusatz von etwas H_2SO_4. Braunrote Nadeln aus W. + HCl. Orangerot l. in W. Liefert mit Natriumacetat eine violettrote Base, die in Chlf. l. ist. Die Chlf.-Lsg. entfärbt sich beim Stehen unter Abscheidung eines dunklen Nd. — $(C_{23}H_{19}O_5)_2PtCl_6$. Granatrote Krystallkörner, swl. in W. — *Dimethyltoluhydrochinonphthalein* entsteht durch Einw. von CH_3J auf die farblose, alkal. Lsg. der vorigen Verb.; farblose Krystalle. F. unscharf 270° unter Zers., unl. in W., l. in A., Bzl., Eg. Mit Mineralsäuren entstehen rotgelbe, leicht hydrolysierbare Oxoniumsalze. Liefert bei der Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäure Salze des *Dimethyltoluhydrochinonphthaleinmethylesters.* Chlorid. $C_{25}H_{23}O_5Cl$. (Analog XIII.) Orangerote Nadeln; ll. in W., unl. in Ä. und Bzl. Schmeckt intensiv bitter. Liefert mit Bicarbonat eine in Chlf. l. Base, die die Formel XIV. haben muß. $(C_{25}H_{23}O_5)_2PtCl_6$. Rotes, krystallinisches Pulver.

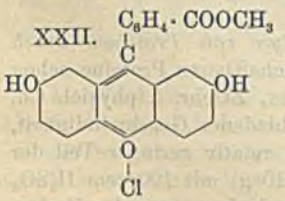
V. Benzeine der Hydrochinone. (Gemeinsam mit **Robert Silzer.**) *Hydrochinonbenzein.* Aus 10 g Hydrochinon in 50 g Eg. mit 5 g Benzaldehyd beim Zutropfen von Eg.-H_2SO_4. — Chlorid. $C_{19}H_{13}O_3Cl$ (XXV.) Dunkelrote Krystalle. Mit Natriumacetat liefert es keine farbige Base. — $C_{19}H_{13}O_3 \cdot NO_3$. Dunkelrote Nädelchen; unl. in verd. HNO_3. — *Dimethylhydrochinonbenzein*, $C_{21}H_{18}O_4$ (XXVI.). Aus der farblosen, alkal. Lsg. der vorstehenden Verb. mit CH_3J. Farblose Krystalle aus Lg., F. 143°; l. in HCl mit blutroter, in konz. H_2SO_4 mit gelblichroter Farbe. — $(C_{21}H_{18}O_3)_2PtCl_6$, dunkelrote Blätter. — *Toluhydrochinonbenzein* (XXVII.). Aus Hydrotoluchinon, Benzaldehyd, Eg. u. H_2SO_4 analog dem Hydrochinonbenzein. — Chlorid, $C_{21}H_{17}O_3Cl$; dunkelrotbraune Nadeln; von W. wenig hydrolysiert. Liefert mit Natriumacetat eine dunkelrote Base, deren Färbung schnell verschwindet. Mit Bicarbonat entsteht ein schwarzgrüner Nd., der wahrscheinlich ein Chinhydron dar-

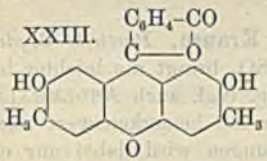
stellt. — *Toluhydrochinonbenzeindimethyläther.* Entsteht in geringer Menge aus der alkal. Lsg. der vorstehenden Verb. mit CH_3J. — Chlorid (XXVIII.); chromrote Nadeln. Ohne Hydrolyse in W. l. Liefert mit Natriumacetat zuerst eine gelbgrüne Base, die sich schnell unter Carbinolbildung entfärbt. — $(C_{23}H_{21}O_3)_2PtCl_6$; granatrotes, krystallinisches Pulver, swl. in W.

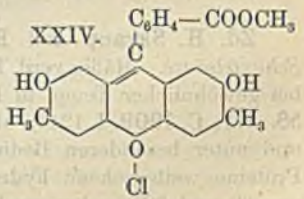
VI. (Gemeinsam mit **S. M. Jones.**) *3-Oxymethylfluoron*, $C_{14}H_{10}O_3$ (XV.). Das Zinnchloriddoppelsalz entsteht aus 50 g Resacetophenon, 40 g Resorcin und 100 g $SnCl_4$ bei 160—180° und wird mit der berechneten Menge Natriumacetat zersetzt. Blauschimmernde, gelbrote Tafeln aus A. + W., unl. in k. W., ll. in A. u. Ä. mit gelber Farbe und starker, grüner Fluorescenz; gelb bis rot l. in Alkalien. Sintert bei 229° unter Dunkelfärbung; bei 238° völlig unter Zers. geschmolzen. Chlorid. $C_{14}H_{11}O_3Cl$ (XXIX.). Rotgelbe, blauschimmernde Nadeln aus A., zwl. in W. unter partieller Hydrolyse. — $(C_{14}H_{11}O_3Cl)_2SnCl_4$; dunkelrote, blauglänzende Krystallkörner. — Chloroplatinat, citronengelbe Kryställchen oder Nadeln. — Quecksilberchloriddoppelsalz, ebenso. — Jodid, orangerote Blätter. — Bromid, orangerote Kryställchen. — Pikrat, gelber Nd. — Ag-Salz, ziegelrotes Pulver, unl. in W. Das Oxymethylfluoron ist identisch mit der von Nencki u. Sieber (Journ. f. prakt. Ch. [2] **23**. 54) irrtümlich für *Acetfluorescein* angesehenen Substanz. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat liefert 3-Oxymethylfluoron eine *Diacetylverb. des Oxymethylfluorons*, $C_{18}H_{16}O_6$ (XXX.). Dicke, schwefelgelbe Prismen aus Bzl., F. 200°. Daneben entsteht bei der gleichen Rk. das schon bekannte *Diacetyl-3,6-dioxyxanthon.* Hellgelbe Nadeln, F. 204°. Mit 50%iger Essigsäure und Natriumnitrit liefert 3-Oxymethylfluoron eine *Isonitrosoverb.*, $C_{14}H_9O_4N$ (XVII.). Schwarzrote, grünschillernde Prismen aus Eg., F. gegen 200° unter Zers. Gelblichrot l. in konz. H_2SO_4, fuchsinrot, mit roter Fluorescenz in Bicarbonatlsg. Mit NaOH erfolgt sofort Spaltung in HCN und *3,6-Dioxyxanthon* (XVIII.), indem blauviolette Fluorescenz auftritt. — *3-Oxyfluoron*, $C_{13}H_8O_3$ (XVI.). Aus 3,6-Dioxyxanthon durch Erwärmen mit W. und Natriumamalgam. Ziegelrotes, blauschimmerndes Krystallpulver. Färbt sich bei 275° dunkel, ohne zu schm. Bei 320° noch nicht geschm.,

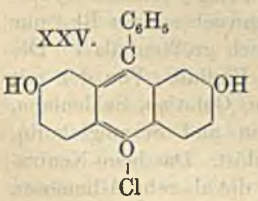


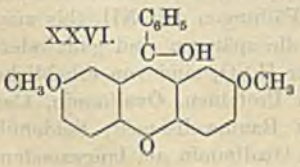


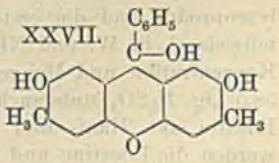








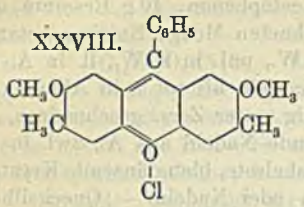




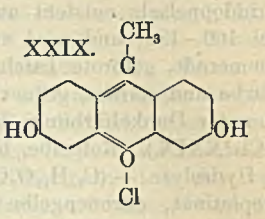
zwl. in W. (orangegelb mit grüner Fluorescenz), wl. in h. A. u. Bzl. Zum Schluß dieses Abschnittes werden Mol.-Gew.-Beistst. für *Fluorescein*, *Resorcinbenzoin* und *Oxymethylfluoron* in Phenol mitgeteilt. Alle drei Körper sind monomolekular.

VII. (Gemeinsam mit **Xavier Vogt.**) *Monomethylresorufin* (XXXI.). Aus dem Ag-Salz des Resorufins mit CH_3J. Gleicht den höheren Homologen; unl. in k. W. und verd. Alkalien. Orangegelb l. in A. und Chlf. — *Salze des 3,6-Dimethoxy-*

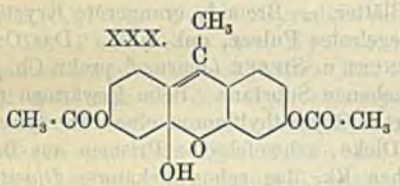
XXVIII.



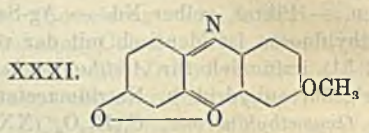
XXIX.



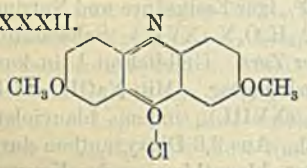
XXX.



XXXI.



XXXII.



phenazoxoniums. Das Methylsulfat entsteht aus vorstehender Verb. mit Dimethylsulfat in Nitrobenzol. — Chlorid (XXXII.). Metallisch grüner Nd., sll. in W. — $(C_{14}H_{12}O_3N)_2PtCl_6$. Blaugrünglänzende Blätter; wl. in W. mit rosa Farbe. — *Salze des 3,6-Dimethoxyphenazoniums*. Das Methylsulfat entsteht aus Safranolmethyläther (analog XIX.) und Dimethylsulfat in Nitrobenzol. — Chlorid (XX.). Goldgelbe Nädelchen, ll. in W. u. A., unl. in Ä. — Bromid, orangerote, blauschimmernde Blättchen. — $(C_{20}H_{17}O_2N_2)_2PtCl_6$. Orangefarbige Blättchen, wl. in W. — $(C_{20}H_{17}O_2N_2)_2Cr_2O_7$. Gelbbraune Blättchen. — Nitrat, goldgelbe Nädelchen, ll. in W. — Jodid, orangerote Nädelchen, zwl. in W. Aus dem Bromid entsteht mit Silberhydroxyd in wss. Lsg. die freie Azoniumbase, deren Lsg. Lackmuspapier bläut. Die wss. Lsg. des Chlorids entfärbt sich bei Zusatz von Bicarbonat langsam unter Abscheidung eines schmutziggelben Nd., vielleicht einer Pseudobase. Mit NaOH tritt Verseifung zu Safranolmethyläther ein. (LIEBIGS Ann. **372**. 287—355. 22/4. [24/3.].) POSNER.

Zd. H. Skraup und **E. Krause**, *Partielle Hydrolyse von Proteinen durch Schwefelsäure*. Mäßig verd. H_2SO_4 bringt die leichter beschaffbaren Proteine schon bei gewöhnlicher Temp. in Lsg. (vgl. auch ABDERHALDEN, Ztschr. f. physiol. Ch. **58**. 375; C. **1909**. I. 1246), aber mit bemerkenswert verschiedener Geschwindigkeit, und unter besonderen Bedingungen wird dabei nur ein relativ geringer Teil der Proteine weitergehend hydrolysiert; z. B. geht *Casein* (10 g) mit 100 ccm H_2SO_4 von 60 und 70% schon nach $^1/_2$-stdg. Schütteln vollständig in Lsg.; von den Hydrolysenprodd. sind die ersten Fällungen mit NH_3 (bis zur schwach sauren Rk.) nur teilweise l. in W. und NH_3, die späteren sind ganz oder doch größtenteils l. Die Konzentration und Menge der H_2SO_4 sind von erheblichem Einfluß. Von den mit 58,5%ig. H_2SO_4 untersuchten Proteinen, Ovalbumin, Casein, Gelatine, Seidenleim, Edestin aus Hanf- und aus Baumwollsamen, Seidenfibroin und Serumglobulin, werden die Edestine und das Ovalbumin am langsamsten gelöst. Das beim Neutralisieren entstehende Ammoniumsulfat verursacht Fällungen, die als rohe Albumosen

aufzufassen sind. Sie entstehen aus den einzelnen Proteinen in verschiedener Menge, und die Abnahme ihrer Menge in gleicher Zeit bei den verschiedenen Proteinen läßt auf eine Verschiedenheit auch in der Konstitution schließen. Es scheint, daß die Hydrolyse mit so wenig verd. H_2SO_4 einem Gleichgewichtszustand zwischen den komplexeren und einfacheren Abbauprodd. zustrebt. (Monatshefte f. Chemie **31**. 143—50. 16/4. [17/2.*] II. Chem. Univ.-Lab. Wien.) BLOCH.

Physiologische Chemie.

J. Brandl, *Über die Giftigkeit der Kornradesamen.* Vortragender berichtet über seine mit MAYR u. VIERLING ausgeführten Unterss. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **54**. 245; C. **1906**. I. 1350), denen folgendes nachzutragen ist: Bei dem KOBERTschen Reinigungsverf. der Saponine wurde in dem mit Bleiacetat erhaltenen Nd. eine neue Saponinsubstanz, *Agrostemmasäure*, nachgewiesen, deren Menge 6—7% des Rohsapotoxins betrug. Weißbräunliches Pulver, das sich von *Agrostemmasapotoxin* im wesentlichen nur in seinem Verhalten gegen Bleiacetat, mit dem es Fällung gibt, und im Mol.-Gew. (ca. 2585—7810) unterscheidet. Die S. zeigt auch die gleichen Giftwrkgg. wie Sapotoxin.

Das *Agrostemmasapogenin* wird beim Zusammenschmelzen mit KOH bei 160 bis 170° zu einer *Säure* von noch sehr hohem Mol.-Gew. abgebaut, die auch aus Agrostemmasäure erhalten und im Kot der mit Sapotoxin gefütterten Hunde nachgewiesen wurde. Rhombische Krystalle aus A., swl. oder unl. in allen organischen Lösungsmitteln. Der *Dimethylester*, Nadeln, schm. bei 231—232°.

Bei Vergiftungsverss. mit Sapotoxin und Kornrademehl per os wurde gefunden, daß beide in gleicher Weise, ersteres nur etwas rascher, wirkten. Kaninchen vertragen große Mengen. Schweine und Hunde reagieren ziemlich leicht, können sich jedoch allmählich an beträchtliche Mengen von Sapotoxin gewöhnen. Im ganzen können relativ große Mengen ohne Schaden aufgenommen werden. Wenn trotzdem Kornradevergiftungen verzeichnet werden können, so müssen bei diesen Tieren bereits krankhafte Veränderungen von seiten des Verdauungskanals bestanden haben. Ein lokal so stark reizendes Gift braucht dann nicht in großen Mengen eingeführt zu werden, um eine akute Vergiftung hervorzurufen. Schon geringe Mengen von Kornraden können die Verdauungsorgane ungünstig beeinflussen. Bei Verdauungsstörungen und bei zu entwöhnenden Kälbern und Schweinen ist daher besondere Vorsicht in der Verfütterung radehaltiger Mehle geboten. (Landw. Vers.-Stat. **72**. 326—36. 14/4. Vortrag auf d. 27. Hauptvers. d. Verb. landwirtsch. Vers.-Stat. München 18/9. 1909.) MACH.

Th. Peckolt, *Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens.* (Forts. von S. 1151.) Asclepiadaceae. Bekannt sind in Brasilien von dieser Familie 56 Gattungen mit 337 Arten; näher untersucht ist keine Art. Fast ohne Ausnahme findet sich in den Gliedern dieser Familie ein kautschukhaltiger Milchsaft von stark abführender oder reizender, ätzender und toxischer Wrkg. Die Lianen einzelner Gattungen liefern sehr dauerhafte, glänzende Fasern. Arzneiliche Anwendung findet nur eine einzige Droge. — Gomphocarpus brasiliensis Fourn.: Die frischen, reifen, 3,04 g schweren Balgkapseln enthielten 78,947% W., 2,96% Asche und eine amorphe, Schwindel erregende Substanz. Die unreifen Balgkapseln enthielten 84,9% W., 1,645% Asche, 0,233% weiße, wachsartige Substanz, 0,334% Fett, 0,066% Bitterstoff, 1,018% Harz, 0,025% Salicylsäure. — Araujia sericifera Brot: Die Liane liefert einen dauerhaften, weißglänzenden Faserstoff, der nach

MICHLER 83,32% Cellulose, 10,12% W., 3,20% Asche, 0,52% Fett und 2,44% Extrakt enthielt. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **20**. 142—53.) DÜSTERBEHN.

Pietro Rondoni, *Zur Frage der antitryptischen Wirkung des Blutserums.* Das DANYSZ-DUNGERNsche Phänomen der Toxizitätserhöhung eines Toxin-Antitoxingemisches tritt bei fraktioniertem Toxinzusatz ein. Vf. prüfte, ob auch für den antitryptischen Stoff des Menschenserums eine ähnliche Erscheinung zutrifft, wodurch man eine Stütze für die Anschauung derjenigen gewinnen würde, die das Antitrypsin als einen antikörperartigen Stoff ansehen. In der Tat fand eine Erhöhung der Gesamttoxizität des Gemisches von Menschenserum mit Trypsinlsg. bei fraktioniertem Enzymzusatze statt, d. h. die Werte der nicht verdauenden u. total verdauenden Dosen der Enzyme wurden durch die Fraktionierung nach unten zu verschoben. Die Serumstoffe, die das Trypsin binden, scheinen Haptincharakter zu besitzen und die Trypsin-Antitrypsinverbindung eine chemisch umkehrbare zu sein. — Seife vermag die hemmende Wrkg. des Serums in größeren Mengen (0,8 Seife auf 0,2 Serum) fast komplett zu vernichten, in den kleineren Dosen mehr oder weniger abzuschwächen. Sichere Beweise liegen weder für die Antikörpernatur des Serumantitrypsins, noch für die lipoidale Natur desselben vor. (Berl. klin. Wchschr. **47**. 528—31. 21/3. Florenz. Inst. f. allgem. Pathol.) PROSKAUER.

Carlo Cervello, *Einfluß der Antipyretica auf die Albuminoide des Blutserums.* Die Verss. zeigen, daß bei normalen Tieren unter dem Einfluß von nicht sehr hohen Antipyrindosen die Gesamtmenge der *Albuminoide des Blutserums* in erheblichem Maße zunimmt. Die Vermehrung betrifft fast ausschließlich die Serumglobuline. Die Erscheinungen beruhen auf einer Verlangsamung der Stoffwechselprozesse. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **62**. 357—64. 15/4. Palermo. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Wilhelm Meyerstein, *Über die Beziehungen von Lipoidsubstanzen zur Hämolyse* (vgl. S. 937). Die mit Hammelblut, bezw. Menschenblut ausgeführten Hämolyseprozesse wurden bei Verwendung verschiedener Hämolytica — Saponin, Natr. oleinic., Natr. taurochol., Cobragift — durch die Lipoide Cholesterin, Ovolecithin, Kephalin, Cerebron und durch die Lipoide der Erythrocyten mit wenigen Ausnahmen hemmend beeinflußt. Cholesterin blieb auf die Gallensalzhämolyse ohne Einfluß. Aus diesen Hemmungswrkgg. scheint mit großer Sicherheit hervorzugehen, daß zwischen *Lipoidsubstanzen* und *Hämolysinen* starke Affinitäten bestehen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **62**. 258—65. 15/4. Straßburg. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

A. Verda, *Die Gifte.* Zwischen den Giften gewisser Tiere, Insekten, Schlangen und dgl., und den Toxinen existieren bestimmte Unterschiede, die sowohl durch den Eintritt der Erkrankung (Inkubation bei den Toxinen), als auch durch das Verhalten gegen Hitze und die B. von Antigenen (Neuro-, Hämotoxine) gekennzeichnet sind. Vf. bespricht zur Begründung dieser Unterschiede die über das Cobragift angestellten Verss., die Rolle, welche das Lecithin durch die B. von Lecithiden bei den biologischen Vorgängen spielt, das Verhalten der Cytolysine u. dgl. m. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **48**. 263—66. 23/4.) PROSKAUER.

W. Heubner, *Über die Phosphorausscheidung eines Neugeborenen.* 4. Mitteilung (3. Mitteilung: A. LIPSCHÜTZ, S. 940). P-Beststs. im Fruchtwasser und in den ersten 3 Harnportionen eines Neugeborenen ergaben in den betreffenden Fll. eine P-Konzentration von ca. 0,002%. Vf. vermutet, daß dieser P-Gehalt die

physiologische P-Konzentration der Körperflüssigkeiten darstellt und bei der Ausscheidung von Körperflüssigkeit im Harn als Minimalwert erhalten bleibt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **62**. 253—57. 15/4. Göttingen. Pharmakologisches Inst.) GUGGENHEIM.

M. Nishi, *Über die Rückresorption des Zuckers in der Niere.* Die Verss. beweisen eine Exkretion und eine Rückresorption von Zucker in der Niere. Das Glomerulusfiltrat ist normalerweise und besonders bei jeder Hyperglucämie zuckerhaltig. Der Zucker wird auf dem Wege durch die Harnkanälchen zurückresorbiert, und der Harnkanälcheninhalt wird beim normalen Tiere und auch bei bestehender Hyperglucämie ohne Glucosurie schon im Mark zuckerfrei. Die Zuckerabscheidung in der Niere bei der Phlorhizinvergiftung findet vermutlich in den Harnkanälchen, und zwar vorzugsweise im Markteil der Niere statt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **62**. 329—40. 15/4. Wien. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

A. Barillé, *Rolle der Bestandteile der Dissoziation des Tricalciumcarbonophosphats in der Genesis des Knochengerüstes und den verschiedenen Verhärtungen mit Calciumphosphat und -carbonat als Basis.* (Vgl. S. 466.) Vf. zeigt an einer Reihe von Beispielen die Rolle, welche das Tricalciumcarbonophosphat bei der B. der verschiedenen Steine des Organismus spielt. Diese Verb. zerfällt in Dicalciumphosphat, welches unter gewissen Bedingungen in Tricalciumphosphat übergehen kann, und Calciumdicarbonat, welches sich zum Schluß in neutrales Carbonat verwandelt. Diese verschiedenen Steine des Organismus bilden sich ebenso wie das Knochengerüst durch Dissoziation der in den verschiedenen Fll. des Organismus gel. Carbonophosphate. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1**. 342—48. 1/4. 377—80. 16/4.) DÜSTERBEHN.

E. Poulsson, *Über die verschiedene Wirkung des Bariumchlorids auf das Froschherz bei innerlicher und bei äußerlicher Applikation.* Innerliche Applikation von *Bariumchlorid* auf das isolierte Froschherz ruft systolischen Stillstand hervor, äußerliche Anwendung dagegen Pausen. Es macht sich also beim Ba ein analoger, aber nicht so regelmäßiger und konstanter Unterschied in der Wrkg. geltend wie der für die Digitaliskörper (WERSCHININ, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **60**. 328; C. **1909**. II. 65) nachgewiesene. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **62**. 365—73. Kristiania. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Robert Krailsheimer, *Beiträge zur Bestimmung des Wirkungswertes einiger Stoffe der Digitalingruppe.* Zur *Ermittlung des pharmakologischen Wirkungswertes der Digitalinpräparate* wird am Durchblutungsapp. von F. WILLIAMS eine Anordnung (vgl. Original) getroffen, die am Froschherzen völlig unabhängig von der Resorption beständig die gleiche Giftmenge zur Wrkg. bringt. Der Wirkungswert ergibt sich aus der Menge des wirksamen Bestandteiles in einem bestimmten Volumen der Nährflüssigkeit, die erforderlich ist, um den Herzstillstand in einer gewissen Zeit herbeizuführen. Aus den Verss. folgt, daß 0,1 mg Digitoxin, 0,1 mg G.-Strophantin und 0,1 mg Antiarin ungefähr denselben Wirkungswert haben. 0,1 mg Oleandrin bewirkt einen ungefähr doppelt so schnellen und 0,1 mg Erythrophlein einen ca. 10 Minuten schnelleren Ventrikelstillstand als die ersteren Präparate. 4 mg Digitalein und 0,3 mg Digitalin entsprechen ungefähr 0,1 mg Digitoxin. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **62**. 296—304. 15/4. Straßburg. Lab. f. exper. Pharmakol.) GUGGENHEIM.

O. Schmiedeberg, *Untersuchungen über die Bestimmung des pharmakologischen Wirkungswertes der getrockneten Blätter von Digitalis purpurea.* Gegen die an lebenden Fröschen, speziell von FOCKE (S. 386) ausgeführten *Dosierungsmethoden*

der Herztonika werden Einwände erhoben, da die hierbei gemachten Voraussetzungen nicht bestehen. So zeigt sich der Wirkungswert abhängig von der Resorption. Ferner existiert die umgekehrte Proportionalität zwischen der eingespritzten Giftmenge und der Zeit bis zum Eintritt des Herzstillstandes nicht. Vf. führt seine Vergleichsverss. am überlebenden Froschherzen (vgl. vorstehendes Ref.) aus. Als Maßstab für die Dosierung der Blattaufgüsse wird eine Lsg. von Gratus Strophantin verwendet. Aus den vorliegenden Unterss. und Berechnungen ergibt es sich, daß es möglich ist, das gegenseitige Verhältnis der Wirkungswerte verschiedener Sorten von Digitalisblättern mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen, und den Ärzten auf diese Weise einheitlich wirkende Digitalisblätter zur Verfügung zu stellen, daß aber die bisherigen Ergebnisse nicht gestatten, die Wirkungswerte in bestimmten Maßeinheiten, „Froschherzeinheiten" oder „Froscheinheiten" auszudrücken. Das Strophantin oder ein anderer chemisch einheitlicher Körper dieser Gruppe könnte ein brauchbarer Maßstab für die sichere Dosierung der Blätter werden, wenn es gelänge, ein unveränderliches proportionales Verhältnis zwischen den Wirkungswerten verschiedener Mengen von Strophantin und Digitalisblättern festzustellen. Verss., die diesem Zweck entsprechen, werden vorgeschlagen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **62**. 305—28. 15/4. Straßburg. Lab. f. exper. Pharmakol.) GUGGENHEIM.

K. Muto und **K. Iwakawa**, *Über den Atemstillstand bei der Lobelinvergiftung.* Die Arbeit gibt ausführliche pharmakodynamische Experimente zur Aufklärung der Respirationslähmung der Warmblütler bei der Lobelinvergiftung. Betreffs Einzelheiten vgl. das Original. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **62**. 282 bis 295. 15/4. Tokio. Pharmakol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

Francis H. Mc Crudden, *Über die Ausscheidung des Morphins unter dem Einfluß den Darm lokal reizender Stoffe.* Aus den Verss. geht hervor, daß das *Morphin* im Vergleich zu normalen Verhältnissen innerhalb derselben Zeit rascher ausgeschieden wird, wenn man durch Einverleibung auf die Darmschleimhaut lokal reizend wirkender Stoffe (Cortex Quillajae, Radix Senegae) in diesem Ausscheidungsgebiet Reizzustände verbunden mit Hyperämie u. vermehrter Sekretion der Darmepithelien hervorruft, wodurch dann in der Zeiteinheit mehr Blut zugeführt wird und somit die Bedingung zur rascheren Ausscheidung des körperfremden Stoffes gegeben werden. Da nach ALT (Münch. med. Wochenschrift **92**.) die Ausscheidung der Schlangengifte zum Teil durch die Darmschleimhaut erfolgt, dürfte die Einnahme konz. alkoh. Getränke und die von Eingeborenen innerlich verwendete Senegalwurzel bei der Therapie des Schlangenbisses auf rationellen Grundlagen beruhen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **62**. 374—79. 15/4. Würzburg. Pharmakol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Trillat und **Sauton**, *Umstände, welche die Bildung und das Verschwinden des Acetaldehyds in den alkoholischen Flüssigkeiten begünstigen.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 244—49. 20/3. — C. **1908**. I. 1724; II. 186. 721.) DÜSTERBEHN.

Cernovodeanu und **Victor Henri**, *Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf Mikroorganismen und verschiedene Zellen. Mikrochemische Untersuchung.* (Vgl. S. 671.) Läßt man *ultraviolette Strahlen* auf größere *Mikroorganismen* (Paramecien etc.) einwirken, so ergibt die ultramikroskopische Unters., daß das Protoplasma körniger wird. Ähnliche, auf beginnende Koagulierung hinweisende Veränderungen lassen

sich an Eialbumin und Eiweißstoffen des Blutplasmas wahrnehmen. Mikroben, Spirillen, Amiben, Trypanosomen, Infusorien, Schimmelpilzarten, weiße und rote Blutkörperchen werden durch ultraviolette Strahlen fixiert. Die Färbung der Mikroben mit verschiedenen Farbstoffen (Rubin S, Eosin etc.) wird durch ultraviolette Bestrahlung erschwert oder unmöglich gemacht. Die Rk. von GRAM bleibt aus, ob die Mikroben in Emulsion bestrahlt werden oder trocken. Tuberkel- u. andere Bacillen verlieren, trocken bestrahlt, ihre Säurebeständigkeit; in wss. Emulsionen dagegen bleibt diese Fähigkeit erhalten. Die im Protoplasma durch ultraviolette Strahlen erzeugten physikalischen und chemischen Umwandlungen verändern demnach völlig alle Färbungsrkk., und zwar in einer Weise, die ganz verschieden von der Einw. der Wärme, des Wasserstoffperoxyds und der gewöhnlichen Fixiermittel ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 729—31. [14/3.*].) BUGGE.

Władysław Szafer, *Zur Kenntnis der Schwefelflora in der Umgebung von Lemberg.* Der Vf. berichtet hauptsächlich über die Schwefelbakterien der *Quellen* von Lubień Wielki. Vertreter der Beggiatoceenfamilie sind nicht zu bemerken, sie treten erst in den Abflüssen der Quellen auf, wo der H_2S-Gehalt sich durch Verflüchtigung verringert. Auch unbewegliche Purpurbakterien sind abwesend. Die Armut an *Thiobakterien* ist auf den hohen H_2S-Gehalt (oder O-Mangel) der Quellen zurückzuführen. Die reichlich vorkommenden Aphanothece- und Oscillatoriaarten mit innerer Schwefelausscheidung scheinen eine ökologisch zusammenhängende Gruppe der exquisiten Schwefelquellenbewohner zu bilden. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1910**. Serie B. 161—67. März. [21/2.*] Biolog.-botan. Inst. von M. RACIBORSKI. Univ. Lemberg.) BLOCH.

C. Deycke und **H. Much**, *Entgegnung auf Löwensteins Kritik unserer Arbeit über die Bakteriolyse von Tuberkelbacillen.* (Vgl. S. 1374.) Die Auflösung der Tuberkelbacillen in Cholin ist keine so konstante wie diejenige in Neurin. 1 g menschlicher Tuberkelbacillen lösen sich in 10 g 25%ig. Neurinlsg. bei 37° nach 4 Stdn. fast völlig, bei 56° völlig, nur unter Zurücklassung eines minimalen flockigen Bodensatzes. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **54**. 342—45. 26/4. [25/2.] Hamburg.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

K. H. Kutscher, *Die Brauchbarkeit des Torggler-Müllerschen Papiers und der Stickerschen Kontrollröhrchen zur Prüfung der Dampfsterilisation.* Die zur Prüfung der Einwirkungszeit des Wasserdampfes von 100° auf das Innere der zu desinfizierenden Gegenstände angewandten Methoden (Kontaktthermometer, Ausflußthermometer, MATTHIASsche Kontrolluhr) sind entweder kompliziert oder kostspielig oder wenig zuverlässig (z. B. das Jodstärkekleisterpapier von MIKULICZ). Das TORGGLER-MÜLLERsche Prüfungspapier beruht ebenfalls auf dem v. MIKULICZschen Prinzip. Dieses Papier ist ein steifes, braunschwarzes, mattglänzendes Filtrierpapier, das nach der Gebrauchsanweisung im strömendem, luftfreiem Wasserdampf bei 100° und 760 mm Quecksilberdruck in 15 Min. völlig entfärbt werden soll. Die STICKERschen Kontrollröhrchen enthalten Phenanthren (F. 98—100°) für die Dampfsterilisierung bei 100°, oder Brenzcatechin für solche bei 104°, oder Resorcin für Tempp. von 110°. Diese Röhrchen gaben nach den Verss. des Vfs. die vorgeschriebene Einwirkungszeit von etwa 15 Min. bei 100° und 10 Min. bei 110° richtig an, sobald sie genau dimensioniert sind. Jedes Röhrchen ist vor der Ingebrauchnahme auf seine Schmelzdauer zu kontrollieren. Dagegen fand Vf. das

TORGGLER-MÜLLERsche Papier für die Kontrolle der Dampfsterilisation nicht brauchbar. (Berl. klin. Wchschr. **47**. 820—22. 2/5. Berlin. Hyg.-chem. Lab. der Kaiser Wilhelms-Akad.) PROSKAUER.

Albert Bruno, *Die gewöhnlichen Tongeschirre der Küche und die Bleivergiftung.* Durch das Auskochen eines neuen Topfes mit 3%ig. Essigsäure ist keine genügende Garantie dafür erbracht, daß er bleifrei ist. Es ist mindestens nötig, die innere Glasur mit einem spitzen Instrument verschiedentlich zu ritzen und dann mehreremals den Topf mit der Versuchsflüssigkeit auszukochen und jedesmal wieder erkalten zu lassen. (Ann. des Falsifications **3**. 71. Februar.) HEIDUSCHKA.

Jerome Alexander und **Jesse G. M. Bullowa**, *Die Schutzwirkung der Kolloide in der Milch.* Besprechung der bekannten kolloidchemischen Eigenschaften der Milch unter Betonung der Tatsache, daß das Lactalbumin als reversibles Kolloid das Casein, ein irreversibles Kolloid, vor der Koagulation schützt. Das Verhältnis Lactalbumin : Casein, welches demgemäß für die Verdaulichkeit der Milch von großer Bedeutung ist, ist bei Frauen- u. Eselsmilch verhältnismäßig groß, bei Kuhmilch gering. (Chem. News **101**. 193—95. 29/4. 1910. [9/12.* 1909.]) HENLE.

J. Bauer, *Über den Artcharakter der Milcheiweißkörper.* Durch die Komplementbindung läßt sich das *Casein* von den Eiweißstoffen der Molke unterscheiden. Das Casein einer Tierart gibt mit dem mehr oder minder verwandter Tiere Verwandtschaftsrkk., das gleiche gilt für die Eiweißstoffe der Molke. Im Gegensatz zu den letzteren läßt sich das Casein aber von den übrigen Eiweißkörpern (z. B. dem Serumeiweiß) desselben Individuums durch dieses Verf. abtrennen. Die *Caseinantigene* sind koktostabil. — Das Casein nimmt hiermit eine einzigartige Stellung unter den Eiweißkörpern ein; es unterscheidet sich insofern vom Linseneiweiß, das biologisch ebenfalls vom Körpereiweiß derselben Art different ist dadurch, daß ihm Artcharakter zukommt. (Berl. klin. Wchschr. **47**. 830—32. 2/5. Düsseldorf. Lab. d. Klinik f. Kinderheilkunde.) PROSKAUER.

P. Malvezin, *Beitrag zur Kenntnis der Oxydationserscheinungen in den Weinen.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 249—53. 20/3. — C. **1910**. I. 853.) DÜSTERB.

Medizinische Chemie.

Emil Zak, *Experimentelle und klinische Beobachtungen über Störungen sympathischer Innervationen (Adrenalinmydriasis) und über intestinale Glucosurie.* Die Verss. zeigen, daß es beim Frosche gelingt, durch Einführung von KOH in den Verdauungstraktus Glucosurie hervorzurufen. Es gelingt auch am Hund, durch Verätzung des Duodenums eine exquisite (aber transitorische) Glucosurie zu propozieren; daneben trat, ebenfalls transitorisch, die LOEWIsche Pupillenreaktion auf. Weiteres über Adrenalinmydriasis vgl. Original. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **132**. 147—74. 18/4. Wien. Pathol.-chem. Lab. u. 4. med. Abt. der K. K. Rudolfstiftung.) RONA.

M. Ascoli, *Die spezifische Meiostagminreaktion. (Eine physikalisch-chemische Immunitätsreaktion.)* Vf. untersuchte das Verhalten der Oberflächenspannung bei der Rk. zwischen Immunseris u. Antigenen. Zur Messung der Oberflächenspannung diente das TRAUBEsche Stalagmometer, womit sich die Änderungen der Tropfenzahl beim Versetzen von mit 0,85%ig. NaCl-Lsg. verd. Patienten- u. Normalseris mit

einem und demselben mit 0,85%ig. NaCl-Lsg. verd. Antigen feststellen lassen. Die Tropfenzählung erfolgt sofort und nach 2stdg. Aufenthalt der Fll. bei 37°; in weiteren Kontrollproben wurde die Antigenverdünnung durch 0,85%ig. NaCl-Lsg. ersetzt. Beim Zusammenbringen von Typhuspatientenseris mit Extrakten von Typhusbacillen, hergestellt nach NEISSER-SHIGA, findet eine Herabsetzung der Oberflächenspannung statt. Vorheriges $^1/_2$stdg. Erhitzen des Vollserums auf 56° ändert an den Resultaten nichts: Die Rk. ist spezifisch u. auch noch bei anderen Fällen untersucht worden. Die bei ihr in Betracht kommenden Substanzen sind in A. l. und wahrscheinlich Lipoide. (Die Bezeichnung der Rk. ist gebildet aus $\mu\varepsilon\iota\omega\nu$ = kleiner u. $\sigma\tau\alpha\zeta\omega$ = tropfe.) (Münch. med. Wchschr. **57**. 62—63. 11/1. Pavia. Inst. f. spez. Pathol. inn. Krankh.) PROSKAUER.

M. Ascoli und **G. Izar**, *Die spezifische Meiostagminreaktion.* II. Mitteilung. (Vgl. vorsteh. Ref.) Vff. haben spezifische Meiostagmine bei der natürlichen menschlichen Typhus- und Tuberkuloseinfektion, bei bösartigen Geschwülsten, bei Ankylostoma- und Echinokokkenkrankheit gefunden. Auch bei der Behandlung von Tieren mit WITTES Pepton, Gelatine und Pferdeserum ließen sich Meiostagmine erzeugen. Diese letzteren Stoffe sind thermolabil, im Gegensatz zu den bei Typhus beobachteten. Zusatz von n.-Serum reaktiviert die durch Erhitzen inaktiv gewordenen Meiostagmine nicht. In NaCl-Lsg. gel. A.- sowie Ä.-Extrakte aus WITTES Pepton reagierten ebenfalls, nur ein wenig schwächer, mit Peptonimmunserum. Es glückte nicht, bei Kaninchen durch wiederholte Injektion von Kaninchenblut Isomeiostagmine zu erzeugen.

Die Typhusmeiostagmine werden erst bei 70° zerstört. Die Meiostagmine werden von ihren Antigenen spezifisch verankert. Werden Blutsera von Typhuspatienten in Parallelverss. mit lebenden Typhus- oder Colibacillen versetzt u. durch Reichefilter geschickt, so haben sie im ersten Falle ihre spezifische, die Oberflächenspannung herabsetzende Wrkg. bei folgendem Zusatz von Typhusantigen eingebüßt, im letzteren Falle ungeschwächt beibehalten. Wahrscheinlich handelt es sich hier um die B. von *Antigenoiden*, die Meiostagmine zu binden vermögen, ihre weitere spezifische Reaktionsfähigkeit denselben gegenüber aber verloren haben. Das getrocknete *Typhusantigen* ist in absol. A. l., in Aceton, Ä., Bzl. aber unl. Aus der alkoh. Lsg. ist es durch Ä. fällbar, ohne durch wiederholte Fällung wesentlich an Wirksamkeit einzubüßen. Die Haltbarkeit der Antigene ist eine begrenzte. (Münch. med. Wchschr. **57**. 954—56. 3/5. Pavia. Inst. f. spez. Pathol. inn. Krankh. d. Univ.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

Bièler-Chatelan, *Bestimmung des assimilierbaren Kaliums in den Böden.* Um zu erfahren, bis zu welchem Grade das Ausziehen des Bodens mit W. Aufschluß über das Bedürfnis desselben an diesem oder jenem Dünger zu geben vermag, hat Vf. den Boden einer gewissen Anzahl von Naturwiesen, welche zu Verss. mit Phosphat- und Kalidünger gedient hatten, analysiert. Bestimmt wurde das innerhalb 48 Stdn. in Berührung mit k. konz. HCl in Lsg. gehende K nach PETERMANN, sowie das in mit CO_2 gesättigtem W. bei gewöhnlicher Temp. u. gewöhnlichem Druck auf dem Wege des Schüttelns und der Verdrängung l. K. Aus den Ergebnissen seiner Beststt. zieht Vf. die nachstehenden Folgerungen. Besser als die Einw. konz. oder verd. SS. gibt das Auslaugen des Bodens mit CO_2-haltigem W. ein mit den Kulturverss. übereinstimmendes Maß für das assimilierbare Kalium des Bodens. Abgesehen von Ausnahmefällen kann man bei Naturwiesen, welche

beim Schütteln mit CO_2-haltigem W. weniger als 0,15‰, bezw. beim Verdrängen weniger als 0,2‰ l. K_2O ergeben, von einer neben der notwendigen Phosphatdüngung vorgenommenen Kalidüngung eine merkliche Wrkg. erwarten. Bei kalireicheren Böden zeigt eine Kalidüngung wenig Wrkg. Die mehr oder weniger kalkhaltigen Böden geben an CO_2-haltiges W. im Verhältnis etwas weniger K ab, als kalkfreie Böden. Im Gegensatz zu der allgemeinen Ansicht sind nicht immer die tonhaltigen Böden, sondern bisweilen gewisse leichte Bodenarten die kalireichsten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 716—19. [14/3.*].) DÜSTERBEHN.

Sante de Grazia, *Über die Mitwirkung der Mikroorganismen bei der Nutzbarmachung der unlöslichen Phosphate des Bodens von seiten der höheren Pflanzen.* (Staz. sperim. agrar. ital. **43**. 179—84. — C. **1910**. I. 294.) GUGGENHEIM.

M. Kling, *Roggenkeime.* Die mittels einer Putzmaschine gesondert gewonnenen Roggenkeime, die in einer Menge von etwa 1% des Korngewichts abfallen, sind ein nährstoffreiches und brauchbares *Futtermittel.* Der technische Abfall enthielt nur 60—70% reine Keime, der Rest bestand aus Ausputz, Hinterkorn, Roggenhäutchen und Kleie. Die Zus. war im Mittel von 2 Proben: 15,5% W., 28,7% Rohprotein, 25,0% Reinprotein, 7,9% Fett, 36,1% N-freie Extraktstoffe, 6,7% Rohfaser, 5,1% Asche. Der Gehalt an freien Fettsäuren nahm beim Lagern stark zu.

Sorgfältig ausgelesene reine Roggenkeime enthielten 14,7% W., 39,50% Rohprotein, 35,68% Reineiweiß, davon 9,50% in W. l., 10,57% Fett, 27,99% N-freie Extraktstoffe, 2,24% Rohfaser, 6,86% Pentosane, 5,00% Asche, 0,05% CaO, 2,97% P_2O_5. Die N-freien Extraktstoffe bestehen wie bei den Weizenkeimen zum größten Teil aus Zuckerarten. Der Gehalt des Fettes an freien Fettsäuren (als Ölsäure berechnet) betrug 16,46%. (Landw. Vers.-Stat. **72**. 427—35. 14/4. Speyer. Landwirtsch. Kreisvers.-Stat.) MACH.

O. Kellner, P. Eisenkolbe, R. Flebbe und **R. Neumann**, *Untersuchungen über den Einfluß einiger nicht eiweißartiger Stickstoffverbindungen auf den Eiweißumsatz beim Wiederkäuer.* Die in mehrjährigen Versuchsreihen an Lämmern gewonnenen Ergebnisse werden wie folgt zusammengefaßt: *Asparagin* und *Ammoniumacetat*, einem sehr eiweißarmen Futter (aus Stroh, Stärkemehl und Zucker) zugelegt, sind imstande, beim Wiederkäuer durch die Mikroorganismen des Futterbreies das zur bloßen Erhaltung der Tiere erforderliche Quantum Nahrungseiweiß zu ersetzen. Dieser Fähigkeit ist es zuzuschreiben, daß die beiden Stoffe, einem eiweißhaltigen Futter zugegeben, unter Umständen eine Steigerung des N-Ansatzes bewirken; sie treten in solchem Falle für den sonst zur Erhaltung benötigten Teil des verdaulichen Eiweißes ein und machen diesen Teil für die *Fleischbildung* verfügbar. Bei eiweißarmem Futter gelang es dagegen selbst bei sehr eiweißhungrigen, wachsenden Tieren nicht, eine Verwendung des Asparagins oder des Ammoniums zur Fleischbildung nachzuweisen. (Landw. Vers.-Stat. **72**. 437—58. 14/4. Möckern. Landwirtsch. Vers.-Stat.) MACH.

Analytische Chemie.

J. Marcusson und **H. Döscher**, *Bestimmung des Schwefel- und Halogengehaltes organischer Körper.* Die Vff. haben die etwas abgeänderte Methode von HEMPEL-GRAEFE (vgl. GRAEFE, Ztschr. f. angew. Ch. **17**. 616; C. **1904**. I. 1670) der Verbrennung in einer O-Atmosphäre allgemein anwendbar gefunden, so daß sie das CARIUSsche Verf. ersetzen kann, auch bei der Best. des Halogengehaltes. Zur

Absorption der entstandenen Halogenverbb. dient nicht Na_2O_2, sondern NaOH; die alkal. Fl. ist vor der Fällung mit $AgNO_3$ zu reduzieren (mittels gepulverter DEVARDAscher Legierung, 50 Tle. Cu, 45 Tle. Al und 5 Tle. Zn, oder mit Na_2SO_3, $NaHSO_3$ und verd. H_2SO_4 bis zur sauren Rk.). — Die Apparatur ist in folgendem abgeändert: Statt des Platinconus wird ein Platinzylinder mit flachem Boden (18 mm Durchmesser) und fein gelochten Seitenwänden (11 mm Höhe) angewandt; seitlich befindet sich ein Röhrchen, das zum Einhängen des Platingefäßes in den Aufhängedraht dient. NaOH wird nicht durch einen Tropftrichter nachgefüllt, sondern vor der Verbrennung eingefüllt und vermindert so durch Absorption von CO_2 den entstehenden Druck. Der Verschluß der Flasche geschieht mittels eingeschliffenem Glasstöpsel, in welchen der Aufhängedraht aus Pt oder platiniertem Ni eingeschmolzen ist. — Die Arbeitsweise ist im Original angegeben. — Leichtflüchtige Stoffe wägt man (nicht mehr als 0,2 g) in einem mit Paraffinstopfen verschlossenen Röhrchen ab. Bei Stoffen mit sehr hohem Halogengehalt, wie Hexachloräthan, träufelt man, um ein vorzeitiges Verlöschen der Flamme zu verhüten, vor Ausführung der Verbrennung auf die Watte 4—5 Tropfen Toluol, Petroleum oder dgl. — Bei der Best. des *Schwefelgehaltes* ist nach beendeter Verbrennung das Reaktionsprod. mittels einiger Tropfen Br zu oxydieren, dann wird Br weggekocht, angesäuert, filtriert und mit $BaCl_2$ gefällt.

Das Verf. ist einfach und schnell auszuführen; die App. werden von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N, geliefert. (Chem.-Ztg. **34**. 417—18. 21/4. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde W.) BLOCH.

Thomas E. Hull, *Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl und in Eisenlegierungen durch direkte Verbrennung.* Beim Erhitzen von Eisen- oder Stahlspänen mit $PbCrO_4$ werden für den C-Gehalt leicht zu hohe Werte gefunden. Zweckmäßigerweise wägt man das zu analysierende, fein geschabte Muster in ein Asbestschiffchen, in welchem sich eine Schicht frisch ausgeglühten Silbersandes befindet, erhitzt im O-Strom auf 900—960°, leitet die entwickelten Gase durch konz. H_2SO_4 hindurch u. absorbiert das übrigbleibende CO_2 in 30%ig. Kalilauge. (Chem. News **101**. 193. 29/4. Darlington.) HENLE.

Ed. Donath, *Zur maßanalytischen Manganbestimmung mit Kaliumpermanganat.* Ein von SCHÖFFEL und DONATH früher (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **1886**. 844. Nov.; Monatshefte f. Chemie **7**. 639; Stahl u. Eisen **1**. 30) angegebenes Verf. entspricht im wesentlichen den von DEISZ (S. 1292) gestellten Anforderungen; zum Zurücktitrieren des Überschusses an Permanganat wurde As_2O_3 gewählt. Das Verf. hat ausnahmslos völlig befriedigende Übereinstimmung mit dem gewichtsanalytischen Verf. gegeben. (Chem.-Ztg. **34**. 437. 26/4. Brünn. Lab. f. chem. Technologie I. a. d. Deutschen Techn. Hochsch.) RÜHLE.

Lothar Wöhler, *Berichtigung zur Mitteilung über die Fällung von Rubeanwasserstoff aus Cu-haltiger KCN-Lösung durch H_2S.* Die Angabe dieser Fällung (vgl. WÖHLER und v. HIRSCHBERG, S. 1384) findet sich auch in der letzten Auflage von TREADWELLS qualitativ-analytischem Lehrbuch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1194. 23/4. [31/3.].) BLOCH.

G. Meillère und **P. Fleury**, *Nachweis des Inosits in den organischen Komplexen.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] **30**. 247; C. **1909**. II. 1776.) In neutraler Lsg. leitet Bleiacetat lediglich durch seine Dissoziation die Fällung des Inosits ein, während Bleiessig die Inositlsgg. fast augenblicklich fällt, wenn die Verdünnung 1 : 500 nicht übersteigt. Bei Verdünnungen von 1 : 1000 ab entsteht selbst inner-

halb 24 Stdn. kein Nd. mehr. Dieser Nd. ist l. in überschüssigem Inosit, in einem Überschuß des Fällungsmittels und in einem Überschuß verschiedener Substanzen, insbesondere von Zucker. Im übrigen ist die Fällung niemals eine vollständige, wenn man nur Bleiessig allein anwendet; man muß entweder mit NH_3 alkal. machen oder eine Substanz zusetzen, welche, wie Kupferacetat oder noch besser Cadmiumnitrat, mit Bleiessig Ndd. erzeugen. — Während eine Spur von Zucker die Fällung des Inosits durch Bleiessig begünstigt, verhindert ein großer Überschuß von Zucker dieselbe nahezu vollständig. Lävulose wirkt hierbei etwa 5-mal stärker hemmend als Glucose, und diese wieder weit mehr als Saccharose. Um diese Wrkg. der Zucker aufzuheben, kann man letztere durch Gärung beseitigen, wozu aber eine an ein deutlich saures Milieu gewöhnte Hefe nötig ist, oder man muß die Fl. so weit verd., daß der Zuckergehalt, als Glucose berechnet, $5‰$ nicht mehr übersteigt. Hierauf reinigt man die Fll., wenn es sich um pflanzliche Auszüge handelt, mit Bleiacetat, wenn tierische Fll. vorliegen, mit Bleiacetat und Mercuriacetat, in beiden Fällen bei schwach saurer Rk. (etwa 3 ccm n. S. pro l), filtriert den Nd. ab, neutralisiert das Filtrat und versetzt es nacheinander mit Bleiessig, Cadmiumnitrat und NH_3, bis keines dieser Reagenzien eine Fällung mehr erzeugt. Dieser Nd. enthält jetzt sämtlichen Inosit, aber außerdem eine beträchtliche Menge Zucker. Man sammelt den Nd., wäscht ihn, zers. ihn durch H_2S und fällt das vom H_2S befreite, genau neutralisierte Filtrat von neuem durch Bleiessig und Cadmiumnitrat. Auf diese Weise gelingt die Abscheidung von Inosit in Ggw. von 1000 Tln. Glucose. — Kupferacetat fällt das Inosit fast augenblicklich in der Hitze, wenn man die Fl. ständig neutral erhält.

Zum *Nachweis von Inosit in vergorenen Getränken* dampft man 100 ccm der Fl. (Wein, Essig) zur Trockne, nimmt den Rückstand in 50 ccm W. wieder auf, setzt so lange Barytwasser hinzu, als noch ein Nd. entsteht, entfernt diesen u. aus dem Filtrat durch CO_2 das überschüssige $Ba(OH)_2$, filtriert von neuem, säuert schwach mit Essigsäure an, gibt Bleiacetat hinzu, bis keine Fällung mehr erfolgt, entfernt auch diese durch Filtration, neutralisiert genau und fällt den Inosit durch Bleiessig und Cadmiumnitrat. — Auszüge von Pflanzen und Tieren reinigt man zunächst durch Barytwasser, Pb-, Hg-, bezw. Cu-Acetat und fällt darauf den Inosit durch Bleiessig allein oder in Verb. mit Cadmiumnitrat. — Zum Nachweis des Inosits im Harn reinigt man diesen bei schwach saurer Rk. durch Pb- und Hg-Acetat, Pb- und Cu-Acetat, Pb-Acetat und Wismutnitrat, Zn- und Cu-Ferrocyanid etc., neutralisiert das Filtrat und fällt mit Bleiessig u. Cadmiumnitrat aus. Zuckerhaltiger Harn ist zuvor genügend zu verdünnen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 1. 348—54. 1/4.) Düsterbehn.

W. Fahrion, *Eine abgeänderte Methode zur Bestimmung des Degrasbildners in Moellons und Fettgemischen.* Der Vorschlag von Levi u. Manuel (S. 1649) bringt nichts Neues, da bereits Jean erkannt hat, daß der Degrasbildner im Gegensatz zu den Fettsäuren durch NaCl nicht aussalzbar ist. Indes ist, wie Vf. gezeigt hat (Ztschr. f. angew. Ch. **15**. 1261; C. **1903**. I. 266), die Trennung der Fettsäuren von den Oxysäuren durch Aussalzen nicht quantitativ, vielmehr wird immer ein gewisser Teil der letzteren mit ausgesalzen. Es wäre deshalb gut gewesen, wenn Levi und Manuel auch in den ausgesalzenen Seifen die in PAe. unl. Oxysäuren bestimmt und darauf geprüft hätten, ob sie tatsächlich nur aus dem Wollfett stammen. (Collegium **1910**. 144. 23/4. [8/4.].) Rühle.

Technische Vorschriften *für die Prüfung von Saatgut.* Die vom Verbande landwirtsch. Versuchsstationen angenommenen Vorschriften gliedern sich in einen allgemeinen Teil, in dem die Probeziehung und die Größe der Untersuchungs-

proben, die Unters. auf Echtheit, Reinheit, absolutes und Volumgewicht, Wassergehalt und Keimfähigkeit, sowie die Untersuchungsspielräume, die Wertausgleichsrechnung in Differenzfällen, die Schiedsprüfungen und die Untersuchungsberichte behandelt werden, und einen besonderen Teil, der die für die einzelnen Samengattungen geltenden Beststt. enthält. (Landw. Vers.-Stat. **72**. 383—405. 14/4. Verhandl. d. 28. Hauptvers. d. Verb. landw. Vers.-Stat. Berlin 18/12. 1909.) MACH.

Technische Chemie.

Konrad W. Jurisch, *Die natürliche Theorie des Bleikammerprozesses.* Der Vf. gibt eine Schilderung des gegenwärtigen Standes dieser Streitfrage, besonders unter Berücksichtigung der jüngsten Arbeiten, Theorien und Gleichungen von LUNGE, RASCHIG und TRAUTZ. Er schlägt vor, die *Bleikammerkrystalle*, $HSNO_5$, zu Ehren von R. WEBER, der ihre Zus. zuerst aufgeklärt hat, als *Webersäure*, desgleichen die Nitrosisulfosäure RASCHIGS oder Sulfonitronsäure LUNGES vorläufig als *blaue Säure* zu bezeichnen. Weiteres vgl. im Original. (Chem. Ind. **33**. 137 bis 143. 1/3.) BLOCH.

Hans Hof, *Fortschritte der Kaliindustrie.* Bericht über die Fortschritte der Geologie, Mineralogie, allgemeinen, analytischen u. technischen Chemie und des Maschinenwesens u. Fabrikbetriebes in der Kaliindustrie. (Chem.-Ztg. **34**. 445—46. 28/4.) VOLLAND.

J. W. Mellor, *Zur Nomenklatur der Tone.* Der Vf. schlägt folgende hauptsächlichsten Definitionen vor: 1. Tonsubstanz ist ein allgemeiner Ausdruck für alle die Bestandteile eines Tones, die durch konz. H_2SO_4 zers. und dann durch abwechselndes Behandeln mit Alkalilauge und HCl in Lösung gebracht werden. — 2. Clayit ist Aluminiumhydrosilicat von der Formel $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$; er besteht aus nicht krystallisierten, d. h. amorphen Körnern. — 3. Kaolinit ist eine in flachen Blättchen krystallisierende Abart des Clayit. — 4. Rohkaolin, Porzellanerde (china clay rock) ist zers. Gestein, das aus kaolinisiertem Feldspat in der Form von Clayit, ferner aus Glimmer u. Quarz, sowie geringen Mengen anderer akzessorischer Mineralien besteht. — 5. Feinkaolin (china clay) ist aus vorigem durch natürliche oder künstliche Aufbereitung erhalten u. besteht aus 95—99,8% Clayit. — 6. *Kaolin* ist ein allgemeiner Begriff und umfaßt sowohl Roh- als Feinkaolin. (Transact. Engl. Cer. Soc. **8**. Tl. I. S. 23; Sprechsaal **43**. 62—63. 3/2.) BLOCH.

Reinhold Rieke, *Das Richtersschc Gesetz. Ein Beitrag zur Kenntnis der Flußmittelwirkung.* Vf. führt zunächst aus, daß das RICHTERSsche Gesetz (äquivalente Mengen der als Flußmittel auftretenden Basen üben auf die Schmelzbarkeit von *Tonen* mit gleichem Tonerde- u. Kieselsäuregehalt einen gleichen Einfluß aus; vgl. RICHTERS, Untersuchungen über die Ursachen der Feuerbeständigkeit der Tone [2. Aufl., 1897]) keinen Spezialfall des Gesetzes der Gefrierpunktserniedrigung von RAOULT darstellt. Zur Prüfung des Gesetzes formte Vf. aus Zettlitzer Kaolin, sowie aus reiner Tonerde u. reinem Sand, unter Zusatz verschiedener Oxyde kleine Kegel in Form der SEGERschen Kegel und bestimmte die Kegelschmelzpunkte in elektrischen Kohlegrieswiderstandsöfen. Die Wrkg. äquimolekularer Mengen von CaO, SrO, BaO, MgO, BeO, FeO, MnO, K_2O, Na_2O, Li_2O ist sowohl auf Kaolin, als auch auf Al_2O_3-SiO_2-Mischungen von verschiedenem SiO_2-Gehalt nicht gleichstark. Eine für alle Flußmittel geltende Gesetzmäßigkeit konnte nicht gefunden werden. Doch zeigte sich bei Anwendung äquimolekularer Mengen von CaO, SrO,

BaO, daß das Oxyd mit dem niedrigsten Mol.-Gew. den F. am meisten, das mit dem größten Mol.-Gew. am wenigsten herabsetzt. Eine ähnliche Regelmäßigkeit scheint in der Alkaligruppe zu bestehen. Bei den Gemischen der Zus. $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 0{,}25—3RO$ bilden CaO, SrO, BaO verhältnismäßig leicht Doppelsilicate des Typus $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 1RO$, MgO, BeO, FeO, MnO dagegen nicht. BeO tritt bedeutend schwerer mit SiO_2 und Al_2O_3 in Rk. als MgO, FeO und MnO. Bei CaO, SrO, BaO, MgO, FeO, MnO u. dem Al_2O_3-SiO_2-Verhältnis 1 : 2 liegen die leichtest schmelzbaren Gemische bei der Zus. $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2—2{,}5RO$. (Sprechsaal **43**. 198 bis 199. 7/4. 214—16. 14/4. 229—32. 21/4. Berlin. Chem.-techn. Vers.-Anst. bei der K. Porzellan-Manufaktur.) GROSCHUFF.

A. S. Watts, *1. Der lineare Ausdehnungskoeffizient des Porzellans. 2. Vergleich zwischen Kali- und Natronporzellan.* Als linearen Ausdehnungskoeffizienten eines geraden unglasierten, in einem Ölbade mittels elektrischen Widerstandsofen erhitzten Porzellanrohres (1,67 m lang, 36,5 mm äußerer und 14,3 mm innerer Durchmesser) fand Vf. im Durchschnitt den Wert 0,000005357. — Ähnlich den entsprechenden Hartsteingutsorten zeigt Porzellan, je nachdem ob zur Herst. Kali- oder Natronfeldspat verwendet wird, beim Anschlagen verschiedenen Klang (Kaliporzellan etwa wie leere, Natronporzellan wie gefüllte Gläser). Eine Ursache für diesen Unterschied konnte Vf. weder in den physikalischen Eigenschaften, noch in der chemi-Zus. auffinden (näheres s. im Original). Vielleicht liegt eine spezifische Wrkg. des Kali- oder Natronfeldspates vor. (Trans. of the Amer. Ceram. Soc. **11**. 84 u. 179; Sprechsaal **43**. 232. 21/4. 1910. [1909.] Victor, N.Y.) GROSCHUFF.

K. Arndt, *Das Rosten verschiedener Eisensorten an feuchter Luft.* Aus den Verss. von KRÖHNKE (Metallröhren-Industrie **1910**. 10/4.) über: „Analytische Methoden zur vergleichenden und absoluten Messung des Rostfortschrittes", die nur auf höchstens 18 Stdn. ausgedehnt sind, könnte man leicht schließen, daß ganz allgemein Gußeisen an feuchter Luft stärker roste als Fluß- oder Schweißeisen. Um dem vorzubeugen, gibt Vf. eigene auf 43 Tage ausgedehnte Verss. an, die ergeben, daß, während in den ersten 3 Tagen Gußeisen etwa 3-mal so rasch rostet als Mannesmannrohr, sich die in 43 Tagen von Gußeisen, Flußeisen und Mannesmannrohr verbrauchten Sauerstoffmengen rund wie 1 : 2 : 4 verhalten (vgl. HEYN u. BAUER, S. 1653). (Chem.-Ztg. **34**. 425—26. 23/4.) RÜHLE.

George W. Sargent, *Einige Bemerkungen über die kritischen Punkte des Stahls, die Methode ihrer Bestimmung und den Wert derselben.* Vf. schildert die *thermischen Methoden zur Ermittlung von Umwandlungspunkten*, besonders die Methode von SALADIN und ihren Wert für die Unters. des Eisens unter Heranziehung von Beispielen aus der Praxis des Vf. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Journ. Franklin Inst. **169**. 253—71. April 1910. [3/6.* 1909.] Reading, Pensylvania. CARPENTER Steel Co.) GROSCHUFF.

W. Fahrion, *Über den Trockenprozeß des Leinöles.* GENTHE (Ztschr. f. angew. Ch. **19**. 2087; C. **1907**. I. 594) hält diesen Vorgang für eine molekulare Autoxykatalyse und die Sikkative nur für Pseudokatalysatoren, FOKIN (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 1451; C. **1909**. II. 2137) für eine hemimolekulare Autoxykatalyse. Einige Verss. des Vfs. mit *Leinölsäure* sprechen gegen FOKINs Ansicht; sie führen zu der Annahme, daß bei der Autoxydation der Leinölsäure zuerst Peroxyde entstehen, daß diese alsdann umgelagert werden u. dadurch zu Wasserabspaltung u. Komplexbildung führen. Hinsichtlich der Umlagerung liegt die Vermutung am nächsten, daß aus der Peroxygruppe eine Ketoxygruppe wird, somit aus der Peroxylinolsäure

eine Ketoxylinolsäure, $C_{17}H_{30}O(OH)(COOH)$, und aus der Diperoxylinolensäure eine Diketodioxylinolensäure, $C_{17}H_{27}O_2(OH)_2(COOH)$, entsteht. Daß diese Umlagerungsprodd. große Neigung zur Wasserabspaltung haben werden, ist zu erwarten, da nach GRÜN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3759; C. **1909**. II. 1795) alle hochmolekularen Oxysäuren diese Eigenschaft haben. Hierbei können Lactone, innere Ester u. Lactide entstehen; es können auch Derivate der Linol- mit solchen der Linolensäure, und oxydierte mit unoxydierten Molekülen zusammentreten etc.

Vf. erhielt bei seinen Verss. unter anderem einen Körper, der die Eigenschaften der „weißen Linoxysäure“ MULDERS (Die Chemie der austrocknenden Öle, S. 60) zeigt und als Gemisch von Peroxy- und Ketoxysäuren anzusehen ist, während die „rote Linoxysäure“ nur Ketoxysäuren enthält. Die Sikkative ändern den Chemismus des Autoxydationsvorganges nicht, sondern wirken nur beschleunigend und abkürzend auf ihn; sie übertragen nicht, wie FOKIN meint, atomaren, sondern molekularen Sauerstoff, und sind nicht Pseudo-, sondern echte Katalysatoren. Beim *Leinöl* geht die B. und Umlagerung der Peroxyde wesentlich langsamer vor sich als bei der Leinölsäure; jedoch kann Vf. aus Verss. mit Leinöl folgern, daß der Autoxydationsvorgang in seinen wesentlichen Teilen beim Leinöl u. bei der Leinölsäure gleich verläuft (vgl. auch Vf., Chem.-Ztg. **28**. 1196; C. **1905**. I. 305). (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 722—26. 22/4. [9/2.].) RÜHLE.

Léo Vignon, *Gewebe und unlösliche Farbstoffe.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 236—39. 20/3. — C. **1910**. I. 1466.) DÜSTERBEHN.

W. P. Dreaper, *Die Natur der Wirkung des Färbens.* Zusammenfassende Darst. von Arbeiten des Vfs. u. seiner Mitarbeiter über gewisse weniger bekannte Rkk., die beim Färben von Textilfasern sich abspielen. (Chem. News. **101**. 182 bis 184. 22/4. 195—97. 29/4. [5/4.*]) HENLE.

William Kirkby, *Walrat.* Bezugnehmend auf verschiedene Briefe von REICH an die Times wird bemerkt, daß die darin angeführten älteren Hinweise auf das V. von Walrat (Spermacet) mit der von PINKUS (S. 1658) aufgeworfenen Frage nichts zu tun haben, da sie nicht dafür beweisend sind, daß Walrat zu der erwähnten Zeit bekannt war. An der Hand verschiedener Schriften aus dem XVI. und XVII. Jahrhundert wird gezeigt, daß die Verwechslung zwischen Walrat und Amber vielfach vorgekommen ist (vgl. RAEHLMANN, S. 1839). Es ist augenscheinlich sehr zweifelhaft, ob das wahre Spermacet (Walrat) bereits zu Zeiten LEONARDO DA VINCIS bekannt war, andererseits erscheint es als sicher, daß es bereits vor 1700 wohl bekannt war. (Pharmaceutical Journ. [4] **30**. 511. 23/4.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 22a. Nr. 221621 vom 30/10. 1908. [9/5. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 221620 vom 17/4. 1908; C. **1910**. I. 1855.)

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung roter, chromierbarer Farbstoffe.* Die Neuerung in dem Verf. des Hauptpatentes besteht darin, daß man an Stelle von Diazobenzolsulfosäure hier *Diazokresoläthersulfosäure, Nitrodiazobenzolsulfosäure, Nitrodiazopheholsulfosäure* mit *Aminokresoläther* kombiniert, weiter diazotiert und mit *Salicylsäure* oder *Kresotinsäure* kombiniert. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung des Aminoazo-

körpers aus diazotierter *m-Amino-p-kresoläthermonosulfosäure* und *m-Amino-p-kresoläther*, ferner des Aminoazokörpers aus diazotierter *m-Nitro-p-sulfanilsäure* (NH_2 : NO_2 : SO_3H = 1 : 3 : 4) und *o-Amino-p-kresoläther*, sowie des Azokörpers aus diazotierter *Nitroaminophenolsulfosäure*, NH_2 : NO_2 : OH : SO_3H = 1 : 3 : 4 : 5, und *m-Amino-p-kresoläther*.

Kl. 22a. **Nr. 221696** vom 29/6. 1907. [11/5. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen.* Es wurde gefunden, daß die durch Kondensation von *Naphthylhydrazinsulfosäuren* mit *Acetessigester* erhältlichen *Naphthylpyrazolonsulfosäuren* wertvolle Komponenten für die Darst. von *Azofarbstoffen* sind, und zwar wird durch die Einführung des Naphthylrestes in das Farbstoffmolekül gegenüber dem Phenylrest die Farbkraft der betreffenden Azofarbstoffe verstärkt, ohne daß die sonstigen guten Eigenschaften derartiger Pyrazolonfarbstoffe, wie Lichtechtheit oder Egalisierungsvermögen, beeinträchtigt werden. So ist z. B. der Anilinfarbstoff aus dem von der *2,4,8-Naphthylamindisulfosäure* derivierenden Pyrazolonderivat ein Gelb von hervorragender Farbkraft u. Lichtechtheit, der Farbstoff aus *Dichlorbenzidin* u. 2 Molekülen des Pyrazolonderivates aus *2,6,8-Naphthylamindisulfosäure* ein sehr wertvolles, lichtechtes Baumwollorange.

Kl. 23a. **Nr. 221854** vom 29/4. 1909. [13/5. 1910].

Dr. Schmitz & Co., G. m. b. H., Düsseldorf, *Fixiermittel für Riechstoffe.* Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Glykolsäureester, deren alkoh. Wasserstoffatom durch eine aliphatische oder aromatische Acidyl-, durch Alkyl-, Aryl- oder Alkarylgruppe ersetzt ist, für sich oder miteinander gemischt, zum Fixieren in der Parfümerie. Die Glykolsäureester sind hinsichtlich ihrer Verwendung als Fixateure in zwei Gruppen zu teilen. Die eine Gruppe besitzt einen schwachen Eigengeruch, der aber wegen seines dezenten, blumigen Charakters ihrer Verwendung als Fixateur keinen Eintrag tut. Die zweite Gruppe ist absolut geruchlos. Beide Gruppen übertreffen an vorteilhaften Eigenschaften, wie Lösungsvermögen z. B. für Moschus, Heliotropin, Cumarin, Nerolin u. dgl., dezent blumigem oder gänzlich mangelndem Geruch, die bis jetzt gebräuchlichen Fixiermittel.

Kl. 48a. **Nr. 221776** vom 6/12. 1908. [9/5. 1910].

Harry Schmidt, Cöln, *Verfahren zur Herstellung poröser Metallniederschläge auf elektrolytischem Wege.* Bei dem Verf. zur Herst. poröser Metallniederschläge, die beispielsweise als Filterkörper, Diaphragmen usw. benutzt werden können, wird die kataphoretische Eigenschaft kolloidaler oder suspendierter Körper, vom positiven oder negativen Strom nach der entsprechenden Elektrode übergeführt zu werden, benutzt, um gleichzeitig mit einem Metall auch Nichtmetalle niederzuschlagen, die man dann aus dem Nd. durch Auswaschen, Auslösen, Ausschmelzen, Ausbrennen oder in anderer Weise entfernt. Der Größe der suspendierten und nachträglich entfernten Teilchen entspricht die Porengröße des Nd., während durch das Mengenverhältnis von Metall und Nichtmetall das Porenvolumen, bezw. der Grad der Porosität gegeben ist. Die durch Entfernung der Nichtmetalle entstehenden Poren kann man mit anderen Stoffen, z. B. mit Email, Lack, Farb- oder Klebstoffen, ausfüllen.

Schluß der Redaktion: den 23. Mai 1910.