

# Chemisches Zentralblatt.

1909 Band II.

Nr. 2.

14. Juli.

## Apparate.

**W. Lenz**, *Ein Universalextraktionsapparat*. Ein Nachteil des TOLLENSschen Extraktionsapp. ist die Weite seines Dampfmantels, der die Verbindung mit dem Kühler beeinträchtigt. Vf. hat diesem Übelstand durch Einführung eines den Mantel oben locker abschließenden, hängenden Kühlers aus verzinnem Kupfer- oder Eisenblech abgeholfen. Das untere Ende des Kühlers bildet einen Kegel, von dessen Spitze aus das verdichtete Extraktionsmittel auf die auszuziehende Substanz tropft. Der im Original abgebildete App. wird von ALTMANN, Berlin, hergestellt. (Apoth.-Ztg. 24. 374—75. 22/5. Berlin. Pharmazeut. Inst. d. Univ.) HÖHN.

**P. Klein**, *Neue automatische Quecksilberluftpumpe*. Die vom Vf. beschriebene Quecksilberluftpumpe ist ganz aus Glas und ohne jeden Hahn. Der automatische Betrieb der Pumpe, die an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen wird, erfolgt mit Hilfe eines Schwimmventils, dessen genaueres Funktionieren im Original nachgelesen werden muß. Der App. ist leicht transportierbar; Dimensionen, zwischen Glasscheiben,  $24 \times 15 \times 65$  cm; 650 ccm Hg-Füllung. In einem Rezipienten von 500 ccm Inhalt läßt sich mittels dieser Pumpe ein CROOKESsches Vakuum in 15 Min. herstellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1181—83. [3/5.\*].) BUGGE.

**E. Wiener**, *Über einen tragbaren Apparat zur Ozonierung des Wassers*. Der App. besteht aus einer in einem Glaszylinder befindlichen Ozonierungsröhre, in welcher zwei Aluminiumspiralen mit Glasdielektrikum untergebracht sind, und an deren unterem Ende eine etwas weitere metallene Hülse sich befindet. In diese führt das Wasserzuleitungsrohr, an welcher innerhalb der Hülse eine Streudüse angebracht ist. Die Mündung derselben befindet sich unmittelbar über der verengten Stelle eines an der Metallhülse angebrachten, 12 cm langen Glasrohres, von dessen unterem Ende ein metallenes Rohr in das Sammelbecken führt. Das Rohwasser wird fein zerstäubt u. fließt durch die erwähnte Verengung ab, wodurch ein negativer Druck erzeugt, das Ozon aus der oberen Ozonröhre angesaugt u. mit dem W. vermischt wird.

Bei den vorliegenden Verss. wurde eine Strommenge von 0,04—0,06 Amp. verbraucht und eine 4—9 mg i. l. Luft betragende Ozonmenge erzeugt. Die verwendeten pathogenen Keime, die dem W. beigemischt wurden, waren unter diesen Bedingungen abgetötet. Das Ozonieren wird dort an erster Stelle anzuwenden sein, wo keimreiches, aber an organ. Stoffen armes W. vorhanden ist; organische Schwebestoffe werden vor der Ozonierung durch Schnellfilter entfernt. (Wien. klin. Wchschr. 22. 495—97. 8/4. Wien. Chem. Lab. K. K. Militär-Sanitätskomitee.)

PROSKAUER.

**Carl Benedicks**, *Eine bisher übersehene Grundbedingung für die Erhaltung scharfer metallographischer Mikrophographien bei starken Vergrößerungen*. Der BECKSCHE Illuminator (aus einer planen, dünnen Glasplatte bestehend) besitzt ge-

wisse Übelstände (Schwierigkeit, derartige dünne Gläser hinreichend plan zu erhalten; Empfindlichkeit; astigmatischer, wenn auch unbedeutender Fehler; B. von Reflexen, die zur Verschleierung der Platte führen; geringe Lichtmenge), welche dazu geführt haben, daß er von den totalreflektierenden Prismen (NACHETS *Prisma*; *Vertikalilluminator* von ZEISS) verdrängt ist. Vf. macht darauf aufmerksam, daß infolge der Ablendung des halben aus dem Objektiv zurückkommenden Lichtbündels durch das Prisma die numerische Apertur, von der die sogen. auflösende Kraft des Mikroskops abhängt, stark verändert wird, so daß selbst ein erstklassiges Immersionsobjektiv auf das gleiche Niveau wie eine sehr mittelmäßige Linse herabsinkt. Vf. zeigt, daß der BECKSCHE Illuminator diesen Nachteil nicht besitzt, und bei Anwendung des letzteren bei hohen Vergrößerungen ein viel größeres Auflösungsvermögen erzielt wird (vgl. Mikrophotogramme des Originals). (Metallurgie 6. 320—23. 22/5. [März.] Upsala.) GROSCHUFF.

A. B. Colley, *Über die Anordnungen der Methode der Drahtwellen für Zwecke der Untersuchung der Dispersion im elektrischen Spektrum von Flüssigkeiten*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 431; C. 1907. I. 1303.) Zwei Anordnungen mit den dazugehörigen App. werden genau beschrieben, ihre Fehlerquellen diskutiert. Messungen mit W. (15—23°) werden in extenso mitgeteilt. Der wahrscheinliche Fehler des Resultates  $n_{17,0^\circ} = 8,959$  ( $n^2 = 80,26$ ) ist nur 0,01%. Die Methode erlaubt, beliebige Wellenlängen leicht u. sicher zu erhalten u. den Brechungsindex in nicht absorbierenden Fl. mit einer Genauigkeit von 0,1% für jede einzelne Messung auszuführen! (Physikal. Ztschr. 10. 329—40. 15/5. [17/4.] Moskau. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

F. H. Loring, *Mathematische Beziehungen der Elemente*. Vf. macht auf einige Regelmäßigkeiten chemischer Natur aufmerksam, welche die von ihm (Chem. News 99. 148; C. 1909. I. 1447) gewählte Anordnung der Elemente zum Ausdruck bringt. (Chem. News 99. 241—42. 21/5. London WC.) HENLE.

William Sutherland, *Der elektrische Ursprung der Molekularattraktion*. Der Vf. hat in früheren Abhandlungen den Beweis geführt, daß die Anziehung zwischen den Molekeln der 4. Potenz ihrer Entfernung umgekehrt proportional ist. Er diskutiert nunmehr die verschiedenen Möglichkeiten, diese Anziehungskraft auf elektrischem Wege zu erklären. Die Einzelheiten sind im Referat nicht wiederzugeben. (Philos. Magazine [6] 17. 657—70. Mai. [Februar.] Melbourne.) SACKUR.

G. Just und W. Berezowsky, *Beziehungen zwischen der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen und der Geschwindigkeit ihrer Teilvorgänge*. Die Langsamkeit der Reaktion zwischen Ferricyankalium und Jodionen beruht möglicherweise auf der geringen Geschwindigkeit, mit der sich Ferricyan- in Ferrocyanionen umwandeln. Ein Maß für diese Geschwindigkeit wird durch die Polarisierbarkeit einer unangreifbaren Elektrode gegeben, die in eine Mischung von Ferro- u. Ferricyankalium taucht. Verss. nach der früher benutzten Methode (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 513; C. 1908. II. 1423) zeigten, daß Goldelektroden erheblich leichter polarisierbar sind als Platinelektroden. Die Vorbehandlung der Elektrode beeinflußt die Polarisierbarkeit stark. Reduktion mit Ferrocyankaliumlg. vermehrt die Polarisierbarkeit, Behandlung mit Ferricyankaliumlg. verringert sie. Am stärksten polarisierbar erwiesen sich Elektroden aus Chrommetall, die sich trotz der verschiedenartigsten

Vorbehandlung stets gleichmäßig verhielten. Daraus kann geschlossen werden, daß Gold und vor allem Platin die Reduktion der Ferricyanionen katalytisch beschleunigen, und zwar je nach dem Zustande ihrer Oberfläche, daß Chrom jedoch keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Dieser Schluß wurde auch durch einige direkte Geschwindigkeitsverss. mit Mischungen von Ferricyankalium- und Jodkaliumlsg. in Ggw. dieser Metalle qualitativ bestätigt. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 297—305. 15/5. [25/3.] Karlsruhe. Inst. f. Physik. Chem. u. Elektrochem.)

SACKUR.

**E. Madelung, Molekulare Eigenschwingungen.** Die untere Grenze für die halbe Wellenlänge stehender Schwingungen in festen elastischen Stäben ist durch den Abstand der Moleküle gegeben. Berechnet man die Grenzwerte der Frequenzen für Steinsalz, Sylvin u. Flußspat aus der Kompressibilität, dem Torsionsmodul, der D. u. dem Mol.-Gew. unter Benutzung der LOHSCHMIDT'schen Zahl, so findet man für die Longitudinalschwingungen fast genau die Frequenz der Eigenschwingungen, welche die elektromagnet. Theorie der Dispersion für die betreffenden Stoffe fordert. Also sind die von der elektromagnet. Theorie der Dispersion postulierten Eigenschwingungen im Gebiet des Ultraroten stehende longitudinale Schwingungen. Die elektr. Ladungen der schwingenden Moleküle errechnen sich für Steinsalz u. Sylvin zu  $9,6$  u.  $8,6 \times 10^{-10}$  (gleich dem doppelten Elementarquantum), für Flußspat zu  $20,3 \times 10^{-10}$  (gleich dem vierfachen Elementarquantum), d. h. die Zahl der schwingenden Elektronen ist gleich der Zahl der Valenzen in der Verb. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1909. 100—6. 20/3.)\*

W. A. ROTH-Greifswald.

**Meyer Wildermann, Über die Geschwindigkeit molekularer chemischer Reaktionen in heterogenen Systemen.** (Erster Teil.) 1. Über die Geschwindigkeit molekularer Reaktionen in heterogenen Systemen und die sogenannte Diffusionstheorie. (Vgl. Report of British Ass. 1896; Proceedings Chem. Soc. 15. 175; C. 99. II. 241; Ztschr. f. physik. Ch. 30. 341; C. 99. II. 1013; Philos. Magazine 1901. Juli. 50.) Vf. erhebt Prioritätsansprüche gegenüber NOYES und WHITNEY (Ztschr. f. physik. Ch. 23. 689; C. 97. II. 694), BRUNER u. TOLLOCZKO (Ztschr. f. physik. Ch. 35. 283; C. 1900. II. 1174), NERNST (Ztschr. f. physik. Ch. 47. 52; C. 1904. I. 853), BRUNNER (Ztschr. f. physik. Ch. 47. 56; C. 1904. II. 911), DRUCKER (Ztschr. f. physik. Ch. 36. 173. 693; C. 1901. I. 556. 1080). Die von Vf. ganz allgemein gegebenen Gleichungen gelten auch für die Auflösung von Salzen als besonderem Spezialfall. Die Abhängigkeit vom Volumen ist nur scheinbar, da nur die Konzentration der Lsg. gemessen wird. Die wirkliche Rk. findet nur an der Oberfläche des festen Stoffes statt, und dort ist der Vorgang der Auflösung vom Volumen der übrigen Lsg. unabhängig.

2. Über die Untersuchungsmethode. a) Über die künstliche Herstellung sich zur Untersuchung dieses Gebietes eignender fester Blöcke; über die von NERNST und E. BRUNNER beim Beweis der Diffusionstheorie verwendeten festen Stoffe. Die von NERNST und BRUNNER am meisten gebrauchten Stoffe waren nicht einwandfrei. Vf. stellte die Blöcke (Dicke 1,5—4 mm) künstlich aus chemisch reinen Stoffen in einer hydraulischen Presse (Näheres siehe im Original) unter sehr hohem Druck (mehrere Tausend Atmosphären) ohne Zusatz von Bindemitteln her und erhielt sie völlig gleichmäßig durch die ganze M. und frei von Luft und Rissen. Magnesiumhydroxydblöcke zerfielen in Berührung mit W., Magnesiumcarbonatblöcke weder in Berührung mit W., noch verd. HCl; das Magnesiumhydroxyd von NERNST und BRUNNER ist ein Gemisch von MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, MgCO<sub>3</sub> und dem Mg-Salz der Arabinsäure (aus dem Gummi arabicum).

b) Über die Erzielung konstanter Rührgeschwindigkeiten. Ein Heißluftmotor ist ungeeignet. Vf. benutzte einen Elektromotor von  $\frac{1}{8}$  PS. mit Reguliervorrichtung



für die Geschwindigkeit (1—500 Umdrehungen des Rührers in der Minute). Die gewöhnliche Seilübertragung gestattet keine konstante Rührgeschwindigkeit; Vf. empfiehlt Spiralen aus dünnem Stahldraht. Der Rührer soll die Fl. mehr mischen als treiben; die B. eines Kegels in der Fl. ist zu vermeiden. Vf. benutzte einen Doppelrührer aus Ebonit, bestehend aus zwei 4-flügeligen Teilen, die an den Enden der Flügel durch 4 Ebonitstäbe verbunden waren, so daß ein käfigartiger Raum entstand, in welchem der Block (an allen Seiten, außer der oberen, mit Paraffin überzogen und durch einen Gummiring gegen mechanische Beschädigung geschützt) befestigt wurde.

c) Die Verss. wurden mit 1500 ccm in einem Bad von konstanter Temp. zwischen 1 und 60° ausgeführt und die Konzentrationen bei *Benzoessäure* (*Löslichkeit in Wasser* bei 17,5° nur 0,022-n.) durch Titration mit 0,088-n.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. unter Rücktitrieren mit 0,022-n. Benzoessäurelsg., bei  $\text{CaSO}_4$  nach der Leitfähigkeitsmethode ermittelt.

d) Vergleich der vom Vf. hier und der früher bei der Unters. der Ausscheidungsgeschwindigkeit von Salzen etc. benutzten Methode.

3. Die Theorie der molekularen Reaktionen, einschließlich der Auflösung fester Stoffe in einem Lösungsmittel. Auch Ausführungen über die Diffusionstheorie. Vf. legt den Inhalt seiner Gleichung, soweit sie die Auflösung von Salzen betrifft, eingehender dar und diskutiert ausführlich und in polemischer Weise die Diffusionstheorie von NOYES und WHITNEY, BRUNER und TOLLOCZKO, NERNST und BRUNNER und die von diesen ausgeführten Verss. Sehr sorgfältige Verss. an *Benzoessäure* ergaben dem Vf. im Gegensatz zu den Diffusionsvorstellungen, daß das Gesetz, das die *Änderung der Geschwindigkeitskonstante mit der Temperatur für molekulare Reaktionen* regelt, ganz ähnlich dem VAN'T HOFFSchen Gesetz für homogene Rkk. ist. Es besitzt die gleiche thermodynamische Erklärung, d. h. es steht im Zusammenhang mit der maximalen während der Rk. in einem reversiblen Kreisprozeß geleisteten Arbeit. Die Gleichung des Vfs. ist für alle molekularen Rkk. gültig, auch für solche, bei denen die Konzentration nicht in Betracht kommt, und bei denen die Diffusionstheorie ganz versagt (Umwandlung von Eis in W. und umgekehrt; Verdampfung von Fl.). Eine oder zwei Umdrehungen des Rührers in der Minute transportieren bereits beträchtlich mehr Substanz, als durch die ganze Diffusion ohne Rühren überhaupt transportiert werden kann. Ein Grund, daß die Diffusion selbst durch das Rühren so erheblich beschleunigt werden sollte, ist nicht einzusehen; vielmehr wird durch das Rühren die Diffusion mehr oder weniger infolge der Aufhebung des Konzentrationsgefälles aufgehoben. Schon von 3 Umdrehungen an beeinflußt der Wert der Transportierung durch Diffusion nicht mehr den Wert der durch Rühren allein hervorgerufenen Auflösungsgeschwindigkeit. Die Geschwindigkeit, mit der das konstante Maximum der Geschwindigkeitskonstante erreicht wird, ändert sich offenbar mit der Löslichkeit der Substanz; je größer diese, um so leichter und rascher wird jene erreicht.

Vf. untersuchte ferner die *Auflösungsgeschwindigkeiten verschiedener Gipsarten* (gefällter Gips,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Selenit oder Marienglas aus Italien, Alabaster aus Leicester, Fasergips aus Nottingham) in ausgezeichneten, vollkommen polierten Proben. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist für jede Modifikation und bei demselben Krystall nach den verschiedenen Richtungen gegen die Achsen verschieden und nimmt mit fortschreitender Auflösung zu. Wenn die Krystalle keine besondere Anordnung (Alabaster, gepulverter und dann zu einer Scheibe zusammengepreßter Selenit, gefälltes und zu einem Block gepreßtes  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) haben und alle Flächen in gleicher Weise der Lsg. ausgesetzt werden, sind die Auflösungsgeschwindigkeiten praktisch gleich und nehmen nicht wesentlich zu. Im Vergleich

zu der Geschwindigkeitskonstante der großen Zwillingsfläche des Selenits war die des Fasergipses parallel zur Faser ungefähr 3,5 mal, die des Alabasters in beliebiger Richtung 5,4 mal, die des Selenits senkrecht zur großen Fläche des Zwillingskrystalls 6 mal, die eines *Anhydrits* von Neuschottland ( $\text{CaSO}_4$ ) ca. 1,3 mal größer, während nach der Diffusionstheorie die Konstante für die verschiedenen Gipsarten fast gleich, für Anhydrit niedriger als für Gips sein sollte. (Forts. folgt.) (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 445—95. 21/5. [2/3.] London. DAVY FARADAY Lab. of the Royal Inst.) GROSCHUFF.

**Max Trautz**, *Der Temperaturkoeffizient chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten. II. Die physikalische Bedeutung der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit in Gasen und ihre Vorausberechnung aus rein thermischen Daten der beteiligten Stoffe.* Es soll bestimmt werden, welche Stoffeigenschaften und durch welche Funktion diese, die Temp. und die Zeit die Geschwindigkeitskonstante  $k$  des GULDBERG-WAAGESchen Massenwirkungsgesetzes aufbauen. Nur gestützt auf die Thermodynamik und das kinetische Massenwirkungsgesetz wurde der Temperaturkoeffizient der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit entwickelt als eine nunmehr bekannte Funktion von lauter einzeln bestimmbareren Stoffkonstanten: Bildungswärmen aus den Atomen, Dampfdrucken, Molarwärmen der kondensierten Komponenten. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  wurde aufgelöst in eine nunmehr ebenfalls bekannte Funktion der oben schon erwähnten Stoffkonstanten, der Zeit u. einer Integrationskonstanten, die noch unbekannt ist und wahrscheinlich gleich 1. Die Formeln stehen mit allen bisher bekannten Ergebnissen über den Temperaturkoeffizienten im Einklang. Die Formeln erlauben, Wärmetönungen (u. a. die der Polymerisation von Atomen) aus den Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit, Dampfdrucken und Molarwärmen zu berechnen u. danach, wenn man die Konstante kennt, Gleichgewichte ohne Kenntnis der Wärmetönung voraus zu bestimmen. Sobald für eine Gasreaktion die Konstante festgelegt ist, kann man danach Reaktionsgeschwindigkeiten aus rein thermischen Daten in absol. Maße vorausberechnen. Der Gültigkeitsbereich der Formeln wurde genau festgelegt. Sie werden ungenauer bei Temp., wo für die gesättigten Dämpfe der Reaktionsteilnehmer die Gasgesetze ungenauer werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 496—511. 21/5. [1/4.] Freiburg i. Br. Physik.-chem. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

**Rudolf Ruer**, *Über die Dissoziation einer im Gleichgewichte befindlichen Verbindung. (Entgegnung an Herrn J. J. Van Laar.)* Vf. weist einige in der letzten Abhandlung von VAN LAAR (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 197; C. 1909. I. 1448) enthaltene polemische Bemerkungen, die sich gegen frühere Ausführungen des Vfs. (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 357; C. 1908. II. 1662) richteten, als auf Mißverständnissen seitens VAN LAARS beruhend, zurück und polemisiert seinerseits gegen VAN LAARS Berechnung des „wirklichen“ Verlaufes der Z-Kurve in Abhängigkeit von der Konzentration für den Dissoziationsgrad 0 einer Verb. (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 633—36. 1/6. [2/4.]) GROSCHUFF.

**I. Traube**, *Die Zustandsgleichung von Van der Waals und der feste Zustand.* Die VAN DER WAALSSche Gleichung hat bei dem Übergang gasf.-f. versagt, weil  $a$  und besonders  $b$  keine Konstanten sind; doch führt sie zu Annäherungsgleichungen, die auch für den festen Zustand gültig sind. So muß annäherungsweise das Quadrat des Binnendruckes der Atom- bzw. Molekularkompression umgekehrt proportional sein. Der Vf. tabelliert für eine Anzahl von Metallen das Atomvolumen  $v$ , den mittleren Kompressibilitätskoeffizienten  $\beta$ , die Atomkompressibilität  $v\beta$ , den Binnen-

druck  $\frac{a}{v^2}$  und die Größe  $\sqrt{v\beta} \cdot \frac{a}{v^2}$ . Letzterer Wert ist, den Forderungen der Zustandsgleichung entsprechend, ungefähr konstant, im Mittel 4,04. Die Werte für Fe u. für K fallen etwas heraus. Daß die Zustandsgleichung auch für die Elektrochemie und die Elektrizitätslehre Bedeutung hat, hat der Vf. früher gezeigt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1594; C. 1909. I. 1919). (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 11. 231—36. 15/5. [30/4.\*])  
W. A. ROTH-Greifswald.

P. Walden, *Über den Zusammenhang der Oberflächenspannung mit dem Binnendruck und den Van der Waalsschen Größen a und b.* Oberflächen-, Normal- oder Binnendruck heißt die Summe  $K$  der innerhalb einer Fl. wirkenden Kräfte, welche ein Teilchen aus dem Innern der Fl. an die Oberfläche bringen. Eine Verknüpfung der hierfür von STEPHAN (WIED. Ann. 29. 655) aufgestellten Gleichung mit der Oberflächenspannung ergibt:  $K : \gamma_\sigma = 1,82 = \text{konst.}$ , d. h. beim Kp. ist für die normalen (nicht assoziierten) Fl. das Verhältnis zwischen dem Oberflächendruck und der Oberflächenspannung konstant. Auch auf niedrig sd. Fl. ausgedehnt, ergibt sich aber für den Binnendruck in Atmosphären:  $K_S = 196 \cdot \gamma_\sigma : \log T_\sigma$ .

Ein Vergleich der  $K_S$ -Werte berechnet  $= \frac{M \cdot \lambda}{2 \cdot 0,0242 V_\sigma}$  (nach STEFAN), bezw.  
 $= \frac{106 \cdot \gamma_\sigma}{\log T_\sigma}$ , bezw.  $= \frac{424 \cdot T_\sigma}{V_\sigma}$  mit den  $K_W$ -Werten nach VAN DER WAALS  
 $= \frac{R \cdot T_\sigma}{V_\sigma - b}$  zeigt, daß  $K_S : K_W \sim 1,30$ .

Für die Gewinnung der  $K_S$ -Werte wurden sowohl Elemente (Stickstoff, Sauerstoff, Argon, Krypton, Fluor, Chlor, Brom, Quecksilber u. a.) als auch hochkomplizierte Verbb. gewählt; insbesondere wurden solche Verbb. berücksichtigt, welche durch ihre ionisierende Kraft Elektrolyten gegenüber ausgezeichnet sind und als Lösungsmittel eine hervorragende Rolle spielen. Während die Siedetemp.  $T_\sigma$  zwischen 20, bezw. 77 u. 661° schwanken, bewegt sich der Binnendruck  $K$  zwischen 200, bezw. 780 und 17300 Atmosphären. Für die nicht oder wenig assoziierten Medien wird eine befriedigende Übereinstimmung der drei  $K_\sigma$ -Werte beobachtet, während die erheblich assoziierten Medien ein anderes Verhalten aufweisen. Insbesondere sind es die mittels  $\gamma_\sigma$  berechneten  $K$ -Werte, welche durchweg kleiner sind.

Bei einer Betrachtung der normalen Stoffe treten Beziehungen des Binnendruckes zu chemischen Faktoren auf: der Binnendruck  $K$  isomerer Verbb. ist nicht immer gleich, sondern weicht je nach dem Symmetriegrade und der Natur der Gruppen mehr oder weniger ab. Gleichen Differenzen in der Konstitution, d. h. in homologen Reihe dem Zuwachs um  $\text{CH}_2$ , entsprechen gleiche Abnahmen des Binnendruckes mit gewissen Anomalien in den ersten Gliedern jeder Reihe. Für anorganische Elemente derselben Gruppen nimmt mit zunehmendem Atomgewicht auch  $K$  zu. Dagegen können in (nicht assoziierten) organischen Halogenverbb. die vier Halogene Fluor, Chlor, Brom und Jod gegeneinander ausgetauscht werden, ohne den Binnendruck  $K$  zu verändern. Der Übergang vom gesättigten zum ungesättigten C-Atom bedingt durchweg, sowohl bei offenen als auch bei geschlossenen Kohlenstoffketten eine Erhöhung des Binnendruckes, und zwar für jede Doppelbindung um ca. 80, für jede dreifache Bindung um je 190—160 Atmosphären. Die Ringbildung vollzieht sich bei verschiedenen typischen Fällen unter gleichartiger Rückwrkg. auf den Binnendruck. Sowohl im Falle Hexan-Hexamethylen als auch im Falle Amylamin-Piperidin bewirkt die Ringschließung eine Zunahme  $\Delta = 270$ . Die Beobachtungen, die bei Substitutionen gemacht worden sind, lassen sich dahin zusammenfassen, daß die Binnendrucke  $K$  einesteils ein additives Verhalten



aufweisen, anderenteils jedoch auch konstitutiven Einflüssen unterliegen. Infolge der kausalen Verknüpfung des Binnendruckes  $K$  mit den Valenzkräften der Atome, bezw. Molekeln, also mit deren Konstitution können wir allgemein sagen, daß diese latenten Valenzen, daß die „Restattraktion“ der Molekeln ausgewertet werden kann durch die Binnendrucke der betreffenden Medien; je größer die zwischen den Molekeln wirkenden Anziehungskräfte, um so höher der Binnendruck, um so ausgeprägter die Tendenz zur Assoziation. Alle assoziierten Stoffe haben hohe Binnendrucke. Unter den assoziierten Stoffen nimmt das Wasser infolge seines hohen Binnendruckes eine hervorragende Stellung ein. Nach seinem Binnendruck zu schließen, läßt sich erwarten, daß dem Lösungsmittel  $W$ . der flüssige Fluorwasserstoff als Lösungs- und Ionisierungsmittel sich engstens anreihen wird. Als ein gutes Lösungsmittel für Alkalifluoride, Chlorkalium, Kaliumsulfat u. a. ist er ja auch bekannt.

Neben dem  $W$ . u. Fluorwasserstoff zeichnen sich durch hohen Binnendruck aus: flüssiges Ammoniak,  $\text{NH}_3$  ( $K = \text{ca. } 4300$ ), Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $K = \text{ca. } 3900$ ), Salpetersäure,  $\text{HNO}_3$  ( $K = \text{ca. } 3350$ ), Cyanwasserstoff,  $\text{CNH}$  ( $K = \text{ca. } 3100$ ), ferner Glykol,  $(\text{CH}_2\text{OH})_2$  ( $K = \text{ca. } 3500$ ), Methylalkohol,  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $K = \text{ca. } 3500$ ) und Ameisensäure,  $\text{HCOOH}$  ( $K = \text{ca. } 2700-3800$ ) u. fast alle Medien, welche für das elektrolitische Studium der nicht wss. Lsgg. von Bedeutung gewesen sind: Alkohole, Phenol, Aldehyde, Säuren, Nitrile, Nitrokörper, Rhodanide, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Chlor- (Brom- und Jod-) wasserstoff, Ketone. Die Lösungsmittel vermögen umso mehr dissoziierend zu wirken, je größer ihr Binnendruck ist.

Nach Unterss. von AUWERS schwächt jedes folgende Glied der nachstehenden Reihe von Substituenten das „Anomalisierungsvermögen“, d. h. die assoziierende Kraft eines Lösungsmittels wirksamer als das vorhergehende: „ $\text{CH}_3$ ;  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{J}$ ;  $\text{NO}_2$ ;  $\text{CO}_2\text{R}$ ;  $\text{CN}$ ;  $\text{CHO}$ ;  $\text{NH}_2$ ;  $\text{COOH}$ ;  $\text{OH}$ “. Nach den Binnendrucken ordnen sich die Substituenten:  $\text{CH}_3$ ;  $\text{COOR}$ ;  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{J}$ ;  $\text{NO}_2$ ;  $\text{CN}$ ;  $\text{CHO}$ ;  $\text{COOH}$ ;  $\text{NH}_2$ ;  $\text{OH}$ . Ein Parallelismus zwischen beiden Reihenfolgen ist unverkennbar, und man wird sagen können, daß, je größer der Binnendruck der Lösungsmittel ist, umso mehr wirken dessen Molekeln der Assoziation zwischen den Molekeln des gelösten Stoffes entgegen, d. h., umso mehr verhindern sie die kryoskopischen (bezw. ebullioskopischen) Anomalien in den Molekulargewichten. Für die Reihenfolge der Löslichkeiten verschiedener Fll. in  $W$ . läßt sich als qualitative Regel aussagen, daß sie der Größe des Binnendruckes der Medien parallel geht. Je geringer die Differenz dieser Binnendrucke für zwei Medien ist, umso größer ist ihre gegenseitige Löslichkeit, während Solvenzien, deren Binnendrucke weit auseinander stehen, nur wenig in einander löslich sind (z. B.  $W$ . und die  $KW$ -stoffe).

Berechnung der Konstanten  $a$  und  $b$  in Van der Waals' Zustandsgleichung. Für die Siedetemperatur  $T_\sigma$  resultiert aus Gleichungen des Normaldruckes und der Oberflächenspannung die Gleichung:  $a_\sigma = 424 \sqrt{V T_\sigma}$ , worin  $V = \frac{M}{v}$  das Molekularvolumen beim Kp. bedeutet und  $a_\sigma$  sich auf 1 Mol. u. auf 1 System ccm-Atm. bezieht. Zwischen den Werten  $a_\sigma$  und den von VAN DER WAALS aus kritischen Daten berechneten  $a_k$  besteht das nahezu konstante Verhältnis  $a_k : a_\sigma = 1,25$ . Es berechnet sich demgemäß:

$$a_k = \frac{225 \gamma \cdot V^2}{\log T_\sigma} \quad \text{und:} \quad a_k = 25,83 \sqrt{V \cdot M \cdot \lambda}$$

Ferner aber ist:

$$b_\sigma = \sqrt{\frac{424 \sqrt{V \cdot T_\sigma}}{27 \pi}} \quad \text{und:} \quad b_\sigma = \sqrt{\frac{196 \gamma \cdot V^2}{27 \pi \cdot \log T_\sigma}}$$

und da das Verhältnis  $b_k : b_\sigma = \sqrt{1,25} = 1,118$  (gef. 1,12) ist,

$$b_k = \sqrt{\frac{530 V \cdot T_\sigma}{27 \pi}} \quad \text{und:} \quad b_k = \sqrt{\frac{245 \gamma \cdot V^2}{27 \pi \cdot \log T_\sigma}}$$

Mit dem Molekularvolumen aber besteht der Zusammenhang:  $b_k = 1,26 V_\sigma$ ,  
woraus sich wieder berechnet:  $\frac{V_\sigma \cdot \pi}{T_\sigma} = 12,46 = \text{konst.}$

Über den Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung, bezw. dem Binnendruck und dem kritischen Druck.  $\pi = 5,72 \gamma : \log T_\sigma$ , für ein Temperaturgebiet von über  $400^\circ$  aber  $\pi = \frac{6,5 \gamma}{\log T_\sigma} - 0,012 T_\sigma$ . Nach der Zustandsgleichung ist:

$T_k = \frac{8a}{27 R b}$ . Je nachdem man nun für  $a$  und  $b$  die Werte  $a_\sigma$  und  $b_\sigma$  oder  $a_k$  und  $b_k$  setzt, erhält man Werte  $T_k$  und  $T_\sigma$ , die durch die Gleichung:

$$T_k : T_\sigma = 1,518 = \text{konst.}$$

verknüpft sind. Außerdem resultiert noch  $\frac{\text{Binnendruck}}{\text{krit. Druck}} = \frac{K}{\pi} = 34,2 = \text{konst.}$   
und  $\frac{\text{Oberflächenspannung}}{\text{krit. Druck}} = \frac{\gamma}{\pi} = 0,45 = \text{konst.}$  Die drei Quotienten  $\frac{\gamma}{\pi}$

1. direkt gefunden, 2.  $= \frac{\log T_\sigma}{5,72}$ , 3.  $= \sqrt[3]{V_\sigma} : 11,1$  stimmen gut zueinander für nicht assoziierte Medien, versagen aber für assoziierte Medien. Je nach dem Assoziationsgrad wird  $\frac{\gamma}{\pi} < 0,45$  und ebenso  $\frac{K}{\pi} > 34$ . Aus der Wechselbeziehung zwischen dem kritischen Druck  $\pi$  und der latenten Verdampfungswärme  $\lambda$  ergibt sich dann noch, daß die molekulare Verdampfungswärme  $M \lambda$  direkt proportional dem kritischen Druck  $\pi$  und dem Molekularvolumen  $V$  beim Kp. ist.

*Kritisches Volumen*,  $V_k = M : d_k$ . Für den Zusammenhang des kritischen Volumens mit der Oberflächenspannung ergibt sich  $\frac{V_k \cdot \gamma}{T_k} \sim 9,8$ . Ein Vergleich der Kpp. von 29 Stoffen, der bei den Kpp. ermittelten Dichten  $d_\sigma$ , der experimentell ermittelten kritischen Dichten  $d_k$ , der Quotienten  $d_\sigma : d_k$  aber führt zu dem Ergebnis, daß die Dichte  $d_\sigma$  beim Kp. und die kritische D.  $d_k$  in dem konstanten Verhältnis  $d_k : d_\sigma = 2,675$  stehen; demnach beträgt das kritische Volumen  $\varphi = 1 : d_k$  das 2,675fache des (spezifischen) Volumens  $v = 1 : d_\sigma$  beim Kp. unter normalem Druck. Es steht dies mit der VAN DER WAALSschen Grundgleichung in gutem Einklang. Der gefundene Proportionalitätsfaktor 2,675 gestattet auch die Vorausberechnung und Kontrolle der kritischen Dichten, bezw. Molekularvolumina. Folgerungen aus der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung für die kritischen Zustände aber führen zu dem Schluß, daß alle beim Kp. gefundenen Regelmäßigkeiten hinsichtlich des Molekularvolumens, dessen vorwiegend additiver Charakter neben der Mitwirkung konstitutiver Einflüsse auch für die kritischen Tempp. gelten.

Ganz unabhängig wurde dann die bereits von THOMAS und YOUNG entdeckte Regel gefunden:  $\frac{V_k \cdot \pi}{T_k} \sim 21,8$  (statt 22,0) und an einem über das ganze zugängliche Temperaturgebiet von  $T_k$  für Wasserstoff  $= 32^\circ$  bis  $T_k$  für Naphthalin  $= 741^\circ$  ausgebreiteten Beobachtungsmaterial geprüft. Die erwartete annähernde Konstanz trifft aber nicht zu. Die verflüssigten Gase, deren Kp. etwas unterhalb  $\pm 0^\circ$  liegt, und die sogenannten normalen Fll., deren Kpp. bei 760 mm etwa zwischen Zimmertemp. und  $200-300^\circ$  liegen, lassen sich unter eine gemeinsame empirische Beziehung bringen, wenn man schreibt:  $\frac{V_k \cdot \pi}{T_k} = \frac{53,5}{\log T_k} + 0,004 T_k$ , für die



kleine Gruppe der assoziierten Medien, die Hydroxyl-, Carboxyl-, Cyan-, Nitro- und Aminogruppen enthalten, aber ist  $\frac{V_k \cdot \pi}{T_k} < 21,8$ . Ergibt die Beobachtung  $\frac{V_k \cdot \pi}{T_k} = k_1$ , dann ist der Assoziationsgrad  $x = \frac{21,8}{k_1}$ .

Aus derselben annähernden Relation läßt sich schließlich noch das Mol.-Gew.  $M$  u. der kritische Druck  $\pi$  berechnen:  $M = \frac{8,15 \cdot d_G \cdot T_k}{\pi}$  und:  $\pi = \frac{8,15 \cdot T_k}{V_G}$ . Die Ableitung der mitgeteilten Formeln u. die umfangreichen Tabellen müssen im Original eingesehen werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 385—444. 21/5. [13/3.] Riga. Physik.-chem. Lab. d. Polytechn.)

LEIMBACH.

Yukichi Osaka, *Bestimmung der Löslichkeit einer gegebenen Substanz mit Hilfe des Pulfrichschen Refraktometers.* (Zweite Mitteilung.) Wenn  $\delta$  der für ein Lösungsmittel direkt am Refraktometer abgelesene Winkel und  $\delta'$  der ebenso für die Lsg. von  $x\%$  Substanzgehalt beobachtete Winkel ist, so gilt die Gleichung:

$$\delta - \delta' (= \Delta) = ax + bx^2.$$

In dieser Gleichung sind  $a$  und  $b$  Konstanten, die von der Natur der gel. Substanz u. des Lösungsmittels abhängen. Untersucht man nun 2 Lsgg. verschiedener, bekannter Konzentration, so kann man  $a$  und  $b$  bestimmen und mit Hilfe dieser Konstanten den Prozentgehalt der gesättigten Lsg. aus ihrem Brechungswinkel berechnen. Vf. prüft die Gültigkeit dieser Bestimmungsmethode für verschiedene anorganische und organische Substanzen und findet gute Übereinstimmung mit den Resultaten anderer Angaben, selbst wenn Lösungsmittel u. gel. Substanz chemisch miteinander reagieren, wenn man für die Best. von  $a$  und  $b$  nicht zu niedrige Konzentrationen wählt. Auch die Löslichkeit für eine andere Temp. kann man auf diesem Wege aus denselben Daten bestimmen, wenn man z. B. eine bekannte Menge der bei der gegebenen höheren Temp. gesättigten Lsg. mit einer bekannten Menge Lösungsmittel verd., so daß bei Abkühlung auf die Bestimmungstemp. keine Abscheidung eintritt. Vf. zeigt, daß sich die refraktometrische Löslichkeitsbest. mit sehr kleinen Materialmengen ausführen läßt. Dort, wo die anderen Methoden versagen, ist daher diese Methode sehr gut verwendbar, wenn die betreffende Löslichkeit nicht zu klein ist. (Mem. Coll. Eng. Kyoto 1. 290—303. Mai. [Januar.])

POSNER.

H. L. Callendar, *Osmotische Phänomene und ihre moderne physikalische Deutung.* Nach einem kurzen geschichtlichen Überblick bespricht Vf. unter Hinweis auf die grundlegenden Arbeiten in dem Gebiet der Osmose die Dampfdrucktheorie und die Beziehung des Dampfdruckes zur Molekularkonstitution. (Chem. News 99. 196 bis 200. 23/4. [26/2.]

LEIMBACH.

Earl of Berkeley und E. G. J. Hartley, „Dynamische“ osmotische Drucke. (Vgl. BERKELEY u. BURTON, Philos. Magazine [6] 17. 598; C. 1909. I. 1844.) Die Vff. haben, statt den osmotischen Druck als Gleichgewichtszustand zwischen Lsg. und Lösungsmittel zu bestimmen, die Geschwindigkeit gemessen, mit der das Lösungsmittel in die Lsg. fließt. Dieser Betrag des einströmenden Lösungsmittels ist proportional dem „statischen“ osmotischen Druck und kann daher, jedenfalls für verdünnte Lsgg., zu seiner Messung benutzt werden. Wenn  $W$ . durch eine semipermeable Membran unter einem gegebenen hydrostatischen Druck fließt, so passiert die Membran ebensoviel  $W$ ., als hindurchgehen würde, wenn es in eine Lsg. einträte, deren osmotischer Druck dem angewandten hydrostatischen Druck

numerisch gleich ist. Der osmotische Druck wird somit direkt mit dem hydrostatischen Druck in Zusammenhang gebracht. — Die praktische Ausführung dieser neuen Methode zur Messung des *osmotischen Drucks* muß im Original nachgelesen werden. Es ist von Wichtigkeit, daß der Anfangsbetrag gemessen wird. Die Versuchszahlen, die sich auf wss. Rohrzuckerlsgg. beziehen, werden tabellarisch mitgeteilt. Alle Experimente wurden bei 0° ausgeführt; eine Differenz von 1° verursacht schon eine Differenz in den erhaltenen Werten von ca. 10%. Die Verdünnung der Lsgg. kann noch weiter gehen als bis auf 2,02 g pro Ltr., ohne daß die Genauigkeit der Verss. beeinträchtigt wird. Dies ermöglicht die bequeme Messung sehr kleiner osmotischer Drucke. (Proc. Royal Soc. London, Serie A, 82. 271 bis 275. 26/5. [22/4.\*])

BUGGE.

**M. de Broglie**, *Über die Messung der Brownschen Bewegung in Gasen und über die Ladung der suspendierten Teilchen*. Die Beobachtungen, welche Vf. an den Partikeln von Tabakrauch in feuchter Luft anstellt, zeigen, daß neben größeren, zu Boden sinkenden Teilen kleinere mit lebhafter BROWNScher Bewegung in Suspension bleiben. Für die letzteren wird der Mittelwert:  $\frac{1}{\Delta^2} = 0,7 \cdot 10^5$  qcm er-

mittelt ( $\Delta$  ist das Quadrat der Verschiebung eines Teilchens unter einer beliebigen Triebkraft in der Zeit  $t$ ). Ist  $a$  der Radius des Teilchens und  $\mu$  der Reibungskoeffizient des Mediums,  $r$  die Beweglichkeit, so ist die Ladung  $e$  nach der Formel

VON STOKES:  $e = 6 \pi a \mu r$  und nach EINSTEIN:  $a = \frac{RT}{N} \frac{t}{3 \pi \mu \Delta^2}$ . In einem

Felde mit der Einheit der elektrostatischen Ladung, wurde die Beweglichkeit:  $v = 27,5 \times 10^{-3}$  cm/sec. gefunden, woraus sich der Radius:  $a = 4,9 \times 10^{-6}$  cm u. die Ladung:  $e = 4,5 \times 10^{-10}$  elektrolytische Einheiten ergeben. Für größere Partikelchen wurde:  $a = 5 \times 10^{-6}$  cm gefunden. Ferner hat Vf. versucht, mittels des Diffusionskoeffizienten  $D$  den mittleren Radius  $a$  nach der Formel:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6 \pi \mu a}$$

zu bestimmen. Vgl. auch Ann. Chim. et Phys. [8] 16. 5; C. 1909. I. 975. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1315—18. [17/5.\*])

LÖB.

**Richard Lorenz und Percy E. Spielmann**, *Die Oxydtheorie der Sauerstoffelektrode*. (Vierte Mitteilung.) Die Vf. haben in Fortsetzung früherer Unterss. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 206; C. 1909. I. 1451) die elektromotorischen Kräfte der verschiedenen Platinoxide an Platinelektroden gegen die Wasserstoffelektrode bestimmt. Obwohl die erhaltenen Potentialwerte nicht gut konstant waren, und zwischen den Einzelverss. erhebliche Differenzen auftraten, so ließen sich doch aus den Mittelwerten einige Schlüsse über das elektromotorische Verhalten der verschiedenen Platinoxide u. Platinhalogensalze ziehen. Die verschiedenen angewandten Platinverbb. (nach L. WÖHLER) zeigen abweichende Potentiale, doch sind die Differenzen nicht groß. Bei einer und derselben Oxydationsstufe hängt die EMK. von dem Hydratationsgrade ab. Je höher der Gehalt an Sauerstoff und W. ist, um so größer ist die EMK. Die Platinchloride verhalten sich ganz analog. Zur weiteren Kontrolle dieser Resultate sollen Verss. mit der Methode der Polarisationsentladung angestellt werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 293—97. 15/5. [23/3.] Zürich. Lab. f. physik. Chem. u. Elektrochem. d. eidgen. Polytechnikums.)

SACKUR.

**V. Kohlschütter**, *Über die kathodische Zerstäubung von Metallen in verdünnten Gasen*. 5. Mitteilung. *Die Zerstäubungsreihe der Metalle und der Einfluß des*

*Gases auf die Zerstäubbarkeit* (4. Mittlg.: Ztschr. f. Elektrochem. 14. 417. 437; C. 1908. II. 928). Während der Vf. die kathodische Zerstäubung von Metallen auf chemische Vorgänge zurückgeführt hat, nehmen STARK und F. FISCHER und seine Mitarbeiter physikalische Ursachen an. Zur weiteren Aufklärung hat der Vf. eine Reihe neuer Verss. angestellt, die seine früheren Ergebnisse und Schlüsse durchweg bestätigen. Als Stromquelle diente eine TÖPLERSche Influenzmaschine mit 20 rotierenden Scheiben, die Stromstärke ( $7 \cdot 10^{-4}$  Amp.) wurde durch Regulierung der Tourenzahl des antreibenden Gleichstrommotors konstant gehalten, die Zerstäubung durch Wägung der auswechselbaren Kathode bestimmt. Die Zerstäubung  $\Delta P$  beginnt, wenn der Kathodenfall  $V$  einen gewissen Schwellenwert  $S$  übersteigt.  $S$  wurde bei den verschiedenen Metallen übereinstimmend zu etwa 570 Volt gefunden. Dann

erwies sich der Ausdruck  $\frac{\Delta P}{V-S}$  für jedes Metall als konstant  $= k$ , u. die Reihenfolge der Werte  $k$  ergab die Reihenfolge der Zerstäubbarkeit der verschiedenen Metalle. Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Die bei gleicher Spannung u. Stromstärke zerstäubten Mengen verschiedener Metalle stehen sowohl in Argon wie in Stickstoff im Verhältnis von Äquivalentgewichten, eine Tatsache, die durch die physikalischen Theorien nicht erklärt werden kann. Die einzelnen Metalle müssen jedoch in Stickstoff und Argon mit verschiedener Valenzzahl in Rechnung gesetzt werden, in Stickstoff mit ihrer gewöhnlichen Wertigkeit, in Argon mit einer geringeren (1—2). Durchweg ist die Zerstäubung in Argon größer als in Stickstoff, in beiden Gasen beträchtlich höher als in Wasserstoff. Ob sich bei der Zerstäubung intermediär chemische Verb. zwischen Metall und Gas bilden, wie vom Vf. früher angenommen worden, oder ob es sich um einen ganz neuen Typus chemischer Vorgänge handelt, soll noch dahin gestellt bleiben. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 316—28. 15/5. [10/4.] Straßburg.) SACKUR.

L. Houllevigue, *Über die abgeschleuderten Kathodenteilchen*. Im Vakuum sendet eine Kathode außer den durch den Magneten ablenkbaren Korpuskeln Teilchen ihrer eigenen Materie aus, die nicht ablenkbar sind. Das liegt entweder an ihrer großen M. oder an ihrer kleinen elektrischen Ladung oder an ihrer großen Geschwindigkeit. Vf. neigt der ersten Annahme zu. Ein teilweise durch einen Schirm verdecktes Glas, das von den kathodischen Teilchen getroffen ist, schlägt Dämpfe, wie Wasser- oder Quecksilberdampf, an den bestrahlten u. nicht bestrahlten Teilen in verschiedener Form nieder, es tritt auf den ersteren Tropfenbildung ein, die auf den anziehenden Kernen zu beruhen scheint, welche die Entladung der Kathode schafft. Wählt man eine Silberkathode u. lenkt die ablenkbaren Strahlen durch einen Magneten zur Seite, so bleibt das Bild das gleiche; Hg-Dampf wird im Zentrum der getroffenen Glasplatte reichlich verdichtet. Vf. berechnet, daß der Tropfen bildende Ag-Kern eine M. von etwa  $6 \times 10^{-12}$  mg besitzt,  $10^7$  mal größer, als die M. eines Ag-Moleküls. Danach sind also die nicht ablenkbaren kathodischen Teilchen stoffliche Elemente mit verhältnismäßig großer M. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1320—22. [17/5.\*].) LÖB.

A. Wörmann, *Die Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit einiger Säuren und Basen in wässriger Lösung*. Zur Ergänzung einer früheren Arbeit (Ann. der Physik [4] 18. 775; C. 1906. I. 312) über Neutralisationswärme hat der Vf. die Temperaturkoeffizienten des elektrischen Leitvermögens von Säuren u. Basen zwischen 0 und 32° bestimmt. Zur Verwendung kamen verschieden konz. Lsgg. von Salzsäure, Salpetersäure, Kaliumhydroxyd u. Natriumhydroxyd. Auf die Reinheit der Stoffe und die Konstanz der Temp. wurde große Sorgfalt verwandt. Die Resultate werden nach der KOHLRAUSCHSchen Formel  $\alpha = \alpha_0(1 + ct + c't^2)$



dargestellt und die Werte für  $c$  u.  $c'$  tabellarisch mitgeteilt. Einige Tabellen der ersten Abhandlung sind durch ein Versehen entstellt und werden in einer nachfolgenden Berichtigung korrigiert. (Ann. der Physik [4] 29. 194—200. 22/4. [24/2.] 623—24. 10/6. [22/5.] Münster. Phys. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Cäcilia Böhm-Wendt und E. v. Schweidler, *Über die spezifische Geschwindigkeit der Ionen in flüssigen Dielektrika*. SCHWEIDLER hat 1904 die Summe der spezifischen Geschwindigkeiten der Ionen in Petroleum und dergl. zu  $1-200 \times 10^{-7} \frac{\text{cm}}{\text{Sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$  bestimmt. Mit der durch Ra-Präparate hervorgebrachten Leitfähigkeit sind Versuchsordnung u. Berechnung einfacher. Die Gleichungen werden abgeleitet. Die Vf. arbeiten mit *Petroläther* und mit *Vaselinöl* zwischen zwei konzentrischen Hohlzylindern, in deren Innerem sich das Radiumpräparat befindet. Die Leitfähigkeit der Fl. wird der Quadratwurzel aus dem Ra-Gehalt der Präparate proportional gefunden. Die spezifische Geschwindigkeit der leichtbeweglichen Ionen, die in PAe. durch Radiumstrahlung erzeugt werden, wird nach zwei verschiedenen Methoden zu  $0,4 \times 10^{-8} \frac{\text{cm}}{\text{Sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$  gefunden, also von derselben Größenordnung, wie für die Ionen der Elektrolyte in wss. Lsg. Über die daneben entstehenden langsameren Ionen läßt sich nichts aussagen. Der Koeffizient der Wiedervereinigung ergibt sich zu  $3,5 \times 10^{-10}$ . Die Zahlen für Vaselinöl sind etwa  $\frac{1}{80}$  der für PAe. gefundenen. (Physikal. Ztschr. 10. 379—82. 1/6. [April.] Wieu. II. physik. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Caudrelier, *Über die Entladung der Induktoren*. Schaltet man in den die beiden Pole eines *Induktors* verbindenden Stromkreis eine Funkenstrecke von 10—100 cm Länge ein, so zeigt der *Entladungsfunke*, wenn man einen Luftstrom hindurchgehen läßt, eine Reihe von regelmäßig angeordneten Lichtstreifen (Klingelfuß). Der Vf. hat diese Verss. mit kleineren Funken (2 cm Länge im Maximum) wiederholt und ähnliche Erscheinungen beobachtet. Es wird gezeigt, daß der Luftstrom von Einfluß auf die Form des Funkens ist, und daß die längs der Funkenstrecke ionisierte Luft bei dem Auftreten dieser Erscheinung eine wichtige Rolle spielt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1257—59. [10/5.\*]) BUGGE.

M. A. Rosanoff, A. B. Lamb und F. E. Breithut, *Eine neue Methode zur Messung der Partialdrucke binärer Gemische*. (Vorläufige Mitteilung.) Leitet man ein Dampfgemisch von konstanter Zus. durch ein Flüssigkeitsgemisch, das aus den gleichen Komponenten besteht, so wird sich die Zus. und die Temp. der Fl. stetig ändern, bis vollständiges Gleichgewicht zwischen Fl. und Dampf eingetreten ist. Die Einstellung des Gleichgewichtes wird am genauesten durch wiederholte Probenentnahme des kondensierten Dampfes nach dem Durchgang durch die Fl. u. Analyse erkannt. Zur Erzeugung des Dampfstromes konstanter Zus. benutzen die Vf. ein elektrisch erhitztes Siedegefäß, dessen Inhalt durch Zutropfen der leichter sd. Komponente auf unveränderter Konzentration gehalten wird. Diesen stationären Zustand kann man durch Ausprobieren mit jeder wünschenswerten Genauigkeit erreichen. — Einige Vorverss. mit Gemischen von Tetrachlorkohlenstoff und Toluol und Schwefelkohlenstoff bewiesen die Brauchbarkeit der Methode, die den früher benutzten Methoden zur *Best. von Partialdampfdrucken* wohl überlegen sein dürfte. (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 349—58. 30/4.; Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 448—56. April. [25/1.] Worcester, Mass., Clark Univ. und New-York City, New-York Univ.) SACKUR.

**M. La Rosa, Umwandlungen des Spektrums des selbsttönenden Lichtbogens.** Ausführliche Wiedergabe der mehr physikalischen Verss. über das unter verschiedenen Bedingungen gelieferte *Spektrum des selbsttönenden Lichtbogens*. Die chemisch interessierenden Ergebnisse sind C. 1909. I. 1221 u. 1377 referiert worden. (Ann. der Physik [4] 29. 249—77. 21/5. [21/6.\*] Palermo. Physik. Inst. der Univ.) BUGGE.

**Wilhelm Rudolph, Versuche über die Auslösung des negativen Glimmlichtes durch sichtbare und ultraviolette Strahlen.** Der Vf. hat beobachtet, daß die Ausbildung des Glimmlichtes zwischen Nickelelektroden bei raschen elektrischen Schwingungen durch eine in der Nähe befindliche Funkenstrecke erleichtert wird. Da diese Wrkg. durch Glas und andere für ultraviolettes Licht undurchsichtige Stoffe nicht aufgehoben wird, so wird diese Auslösung des Glimmlichtes durch sichtbares Licht hervorgerufen. Durch weitere Unters. dieser Erscheinung mit Plattenelektroden, die auf statische Potentiale aufgeladen wurden, u. einer Bogenlampe als Lichtquelle wurde festgestellt, daß ebenso wie beim HALLWACHSschen Phänomen nur eine Beeinflussung der negativen Elektrode stattfindet, die bei Aluminium am stärksten ist. Bei diesem Metall wird die sonst eintretende Verzögerung des Auftretens des Glimmlichtes vollständig aufgehoben, bei anderen Metallen konnte sie nur vermindert werden. Es ist durch diese Verss. bewiesen, daß sich das sichtbare Licht dem Glimmlicht gegenüber verhält wie das ultraviolette Licht und die Röntgenstrahlen. Offenbar enthalten die Metalle, und vor allem das Aluminium, so langsame Elektronen, daß sie auch durch langwelliges Licht ausgelöst werden. (Ann. der Physik [4] 29. 111—24. 22/4. [12/2.] Leipzig. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

**Gotthelf Leimbach, Die absolute Strahlungsempfindlichkeit von Bromsilbergelatineplatten gegen Licht verschiedener Wellenlänge.** Der Vf. versucht, durch eine ausführliche Experimentalunters. folgende Fragen zu beantworten: Wie groß ist die Schwärzung, die eine *photographische Platte* durch eine in absolutem Maße gemessene Lichtmenge bestimmter Wellenlänge erfährt, u. wie groß ist der Absolutwert der *Energie* einer Strahlung bestimmter Wellenlänge, die irgendeine Schwärzung der Platte hervorruft? Zunächst mußte eine Linearbolometer von bisher nicht erreichter Empfindlichkeit hergestellt werden. Dieses gelang durch Platten von WOLLASTONschem Draht zu einem feinen Bande von 0,025 mm Breite u. 0,000283 mm Dicke. Als Lichtquelle diente eine Nernstlampe, aus deren Spektrum ein schmaler Bezirk abgeblendet werden konnte; die Ausmessung der Schwärzung erfolgte durch Best. der Undurchlässigkeit mittels eines Mikrophotometers. Die Unters. wurde auf 4 der gebräuchlichsten Plattensorten, nämlich auf eine SCHLEUSSNERsche Platte, die  $\Sigma$ -Platte, die Perortplatte und die Chromoisolarplatte erstreckt.

Die erhaltenen Resultate lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Das BUNSEN-ROSCOE'sche Gesetz,  $i \cdot t = \text{konst.}$ , gilt nicht, dagegen gilt das SCHWARZSCHILD'sche Gesetz,  $i \cdot t^p = \text{konst.}$  Die Zahlenwerte für  $p$  differieren bei den einzelnen Plattensorten u. liegen zwischen 0,85 u. 0,95. Der Verlauf der Schwärzungskurven ist von der Wellenlänge bei normaler Belichtung unabhängig (d. h. bei Ausschluß von Unter- oder Überexposition). Das Maximum der Empfindlichkeit liegt bei 450  $\mu\mu$ .

Die Energien, die bei dieser Wellenlänge eine eben noch merkliche Schwärzung hervorrufen, sind bei den einzelnen Plattensorten folgende:

SCHLEUSSNERsche Platte . . . . .	10,5	$\Sigma$ -Platte . . . . .	1,38	} $10^{-10} \frac{\text{Watt}}{\text{qcm}} \cdot \text{Sek.}$
Perortplatte . . . . .	16,3	Chromoisolarplatte . . . . .	17,8	

Es gelang, Kurven aufzuzeichnen, in denen als Funktion der Wellenlänge die Logarithmen der absoluten Strahlungsenergie aufgetragen sind, die bestimmte konstante Schwärzungen ergeben. Die Messungen wurden auch auf unzerlegtes weißes Licht der HEFNER'schen u. Nernstlampe ausgedehnt, wodurch die Auswertung der üblichen Sensitometerskalen in absolutem Maße ermöglicht wird. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 7. 157—78. April. 181—206. Mai 1909. [Nov. 1908.] Göttingen. Inst. für angewandte Elektrizität.) SACKUR.

A. Byk, *Die Fortschritte der Photochemie im Jahre 1908*. Sammelreferat, das auch die Ergebnisse der *wissenschaftlichen Photographie* behandelt. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 331—38. 15/5. [29/3.]) SACKUR.

G. Ciamician und P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen*. Vf. geben einen Überblick ihrer Arbeiten in den letzten zwei Jahren über die Einw. des Lichts auf die *Ketone* in wss. und wss.-alkoh. Lsg. Besprochen wird a) Hydrolyse des Acetons und des Methyläthylketons, b) Hydrolyse des Cyclohexanons und der Methylcyclohexanone, c) Hydrolyse des Menthons u. des Dihydrocarvons, d) Einfluß des Chlorophylls auf die Hydrolyse der Ketone, e) Rk. des Carvons. Über alle diese Arbeiten ist bereits eingehend referiert worden (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2415; C. 1907. II. 215; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1071; Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 179; C. 1908. I. 1460; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1923; Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 576; C. 1908. II. 247). (Ann. Chim. et Phys. [8] 16. 474—520. Naturw. Rundsch. 24. 273—76. April.) ROTH-Cöthen.

F. B. Pidduck, *Bemerkung über die Absorption von ultraviolettem Licht durch verdünnte Lösungen*. Der Vf. hat beobachtet, daß die Wirksamkeit von ultraviolettem Licht beim Durchtritt durch Leitungswasser bedeutend stärker abnimmt, als beim Durchgang durch destilliertes W. Bei der quantitativen Unters. trat das Licht eines Zinkfunken durch ein Drahtnetz hindurch in eine Ionisationskammer, deren negative Elektrode aus Zn bestand und mit einem Elektrometer verbunden war. Zwischen Lichtquelle und Drahtnetz wurden die zu untersuchenden Lsgg. in verschieden dicken Schichten eingeschoben. Auch sehr verd. Lsgg. von Alkalihalogensalzen zeigen starke Absorption, die in den verdünntesten Lsgg. relativ am stärksten war. Künstliches Leitungswasser, das durch Auflösen der im natürlichen Leitungswasser enthaltenen Salzmengen in destilliertem W. hergestellt wurde, zeigte beträchtlich stärkere Absorption als natürliches W. Diese Differenz kann auf drei verschiedenen Ursachen beruhen: 1. auf einem Gehalt an kleinen suspendierten Teilchen, 2. auf einer abweichenden Dissoziation, u. 3. auf einem geringen Gehalt analytisch nicht mehr nachweisbarer Salze. Da eine wiederholte Filtration keine Änderung der Absorption hervorrief, so ist Annahme 1 auszuschließen. Ebensovienig ist Annahme 2 aufrecht zu erhalten, da, wie sorgfältige Verss. zeigten, das natürliche Leitungswasser die gleiche Leitfähigkeit besitzt wie das synthetische. Mithin ist Annahme 3 als die richtige zu bezeichnen. Die Absorption von ultraviolettem Licht ist daher ein ausgezeichnetes Mittel zur Reinheitsprüfung von destilliertem W. (Philos. Magazine [6] 17. 710—15. Mai.) SACKUR.

C. G. Barkla und C. A. Sadler, *Die Absorption von Röntgenstrahlen*. Bei der Absorption der Röntgenstrahlen in verschiedenen Metallen werden Sekundärstrahlen erzeugt, die sich nach allen Richtungen gleichmäßig ausbreiten. Eingehende Verss. der Vf. über diesen bereits oft behandelten Gegenstand führen zu folgenden Ergebnissen: Für sehr leicht absorbierbare Röntgenstrahlen bleibt das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten in zwei verschiedenen Metallen konstant, auch wenn das



Durchdringungsvermögen der Primärstrahlen in weiten Grenzen variiert. Dieses Gesetz gilt jedoch nur so lange, wie das Durchdringungsvermögen der Primärstrahlen kleiner ist als das der entstehenden Sekundärstrahlen. Ist dies nicht mehr der Fall, so wächst die Absorption in dem betreffenden Element erst langsam, dann rasch bis zu einem Vielfachen der Absorption weicherer Strahlen. Bei sehr harten Strahlen schließlich sinkt die Absorption und gleichzeitig die Intensität der erzeugten Sekundärstrahlen. Bei Elementen mit niederem At.-Ggw. ist der Bruchteil der auffallenden Energie, der in den Sekundärstrahlen ausgestrahlt wird, groß, bei anderen Elementen ist er nur klein. Die Erscheinungen lassen sich besser durch die Ätherpulsstheorie als durch die BRAGGSche Theorie der Neutralpaare deuten. (Philos. Magazine [6] 17. 739—60. Mai. GEORGE HOLT Physics Lab. Liverpool.)

SACKUR.

**F. Giesel und J. Zenneck**, *Die Verwendung des Zinksulfids für die Braunsche Röhre*. Die Lichtstärke der bisher in den BEAUNSchen Röhren benutzten lumineszierenden Substanzen erlaubte keine photographischen Momentaufnahmen. Die Vff. untersuchen mehrere lumineszierende Substanzen gleichzeitig in derselben Röhre (z. B. Zinksulfid, Calciumwolframat, Schwefelcalcium) u. finden, daß das GIESELSche Zinksulfid in Aufsicht und Durchsicht allen anderen Stoffen überlegen ist. Das Nachleuchten stört nicht, auch tritt keine störende Gasentw. aus dem Zinksulfid oder dem benutzten Bindemittel auf. (Physikal. Ztschr. 10. 377—79. 1/6. [28/3.] Braunschweig. Phys. Inst. d. techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

**G. J. Elias**, *Über anomale Dispersion der magnetischen Rotationspolarisation*. (Vgl. Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 10. 869; C. 1909. I. 252.) Der Vf. beschreibt eine komplizierte Versuchsordnung, um neben der magnetischen Rotationspolarisation zugleich die Absorption zu messen. Bei den Lagg. seltener Erden ändert sich die relative Größe der Absorptionsmaxima mit der Konzentration u. dem Säuregehalt. Die photometrische Messung ist der spektrometrischen vorzuziehen. In der Nähe der Absorptionsbanden ist die Rotationspolarisation, namentlich bei den seltenen Erden, stets anomal. Die Lage der Rotationsmaxima und Minima ist von Konzentration und Säuregehalt unabhängig, ihre relative Größe aber variabel. Vergrößerung der Salz- und der Säurekonzentration wirkt im gleichen Sinn. Die Drehung ist der Feldstärke häufig nicht proportional. Mit abnehmender Temp. nehmen Drehung u. Drehungsanomalien zu; die Zunahmen sind öfters der absoluten Temp. ungefähr umgekehrt proportional. (Verh. d. D. phys. Ges. 11. 207—10. 15/5. [19/3.\*].) W. A. ROTH-Greifswald.

**Ch. Fabry und H. Buisson**, *Über die dissymmetrische Verbreiterung der Linien des Bogenspektrums und ihren Vergleich mit denen des Sonnenspektrums*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 688; C. 1909. I. 1459.) Das früher beschriebene anomale Verhalten einiger Linien des Sonnenspektrums im Vergleich zum Bogenspektrum wurde zurückgeführt auf das dissymmetrische Breitenwerden dieser Linien im Bogen, das leicht beobachtet werden kann, wenn man die Stromintensität erhöht. Bei Atmosphärendruck sind diese anomalen Linien merklich breiter als die anderen. Danach müssen die Anomalien in bezug auf die Sonne verschwinden, wenn man diese Verbreiterung im Bogen unterdrücken und alle Linien fein erhalten könnte. Dies erreichen die Vff. dadurch, daß sie den Bogen im Vakuum erzeugen. Die hierbei beobachteten Erscheinungen geben der erwähnten Erklärung recht. Vergleicht man direkt die Linien des Sonnenspektrums mit denen des Bogenspektrums im Vakuum, so erfolgen alle Verschiebungen im selben Sinne u. zum selben Betrag wie für die normalen Linien. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1240—41. [10/5.\*].)

BUGGE.

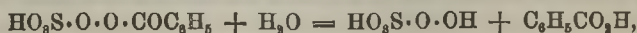
Georges Moreau, *Über die Ladung eines negativen Flammenions*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 342; C. 1909. I. 1139.) Versuchsordnung u. Ableitung der hier benutzten Formeln müssen im Original nachgelesen werden. Es wurde als Mittelwert für  $e$  gefunden  $4,3 \cdot 10^{-10}$  elektrostatische Einheiten, eine Zahl, die zwischen den von MILLIKAN ( $4,06 \cdot 10^{-10}$ ) u. PERRIN ( $4,1 \cdot 10^{-10}$ ) u. von RUTHERFORD ( $4,65 \cdot 10^{-10}$ ) für die Ladung eines Elektrons angegebenen Werten liegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1255—57. [10/5.\*]) BUGGE.

Christian Füchtbauer, *Freiwillige Leitfähigkeit des dunklen Natriumdampfes und Beziehung zwischen Ionisation der Gase und der Absorption ihres Linienspektrums*. Die Selbstumkehr der Spektrallinien erklärt sich aus der Absorption durch nicht oder schwächer leuchtende Ionen. Es wäre interessant, die Zahl dieser Ionen elektrisch zu bestimmen und mit den optischen Messungen zu vergleichen. Beim Na-Dampf kann man von etwa  $190^\circ$  an die Absorption der D-Linien und zugleich eine durch keine äußere Einw. hervorgerufene Leitfähigkeit konstatieren. Ein vollkommen evakuiertes, innen versilbertes Glasrohr wird mit Na im Ofen erhitzt. Ein enges Rohr führt aus dem Ofen heraus und enthält die außen mit Bernstein isoliert eingesetzte Zuführung zu der zweiten Elektrode aus Nickel. Doch lassen sich nur schwierig längere Versuchsreihen ausführen, weil das Glas zu sehr angegriffen wird. Von  $210^\circ$  an sind die Ströme am Elektrometer zu messen, von ca.  $380^\circ$  an am Galvanometer. Quecksilberdampf zeigt bei  $200^\circ$  keine Absorption der Linien und auch keine Leitfähigkeit.

Die stark elektropositiven Alkalimetalle neigen also auch im Gaszustande mehr als andere Elemente zur Dissoziation. — Die niedrige Ionisationsspannung scheint ein gut definiertes Charakteristikum der Metalle zu sein. (Physikal. Ztschr. 10. 374—77. 1/6. [3/5.] Leipzig. Theor.-phys. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

## Anorganische Chemie.

Richard Willstätter und Emil Hanenstein, *Zur Kenntnis der Caroschen Säure*. Formel und Konstitution der CAROSchen Säure sind noch unentschieden; nach v. BAEYER und VILLIGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 853; C. 1901. I. 1138) ist sie *Sulfomonopersäure*,  $H_2SO_5 = O_2S(OH) \cdot O \cdot OH$ , nach ARMSTRONG u. LOWRY (Chem. News 85. 193; Proc. Royal Soc. London 70. 94; C. 1902. I. 1191; II. 182) läßt sich das Verhältnis aktiver  $O : SO_2$  auch mit der Formel einer zweibasischen Peranhydroschwefelsäure,  $H_2S_2O_8$ , in Einklang bringen. Eindeutig aber ergibt sich die Formel von BAEYER und VILLIGER bei der Acylierung der *Sulfopersäure* (von den Vf. statt Sulfomonopersäure in Analogie zu Benzopersäure vorgeschlagen). Diese S. läßt sich als halb acyliertes  $H_2O_2$  acylieren. Aus Benzoylchlorid und „Sulfopersalz“ entsteht die *Benzoylverb.*, eine einbasische S., die ein beständiges, krystallisiertes K-Salz,  $C_6H_5CO \cdot O \cdot O \cdot SO_3K$ , bildet. Mit *Benzosulfochlorid* entsteht das analoge Salz  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot O \cdot SO_3K$ . Die beiden Acylderivate sind keine SS. mehr, sondern gemischte Peroxyde. Die geringe Reaktionsfähigkeit der beiderseitig substituierten Wasserstoffperoxyde (nach v. BAEYER und VILLIGER) trifft für die Benzoylverb. zu, welche sich gegen HJ genau wie Persulfat verhält. Die Benzosulfoverb. hingegen nähert sich erheblich der CAROSchen S., offenbar, weil sie sehr leicht hydrolytisch gespalten wird; sie fällt aus nicht gerade sehr verd. Lsg. augenblicklich schwarzes Jod. In alkal. Lsg. zerfällt die Benzoylverb. sofort quantitativ in CAROSches Salz und Benzoat:



in saurer Lsg. nach anderer Richtung in Benzopersäure:  $\text{HO}_3\text{S}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{HO}\cdot\text{O}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{SO}_4$ .

Da die S. bei der Acylierung auf 1 Atom S 1 Acyl aufgenommen hat, so kommt den Derivaten entweder die Formel  $(\text{Acyl})\text{HSO}_5$  oder  $(\text{Acyl})_2\text{S}_2\text{O}_8$  zu. Nur nach der ersten Formel ist die Benzoyl- oder Benzolsulfoverb. eine S. Demnach ist die CAROSCHE Säure, wie v. BAEYER u. VILLIGER angenommen haben, Sulfo-monomersäure.

Die Beweisführung, daß die *Derivate des Hydroperoxyds* sich von der Formel  $\text{H}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{H}$ , nicht von  $\text{H}\cdot\text{O}(\text{:O})\cdot\text{H}$  ableiten, haben die Vff. ergänzt. *Diäthylperoxyd* gibt auch mit H bei Ggw. von Pt *Äthylalkohol* (vgl. v. BAEYER, VILLIGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3387; C. 1901. I. 92); ein acyliertes  $\text{H}_2\text{O}_3$ , das *Benzoperoxyd*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5$ , nicht  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{O}(\text{:O})\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , gibt quantitativ *Benzoesäure*.

Experimenteller Teil. *Darst. des Caroschen Reagens*. Man verreibt zur Darst. des Ammoniumsulfates 20 g Ammoniumpersulfat mit 11 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nimmt nach 1-stdg. Stehen im Eisschrank mit 50 g Eis auf, neutralisiert unter guter Kühlung mit konz.  $\text{NH}_3$  oder zweckmäßig mit  $\text{NH}_3$ -Gas, das durch eine als Rührer dienende Röhre eingeleitet wird. Die Fl. darf auch nicht vorübergehend ammoniakalisch werden. Die Darst. von *sulfopersaurem Natrium* hat den Vorteil vor der des K-Salzes, daß bei der Neutralisation mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  das ausfallende, wasserhaltige Sulfat die Lsg. stark konz. Das *Natriumpersulfat* bildet wasserfrei harte Prismen und gibt, ebenso wie Ammoniumpersulfat, mit 1 Äquivalent  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kein primäres Persulfat, sondern eine Krystallisation von sekundärem Sulfat. — Es gelingt, mit nur einer Maßlg. die drei Bestst. bei der *Unters. von Caros Reagens* ( $\text{H}_2\text{O}_3$ , Sulfo-monomersäure u. Perschwefelsäure) schnell auszuführen, wenn man auch CAROSCHE S. und Perschwefelsäure durch Vermittlung von Ferrosalz mit Permanganat titriert. Man verd. 25 ccm einer mit Permanganat eingestellten MOHRschen Lsg. (ca. 40 g MOHRsches Salz mit 150 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 1 l) mit 300 ccm W., kühlt durch Eintragen von Eis auf  $0^\circ$ , fügt 10–20 ccm des 10-mal verd. CAROSchen Reagenses zu, läßt vorsichtig auf das Eis tropfen und titriert nach dem Umrühren sogleich mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$  zurück. — Die auf Lackmus neutrale, ca.  $\frac{1}{10}$ -n. K-Salzlsg. ist recht beständig, verliert in 3 Tagen weniger als 5% des wirksamen O. Zusatz von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (und ähnlich von KOH) bewirkt schnelle Zers., freies  $\text{NH}_3$  noch raschere, da es reduzierend wirkt. Bei einem starken Gehalt an KOH ist die Lsg. viel beständiger, als wenn sie schwach alkal. oder kohlen-saueralkal. ist; die CAROSCHE S. gewinnt also durch B. von Dikaliumsalz an Beständigkeit.  $\text{H}_2\text{O}_2$  tritt hierbei nicht auf.

*B. von Sulfopersäure und Perschwefelsäure aus Hydroperoxyd*. Die Vff. haben die Rk. (vgl. auch AHRLE, Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 129; C. 1909. I. 1381) unter Ausschluß von W. mittels krystallhydroperoxydhaltigen Salzen, mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}_3$  (WILLSTÄTTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1828; C. 1903. II. 179), das etwa 20%  $\text{H}_2\text{O}_3$  enthält, durchgeführt. Dabei setzt sich  $\text{H}_2\text{O}_2$  fast quantitativ mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  um, und es entsteht neben überwiegender CAROSCHER S. stets Peroxyd-schwefelsäure. (Die Hydrolyse der Überschwefelsäure zu  $\text{H}_2\text{O}_3$  ist also in ihrem ganzen Verlauf umkehrbar.) Z. B. haben die Vff. 2,09 g feingepulvertes  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}_3$  in  $\frac{1}{2}$  Stde. in 7 g Monohydrat von  $-10^\circ$  eingetragen und nach weiterem  $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen bei  $0^\circ$  mit Eis verd. u. titriert. Die Lsg. enthielt 0,8% des angewandten O als  $\text{H}_2\text{O}_3$ , 85,7% als  $\text{H}_2\text{SO}_5$  und 13,5% als  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

*Peroxyd-benzoeschwefelsaures Kalium*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{SK}$ ; man versetzt die gegen Lackmus neutrale Lsg. der CAROSCHEN Säure mit der nach dem Gehalt an aktivem O berechneten Menge Benzoylchlorid in kleinen Portionen unter Schütteln bei  $0^\circ$ ; man hält die Rk. der Fl. durch Eintropfen von KOH stets annähernd neutral; farblose



Prismen mit domatischen Endflächen mit 1 Mol.  $H_2O$  (aus W. von 50—55°), welches im Vakuum über  $H_2SO_4$  abgegeben wird; ll. in h. W. mit neutraler Rk.; wirkt auf HJ langsam oxydierend wie Persulfat; seideglänzende, wasserfreie Nadeln (aus A.); zieht an der Luft W. an unter Verlust des Glanzes. Die wasserfreie Verb. kann durch Reiben mit einem scharfen Glasstab verpuffen, das wasserhaltige Salz explodiert beim Befeuchten mit konz.  $H_2SO_4$  oder beim Erwärmen auf 70—80°. Mit  $FeSO_4$  tritt, selbst in verd. Lsg., intensiv violette Färbung auf, die noch in  $\frac{1}{2000}$ -n. Lsg. deutlich ist. Mit  $FeCl_3$  entsteht diese Färbung beim Erhitzen. Verhält sich gegen Anilinwasser wie K-Persulfat, entfärbt Permanganat in schwefelsaurer Lsg. langsam, gibt, mit  $BaCl_2$  erhitzt, einen Niederschlag von  $BaSO_4$ .  $Ba(OH)_2$  gibt eine gelbliche Färbung, anscheinend von sulfomonomersaurem Salz, das sich sehr leicht unter Entbindung von O zers.; Bleiessig erzeugt einen gelben, flockigen Nd. — Die Peroxybenzoeschwefelsäure ist in wss.-mineralsaurer Lsg. beständig (keine Änderung im Gehalt an aktivem O), in alkal. Lsg. gänzlich unbeständig. — Bei der sauren Hydrolyse des wasserhaltigen K-Salzes (mittels äth. Schwefelsäure) spaltet sich die freigemachte Peroxybenzoeschwefelsäure in Benzopersäure u.  $H_2SO_4$ ; zur Trennung von beigemischter Benzoesäure nimmt man in wenig PAe. auf; bei starker Abkühlung kristallisiert *Benzopersäure*,  $C_7H_5O_3$ , in farblosen Blättern aus.

*Peroxybenzolsulfoschwefelsaures Kalium*,  $C_6H_4O_2S_2K$ ; aus 140 ccm CAROSchem Reagens mit 0,668 g aktivem O durch abwechselndes Eintropfen von Benzolsulfchlorid und KOH unter Schütteln bei genau 8—12°; die Rk. muß sorgfältig neutral gehalten werden; glänzende, vierseitige Prismen, oft mit pyramidalen Endflächen (aus W. von höchstens 40° und aus A.); wl. in k. W.; die Lsg. reagiert neutral; zers. sich beim Aufbewahren im Laufe einiger Wochen unter Bräunung; explodiert leicht auf Schlag oder beim Reiben mit dem Pistill oder einem kantigen Glasstab; verpufft im Schmelzpunktsröhrchen bei 80° und darüber, schon bei 25—30°, wenn man das Substanzröhrchen in das schon angewärmte Bad einführt; explodiert beim Betupfen mit konz.  $H_2SO_4$  oder mit Anilin unter scharfem Knall. Die wss. Lsg. bleicht Lackmus, bläut Jodkaliumstärkepapier sofort, entwickelt beim Erwärmen mit HCl Chlor, reduziert schwefelsaure  $KMnO_4$ -Lsg. langsam, die konz. Lsg. fällt aus  $AgNO_3$  sofort  $Ag_2O_2$ ; gibt mit  $BaCl_2$  in der Kälte keinen Nd. und mit Anilin ein braunes Oxydationsprod. — Die *Peroxybenzolsulfoschwefelsäure* ist in neutraler, saurer und am meisten in alkal. Lsg. leicht zersetzlich; wird von konz. KOH sogleich gespalten, und dann entbindet das gebildete K-Salz Sauerstoff.

*Reduktion von Peroxyden mit Pt und H.* Man fügt Pt unter Kühlung zum nicht verd. *Diäthylperoxyd* und kühlt während des Einleitens von H; es entsteht Äthylalkohol. — Aus *Benzoperoxyd* (5 g) in äth. Lsg., 1,5 g Platinmohr u. H, bis kein aktiver O mehr nachweisbar ist (30 Stdn.), entsteht ein in Alkali quantitativ l. Prod., also Benzoesäure (verunreinigt durch etwas Hexahydrobenzoesäure), aber nicht Benzoesäureanhydrid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1839—50. 22/5. [26/4.] Chem. Lab. d. Schweiz. Polytechn. Zürich.)

BLOCH.

A. H. Pfund, *Die elektrischen und optischen Eigenschaften des metallischen Selens.* Der Vf. hat früher (Philos. Magazine [6] 7. 26; C. 1909. I. 338) gefunden, daß Licht von 700  $\mu\mu$  Wellenlänge bei metallischem Se eine besonders starke Änderung des Widerstandes hervorbringt. Der Vf. untersucht die optische Absorption und Reflexion zwischen 450 und 1000  $\mu\mu$  und wiederholt im gleichen Spektralbereich die Messungen der Lichtempfindlichkeit. Reines, amorphes Se wird in dünner Schicht auf Glas aufgetragen und im Luftbad etwa 5 Min. auf 180° erhitzt. Die Energie des auffallenden Lichtes wird stets auf die gleiche Energie, mit einem Mikroradiometer gemessen, reduziert. Wieder ergibt sich bei 700  $\mu\mu$  ein scharfes Leitfähigkeitsmaximum. Zu den Reflexionsmessungen wird geschmolzenes Se in

dicker Schicht auf eine vollkommen plane Glasplatte gebracht, von der es sich nach dem Erkalten gut ablöst. Die Radiometerausschläge bei der Reflexion an einem Silber- und dem Selen Spiegel werden verglichen; es ergibt sich ein wenig scharfes Maximum bei ca. 600  $\mu\mu$ . Die Herst. durchsichtiger, homogener Schichten von metallischem Se ist schwierig, weil sich das Se beim Zerstäuben im hochgespannten Wechselstrom amorph niederschlägt, auch wenn die Kathode aus metallischem Se besteht. Die Dicke der untersuchten Schicht ist  $4,5 \times 10^{-6}$  cm. Die prozentische Absorption sinkt zwischen 600 und 700  $\mu\mu$  besonders stark ab. Die optischen Eigenschaften allein erklären also das Leitfähigkeitsmaximum nicht.

Die Leitung im Selen ist nicht elektrolytisch; die Widerstandsänderungen rühren nicht von der Ggw. von Seleniden her, sondern sind ein photoelektrischer Effekt. Der spezifische Widerstand bleibt bis zu einer Schichtdicke von ca.  $5 \times 10^{-6}$  cm konstant u. wächst dann mit abnehmender Schichtdicke sehr rasch, wenn die Dicke nämlich kleiner wird als die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen im Metallinneren. Der Wert der kritischen Schichtdicke ist nicht ganz sicher, doch ist die Größenordnung  $10^{-6}$  cm ziemlich gewiß. Nach der Absorptionskurve wird der größte Teil der Energie von einer ca.  $10^{-6}$  cm dicken Schicht absorbiert. Die Leitfähigkeit der Oberflächenschicht muß also relativ groß sein. Im Ultrarot dringen die Strahlen tiefer als die kritische Schichtdicke ein und erhöhen die Leitfähigkeit stark; bei kürzeren Wellen nimmt die Eindringungstiefe ab; die Dicke der stromführenden Schicht sinkt unter die kritische, das Leitvermögen sinkt infolgedessen stark ab, und es entsteht jenes Maximum. Wenn die Wellenlänge, bei der das Empfindlichkeitsmaximum auftritt, von der Eindringungstiefe des Lichtes abhängt, muß die Lage des Maximums bei Zunahme der Lichtintensität nach dem Violetten hin verschoben werden. Das findet der Vf. in der Tat. (Physikal. Ztschr. 10. 340—46. 15/5. [März.] JOHNS HOPKINS Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

**F. Olivari**, *Über das Molekulargewicht des Selens*. Gegenüber der Kritik von PATERNO (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 627; C. 1909. I. 425) zeigt Vf., daß er in seiner Arbeit keine zu weitgehenden Schlüsse (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 389; C. 1909. I. 60) gezogen habe, und daß man doch aus rein a prioristischen Gründen nicht Ergebnisse von Verss. als ungenügend hinstellen könne. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 465—68. 2/5.\*) ROTH-Cöthen.

**Giovanni Pellini**, *Selen und Jod*. Vf. wendet sich gegen PATERNO (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 627; C. 1909. I. 425) u. betont, daß PEDRINA und er selbst (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 78; C. 1908. II. 1010) in ihrer von PATERNO angegriffenen Arbeit durchaus nicht zu weitgehende Schlüsse gezogen haben. PATERNO widerspricht sich gewissermaßen selbst, indem er in der Kritik der Arbeit von OLIVARI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 389; C. 1909. I. 60) die Ergebnisse der Verss. vom Vf. u. PEDRINA als gültig ansieht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 463—65. 2/5.\*) ROTH-Cöthen.

**E. Baud und L. Gay**, *Untersuchung des Systems Wasser — flüssiges Ammoniak*. *Übereinstimmung der Resultate mit der Ammoniumhydrathypothese*. Vff. haben die sich beim Mischen von W. mit wasserfreiem fl.  $\text{NH}_3$  entwickelten Wärmemengen und die hierbei auftretenden Kontraktionen gemessen, um dadurch Aufschluß über die in den wss. Ammoniaklsgg. enthaltenen Hydrate zu erhalten. — Calorimetrische Messungen: Die Wärmemengen wurden für ein konstantes Volumen des Gemisches bestimmt und die Kurve als Funktion der prozentualen Zus. konstruiert. Die Bildungswärmen der verschiedenen Gemische wurden mit Hilfe der Verdünnungswärmen dieser Gemische u. der Lösungswärme des fl. Ammoniaks berechnet. Für

die Auflösung von 17 g fl.  $\text{NH}_3$  in W. bei  $12^\circ$  wurden 3,485 Cal. gefunden. Die Kurve der Bildungswärmen zeigt ein Maximum für die Lsg. mit 46%  $\text{NH}_3$ , entsprechend der Zus.  $\text{NH}_3 + 1,109 \text{H}_2\text{O}$ . — Dichten und Kontraktionen: Das Mischen von W. mit fl.  $\text{NH}_3$  ist von einer Kontraktion begleitet, die 9% des Volumens des Gemisches erreichen kann. Das Maximum der Kontraktion liegt bei 52%  $\text{NH}_3$ , entsprechend der Zus.  $\text{NH}_3 + 0,9 \text{H}_2\text{O}$ . — Die wss. Ammoniaklsgg. enthalten demnach ein Hydrat  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  im Gleichgewicht mit freiem W. u. freiem  $\text{NH}_3$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1327—29. [17/5.\*]) DÜSTERBEHN.

**J. A. Gray**, *Freimachen von Helium aus radioaktiven Mineralien durch Pulvern*. *Thorianit* von Ceylon wurde im Achatmörser fein gepulvert. Dabei werden 28% *Helium* in Freiheit gesetzt. Dies wurde so ermittelt, daß der He-Gehalt des Minerals vor und nach dem Pulvern bestimmt wurde. Es zeigte sich, daß um so mehr He entwickelt wird, je feiner das Mineral gepulvert wurde. Beträgt der Durchmesser der Teilchen des gepulverten Minerals etwa  $3 \mu$ , so bewirkt eine noch feinere Pulverisierung keine weitere Erhöhung des in Freiheit gesetzten He-Betrages. Die Zerkleinerung des Minerals wurde bis zu Teilchen von einem Durchmesser von etwas weniger als  $1 \mu$  fortgesetzt. Der Beginn des Freiwerdens von He entspricht Teilchen von etwa  $5 \mu$  Durchmesser. In welcher Weise die übrig bleibenden 72% He im Mineral enthalten bleiben, und bis zu welcher Größe man die Teilchen reduzieren muß, um dies Helium in Freiheit zu setzen, konnte nicht ermittelt werden. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 82. 301—6. 26/5. [25/3.\*] Melbourne.)

BUGGE.

**G. Ter Gazarian**, *Revision des Atomgewichtes des Phosphors, Dichte des Phosphorwasserstoffgases*. Die Dichte des durch Einw. von W. auf Calciumphosphid gewonnenen  $\text{PH}_3$  wurde nach der früher bei der Unters. des NO u. HCl benutzten Methode bestimmt. Als Gewicht von 1 l  $\text{PH}_3$  wurde der Mittelwert 1,5293, als D., bezogen auf Luft, der Mittelwert 1,1829 gefunden. Als Mol.-Gew. des  $\text{PH}_3$  wurde der Mittelwert 33,930 ermittelt, woraus das At.-Gew. des P = 30,906 folgt, welches vorläufig auf 30,91 abgerundet werden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1397—99. [24/5.\*])

DÜSTERBEHN.

**E. B. R. Prideaux**, *Die Beziehung zwischen Zusammensetzung und Leitfähigkeit in Lösungen von Meta- und Orthophosphorsäure*. Das Ergebnis der vorliegenden Unters., welche zum ersten Male die Zus. der Phosphorsäurelsgg. mittels der elektrischen Leitfähigkeit zu ermitteln sucht, wird dahin zusammengefaßt, daß beim Auflösen von Phosphorpentoxyd,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , in einem Überschuß von W. bei Zimmertemp. ca. 75% der gesamten gelösten S.  $\text{HPO}_3$  ist, der Rest  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Die S.  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  wird nicht gebildet.  $\text{HPO}_3$  existiert in komplexen u. einfachen Molekülen, und die Proportionen der zwei Arten schwanken in weiten Grenzen von einer Lsg. zur anderen von derselben Konzentration. Zwei Änderungen treten dann ein, eine Depolymerisation der  $(\text{HPO}_3)_n$  und eine Hydratation der  $\text{HPO}_3$ . Die Depolymerisation erfolgt wahrscheinlich rascher als die Hydratation. Die Hydratation folgt nicht wie in der von SABATIER (Ann. Chim. et Phys. [6] 18. 409) untersuchten Rk. genau demselben Exponentialgesetz, bis alle S. umgewandelt ist. Eine Kurventafel gibt ein klares Bild der beiden Umwandlungen u. zeigt auch, daß die Leitfähigkeit von  $\text{HPO}_3$  beträchtlich größer als die von  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ist. (Chem. News 99. 161—64. 2/4. [30/3.\*])

LEIMBACH.

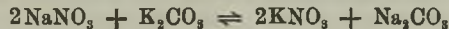
**A. Besson und L. Fournier**, *Einwirkung einiger Oxydationsmittel auf das Silicochloroform*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 555; C. 1909. I. 1225). Sättigt man Silicochloroform bei etwa  $-80^\circ$  mit reinem, trockenem O, schließt die



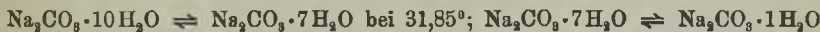
Röhre darauf und setzt dieselbe einige Tage dem Sonnenlicht aus, so wird der O unter Entw. von HCl gebunden, u. es entsteht ein Gemisch von Siliciumoxychloriden, in der Hauptsache die Verb.  $\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{O}$ . — Die gleiche Rk. vollzieht sich, wenn man ozonhaltigen O unter Abkühlung auf mindestens  $0^\circ$  in Silicocchloroform einleitet. — Stickstoffdioxid,  $\text{NO}_2$ , reagiert mit  $\text{SiHCl}_3$ , selbst wenn beide Körper durch ein Gemisch von fester  $\text{CO}_2$  u. A. abgekühlt werden, unter heftiger Explosion. Durch vorheriges Auflösen der beiden Körper in  $\text{CCl}_4$  u. Mischen der beiden Lsgg. bei  $-20^\circ$  läßt sich die Rk.:  $\text{SiHCl}_3 + 2\text{NO}_2 = \text{SiO}_2 + 2\text{NOCl} + \text{HCl}$  gefahrlos machen. Durch eine Nebenrk. von HCl auf  $\text{NO}_2$  bildet sich gleichzeitig etwas W. —  $\text{SO}_3$  reagiert in der Kälte nur langsam auf das  $\text{SiHCl}_3$ , im Rohr bei  $100^\circ$  dagegen explosionsartig. Es bildete sich neben  $\text{SO}_2$  eine dickliche Fl., die sich bei der Dest. heftig aufblähte und Disulfurylchlorid,  $\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ , und etwas Schwefelsäurechlorhydrin,  $\text{SO}_2\text{HCl}$ , lieferte. Bei weiter im Vakuum fortgesetzter Dest. entstanden Schwefeloxychloride und hochmolekulare Siliciumoxychloride. In einem vereinzelt Falle gerieten beim Einleiten von  $\text{SO}_3$  in durch Kochsalz u. Eis abgekühltes  $\text{SiHCl}_3$  die Dämpfe durch Zufall in Brand, wobei sich unter Knistern weiße Dämpfe entwickelten, u. in der Fl. indigoblaue Flocken auftraten, die sich bei dem Vers., sie zu isolieren, in eine zähe, braune M. verwandelten. Vermutlich steht diese Erscheinung in Zusammenhang mit der B. von Schwefelsequioxyd,  $\text{S}_2\text{O}_3$ , infolge einer Reduktion des  $\text{SO}_3$  durch das  $\text{SiHCl}_3$  bei höherer Temp. — Geschmolzenes  $\text{CrO}_3$  wirkt bei gewöhnlicher Temp. auf das  $\text{SiHCl}_3$  nur mäßig ein, wobei unter Rotfärbung der Fl. HCl u. Chromylchlorid entsteht. Wird die Einw. im Rohr bei  $100^\circ$  vorgenommen, so bilden sich ein braunes, zersetzliches Chromoxychlorid von der Zus.  $\text{Cr}_2\text{OCl}_4$  u. Siliciumoxychloride, unter diesen die Verb.  $\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{O}$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1192—94. [3/5.\*.])

DÜSTERBEHN.

**B. Kremann und A. Žitek, Die Bildung von Konversionssalpeter aus Natriumsalpeter und Pottasche vom Standpunkt der Phasenlehre.** Experimentell-theoretischer Teil. Vff. untersuchten in wss. Lsg. das (reziproke) Gleichgewicht:



bei  $24,2$  u.  $10^\circ$  und stellten die Resultate graphisch nach LÖWENHERZ dar. Bei den Versuchstemp. können  $\text{NaNO}_3$  u.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (in Ggw. von Lsg.) nicht koexistieren, sondern setzen sich zu  $\text{KNO}_3$  u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  um. Ferner tritt ein Doppelsalz,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , auf. Natriumcarbonat, tritt bei  $24,2^\circ$  je nach der Zus. der Lsg. mit 10, 7 oder  $1\text{H}_2\text{O}$ , bei  $10^\circ$  stets mit  $10\text{H}_2\text{O}$  auf. In reinem W. ist der Umwandelungspunkt:



bei  $37,0^\circ$ . — Löslichkeit der Einzelsalze in 1000 cem reinem W. bei  $24,2^\circ$ : 911 g  $\text{NaNO}_3$ , 377,1 g  $\text{KNO}_3$ , 1126 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 281,5 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Bodenkörper  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), bei  $10^\circ$  119,8 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . — Löslichkeit von 2 Salzen (die Bodenkörper sind in [ ] gesetzt) bei  $24,2^\circ$ : [ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ] 459,6 g  $\text{NaNO}_3$  und 263,3 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; [ $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ ] 1018,4 g  $\text{NaNO}_3$  u. 437,7 g  $\text{KNO}_3$ ; [ $\text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ] 631 g  $\text{NaNO}_3$  u. 222 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; [ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Doppelsalz}$ ] 363 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 243,5 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; [ $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Doppelsalz}$ ] 112,3 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 1074 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; [ $\text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ ] 31,11 g  $\text{KNO}_3$  u. 1112,2 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Desgleichen bei  $10^\circ$ : [ $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Doppelsalz}$ ] 61,19 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 1052,9 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; [ $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ ] 848,3 g  $\text{NaNO}_3$  und 301,9 g  $\text{KNO}_3$ ; [ $\text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ] 704,8 g  $\text{NaNO}_3$  u. 87,5 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; [ $\text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ ] 26,63 g  $\text{KNO}_3$  und 1076 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . — Löslichkeit von 3 Salzen bei  $24,2^\circ$ : [ $\text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O} + \text{KNO}_3$ ] 217,7 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 708,8 g  $\text{NaNO}_3$  u. 283,4 g  $\text{KNO}_3$ ; [ $\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O} + \text{Doppelsalz}$ ] 377,0 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,

0,174 g  $K_2CO_3$  u. 232,1 g  $KNO_3$ ; [ $K_2CO_3 + KNO_3 +$  Doppelsalz] 77,87 g  $Na_2CO_3$ , 1014,9 g  $K_2CO_3$  u. 31,54 g  $KNO_3$ . Desgleichen bei 10°: [ $NaNO_3 + Na_2CO_3 \cdot 10H_2O + KNO_3$ ] 65,68 g  $Na_2CO_3$ , 762,2 g  $NaNO_3$  u. 216,3 g  $KNO_3$ ; [ $KNO_3 + Na_2CO_3 \cdot 10H_2O +$  Doppelsalz] 160,6 g  $Na_2CO_3$ , 18,46 g  $K_2CO_3$  und 142,8 g  $KNO_3$ ; [ $K_2CO_3 + KNO_3 +$  Doppelsalz] 52,85 g  $Na_2CO_3$ , 1024,5 g  $K_2CO_3$  und 14,82 g  $KNO_3$ .

Technischer Teil. Vf. diskutieren nun den Prozeß der doppelten Umsetzung von  $NaNO_3$  und  $K_2CO_3$  in bezug auf die beste technische Ausnutzung. Die beste Ausbeute an  $KNO_3$  neben bester Ausnutzungsfähigkeit der Mutterlauge zur Gewinnung von Soda wird erreicht, wenn die Lauge nach beendeter Ausscheidung des  $KNO_3$  der Zus. nach einer an  $KNO_3$ ,  $NaCO_3 \cdot H_2O$  und Doppelsalz gesättigten Lsg. bei 24,2° entspricht. Auf 1000 ccm W. sind dazu 590 g  $NaNO_3$  und 490 g  $K_2CO_3$  zu nehmen (theoretische Ausbeute 472 g  $KNO_3$ ). Die beste Ausbeute an  $Na_2CO_3 \cdot H_2O$  aus der filtrierten Lauge wird durch Zusatz von so viel  $NaNO_3$ , sowie  $K_2CO_3$  bei 24,2° erhalten, daß die Lsg. außer an  $Na_2CO_3 \cdot H_2O$  auch an  $NaNO_3$  und  $KNO_3$  gesättigt ist. Auf 1000 ccm W. sind bei 24,2° der ersten Mutterlauge 770 g  $NaNO_3$  u. 13,7 g  $K_2CO_3$  zuzusetzen (theoretische Ausbeute 160 g  $Na_2CO_3$ ). Die Ausbeuten bei 10° sind für den technischen Betrieb weniger günstig als die bei 25°. (Monatshefte f. Chemie 30. 311—40. 24/5. [21/1.\*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.)

GROSCHUFF.

Tsutomu Shiomi, *Über die Löslichkeit des Dinatriumphosphats in Wasser*. Da die in der Literatur vorhandenen Angaben über die Löslichkeit des Dinatriumphosphats stark voneinander abweichen, bestimmt Vf. dieselben von neuem. 100 g W. lösen an  $PO_4HNa_2$  bei:

0,65°	10,36°	20,24°	30,21°	40,29°	50,22°	60,23°	80,39°	99,77°
1,74 g	3,58 g	7,89 g	20,81 g	54,88 g	80,35 g	83,00 g	94,78 g	102,15 g

Die erhaltene Kurve zeigt drei Knicke, bei 36,45, 48,0 und 92,5°. Der erste derselben ist schon früher beobachtet worden und entspricht dem Übergangspunkt von Dodekahydrat zu Heptahydrat. Andere Hydrate sind bisher nicht bekannt, doch bedeuten die beiden Knicke dieser Kurve bei 48,0 und 92,5° wahrscheinlich die B. eines niedrigeren Hydrats und des wasserfreien Salzes. (Mem. Coll. Eng. Kyoto 1. 406—13. Mai 1909. [November 1908.]

POSNER.

W. A. R. Wilks, *Notiz über einige Doppelfluoride des Natriums*. Die Unlöslichkeit des Kryolits in W. ließ vermuten, daß Aluminiumfluorid ein Reagens auf Natriumsalze sein würde, was der Vers. bestätigte. Da aber der nur in der Siedehitze krystallinische Nd. von SS. deutlich angegriffen wird, macht man die Lsg. des Reagens durch Zusatz von Kupferacetat essigsauer. Am besten arbeitet man so, daß man konz. HF mit überschüssigem, gefällttem  $Al(OH)_3$  mindestens 2 Tage in einer Platinschale stehen läßt, wobei eine auch beim Kochen beständige Aluminiumfluorwasserstoffsäure gebildet wird, zu der man ein gleiches Volumen einer k. gesättigten Kupferacetatlsg. setzt; nach dem Aufkochen des Gemisches filtriert man und fügt zur Erhöhung der Empfindlichkeit der Rk. ein Volumen 50% ig. A. hinzu. Mit dieser Lsg. kann man Kochsalz in einer Lsg. von 1 : 20000 noch leicht nachweisen; der entstehende Nd. enthält Na und Al im Atomverhältnis 1,1 : 1; die Fällung ist wahrscheinlich quantitativ. K u.  $NH_4$ -Salze werden hierdurch nicht gefällt, wohl aber Ag-, Mg-, Ca-, Sr-, Ba- u. Pb-Salze. Eine Lsg. von  $Fe(OH)_3$  in HF fällt Na-Lsgg. ebenfalls; entsprechende Lsgg. von Cr oder Be fallen dagegen selbst konz. NaCl-Lsgg. nicht. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 76—77. 21/5. [8,2\*.] Cains College.)

FRANZ.

Julius Gewecke, *Über einige neue Verbindungen und Doppelverbindungen des dreiwertigen Thalliums*. Vf. hat die bisher noch kaum bekannten *Fluorverb.* des *Thalliums* näher untersucht. MOISSAN (Ann. Chim. et Phys. [6] 24. 224) hat zwar die Einw. von Fluor auf metallisches Thallium untersucht, aber offenbar kein Thallifluorid in Händen gehabt, und die alten Angaben von WILLM (Ann. Chim. et Phys. [4] 5. 5) über das Thallifluorid sind schon deshalb unwahrscheinlich, weil dieser Autor das Salz als dunkelolivgrün bezeichnet, während dasselbe weiß sein müßte. Es ergab sich, daß das WILLMsche Salz *Thallioxyfluorid*,  $\text{TlOF}$ , ist. Eine weitergehende Einw. von Flußsäure auf Thallihydroxyd oder -oxyd war nicht zu erreichen. Auch auf andere Weise war Thallitrifluorid nicht zu erhalten; nur ein sehr zersetzliches Doppelsalz desselben,  $2\text{TlF}_3, \text{KF}$ , konnte isoliert werden. Alle fluorhaltigen Thallsalze werden sehr leicht von W. zers., dagegen tritt die Neigung zur Reduktion bei diesen Salzen zurück. Während Thallibromid leicht ein Drittel seines Broms verliert und das Salz  $\text{Tl}(\text{TlBr}_4)$  bildet, konnte ein solches komplexes Salz aus dem Thallifluorobromid nicht erhalten werden. Auch in bezug auf den Krystallwassergehalt unterscheiden sich die fluorhaltigen Salze von den Chlorobromiden. Die aus den Chlorobromiden mit  $\text{HCl}$  oder  $\text{HBr}$  entstehenden Verb. vom Typus der Thallchlorwasserstoffsäure konnten in analoger Weise aus dem Fluorochlorid oder Fluorobromid nicht erhalten werden. Das Thallifluorobromid zeigt sehr wenig Neigung zur B. komplexer Verb., dagegen gab das Fluorochlorid Doppelsalze mit Kaliumfluorid und mit Pyridin. Das dreiwertige Thallium zeigt eine weitgehende Übereinstimmung mit dem Gold in bezug auf Doppelverb. des Chlorids mit den Chloriden zweiwertiger Metalle.

Experimenteller Teil. 1. Doppelsalze des Thallchlorids mit Chloriden zweiwertiger Metalle. *Thallinickelchlorid*,  $2\text{TlCl}_2, \text{NiCl}_2, 8\text{H}_2\text{O}$ . Aus 20 g  $\text{TlCl}_2$  und 5 g  $\text{NiCl}_2$  in konz., wss., mit  $\text{HCl}$  angesäuerter Lsg. beim Eindunsten bei Zimmertemp. Zerfließliche, hellgrüne Krystalle. *Thallikobaltchlorid*,  $2\text{TlCl}_2, \text{CoCl}_2, 8\text{H}_2\text{O}$ . Rote, hygroskopische Krystalle. *Thallicalciumchlorid*,  $2\text{TlCl}_2, \text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ . Wasserklare Krystalle. *Thallistrontiumchlorid*,  $2\text{TlCl}_2, \text{SrCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ . *Thallibariumchlorid* ist sehr hygroskopisch und konnte nicht analysenrein erhalten werden. *Thallimagnesiumchlorid*,  $2\text{TlCl}_2, \text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ . Wasserklare Krystalle. *Thallizinkchlorid*,  $2\text{TlCl}_2, \text{ZnCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ . Prismatische Krystalle. *Thallimanganchlorid*,  $2\text{TlCl}_2, \text{MnCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ . Hellrosa gefärbte Nadeln. *Thallikupferchlorid*,  $2\text{TlCl}_2, \text{CuCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ . Große, blaßblaue Krystalle. Das von WILLM (l. c.) angegebene Salz  $\text{TlCl}_2, \text{CuCl}_2$  existiert wahrscheinlich nicht.

2. Verbindungen des dreiwertigen Thalliums mit Fluor. *Thallioxyfluorid*,  $\text{TlOF}$ . Aus feuchtem Thallihydroxyd und 40%ig. Flußsäure. Dunkelolivgrüner Nd., unl. in W., l. in SS. Liefert mit  $\text{HCl}$  das Chlorid. Wird beim Kochen mit W. zers. *Thallikaliumfluorid*,  $2\text{TlF}_3, \text{KF}$ . Beim Erhitzen von Thallioxyd mit Kaliumbifluorid im Platintiegel und Extrahieren mit wasserfreier Flußsäure. Weiße M. Äußerst empfindlich gegen Feuchtigkeit. Bräunt sich sofort an der Luft. *Thallifluorochlorid*,  $\text{TlFCl}_2, 3\text{H}_2\text{O}$ . Beim Einleiten von Chlor in eine 40° w. Lsg. von Thallofluorid in 40%ig. Flußsäure. Nadeln. Nicht hygroskopisch. Zers. sich mit W., A. und Ä. Verliert über  $\text{P}_2\text{O}_5$  das Krystallwasser und bildet dann ein weißes, krystallinisches Pulver, das sehr hygroskopisch ist. *Thallifluorochloridkaliumchlorid*,  $2\text{TlFCl}_2, \text{KCl}$ . Krystalle aus wss. Flußsäure. *Thallifluorochloridammoniak*,  $\text{TlFCl}_2, 4\text{NH}_3$ . Aus wasserfreiem, fl. Ammoniak und trockenem Fluorochlorid. Weißes Salz. Wird von feuchter Luft sofort zers. Zwl. in A. und Ä. *Thallifluorochloridpyridin*,  $\text{TlFCl}_2, 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . Aus wasserfreiem Fluorochlorid in absol. A. mit Pyridin. Weiße, feine Nadeln.

*Thallifluorobromid*,  $\text{TlFBr}_2$ . Aus Thallofluorid in 40%ig. Flußsäure mit Brom bei 30–40°. Schwefelgelbe, blättrige Krystalle. Ziemlich beständig. Wird von



Feuchtigkeit zers. *Thallifluorobromidammoniak*,  $\text{TlFBr}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . Gelblichweißes Pulver. Wird durch Feuchtigkeit zers. Wl. in absol. A.

Zur Analyse wurden die Thallidoppelchloride mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgeraucht, mit  $\text{SO}_2$  in Thallo-salze übergeführt, und in dieser Lsg. wurden die zweitwertigen Metalle als Carbonate oder Oxide gefällt und im Filtrat das Thallium als Jodür abgeschieden. Die Fluoride wurden durch Erwärmen mit Ammoniak zers. Das Thallihydroxyd wird abfiltriert und in Jodür übergeführt und im Filtrat das Fluor als Fluorcalcium gefällt. (LIEBIGS Ann. 366. 217—36. 15/5. [8/3.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

**E. Rengade, Über die Suboxyde des Caesiums.** Früheren Unterss. des Vfs. zufolge muß die Bildungswärme der Alkalisuboxyde aus Oxyd u. Metall sehr gering sein, so daß die Möglichkeit, die Existenz solcher Suboxyde durch thermochemische Messungen zu beweisen, ausgeschlossen ist. Dagegen läßt sich die Frage nach der Existenz von Suboxyden durch das Studium der Schmelzdiagramme der Gemische wechselnder Mengen von Oxyd und Metall beantworten. Man bringt reines Rb in einen gläsernen App., evakuiert diesen, läßt abgemessene Mengen O hinzutreten u. beobachtet nach vorausgegangener Abkühlung durch feste  $\text{CO}_2$  und Aceton die Wiedererwärmung des Systems. Aus der sich ergebenden Wiedererwärmungskurve läßt sich die Existenz von 4 *Rubidiumsuboxyden*, nämlich  $\text{Cs}_3\text{O}$ , F.  $+3^\circ$ ,  $\text{Cs}_4\text{O}$ ,  $\text{Cs}_5\text{O}_2$  u.  $\text{Cs}_6\text{O}$ , und von 3 eutektischen Gemischen, nämlich  $\text{Cs} + \text{Cs}_3\text{O}$ , F.  $-2^\circ$ ,  $\text{Cs}_3\text{O} + \text{Cs}_4\text{O}$ , F.  $-8^\circ$  u.  $\text{Cs}_4\text{O} + \text{Cs}_5\text{O}_2$ , F.  $-12^\circ$ , beweisen. Die Suboxyde  $\text{Cs}_4\text{O}$ ,  $\text{Cs}_5\text{O}_2$  u.  $\text{Cs}_6\text{O}$  gehen bei  $+10^\circ$ ,  $50^\circ$ , bezw.  $170^\circ$  ineinander, bezw. in Caesiumoxyd,  $\text{Cs}_2\text{O}$ , über. — Das Caesiumsuboxyd,  $\text{Cs}_2\text{O}_2$ , läßt sich durch Zentrifugieren eines Gemisches von Rb mit 0,47—0,48 At. O im Vakuum bei gewöhnlicher Temp. in langen, in Form und Farbe an  $\text{KMnO}_4$  erinnernden Prismen isolieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1199—1202. [3/5.\*]) DÜSTERBEHN.

**Gregory Paul Baxter, Ed. Mueller und Murray Arnold Hines, Revision des Atomgewichtes von Chrom.** I. Mitteilung: *Die Analyse von Silberchromat.* Die Vff. lösten das  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  in h., verd.  $\text{HNO}_3$  und W., reduzierten es durch Zusatz eines sehr geringen Überschusses von frisch in reines W. destillierter  $\text{SO}_2$  zu Chromsalz, oxydierten dann den  $\text{SO}_2$ -Überschuß durch Hitze und  $\text{HNO}_3$  u. fällten aus der auf 1,5 l verd. Lsg. das Ag durch überschüssigen HCl oder HBr. Das Silberhalogenid wurde (wegen des Gehaltes der Mutterlauge an überschüssiger  $\text{HNO}_3$  und Halogensäure) statt in einem GOOCH-MUNROE-NEUBAUERSchen Tiegel in einem gewöhnlichen GOOCHschen Pt-Tiegel mit gereinigtem Asbest abfiltriert, mit Halogensäure ausgewaschen und 16 Stdn. im elektrischen Ofen bei  $170^\circ$  getrocknet. Die dann noch im Silberhalogenid enthaltene Feuchtigkeit wurde in einem besonderen Vers. (Schmelzen in einem Porzellantiegel) bestimmt. Die beim Filtrieren durch den Tiegel gegangene Asbestmenge (nebst einer Spur Silberhalogenid) wurde auf ein kleines Filter gesammelt und ebenfalls zur Wägung gebracht. Schließlich wurde das gesamte Filtrat (3—4 l) auf ein kleines Volumen eingedampft, mit  $\text{NH}_3$  fast neutralisiert, das Ag h. als Sulfid gefällt, der auf einem Filter gesammelte Nd. verascht, in  $\text{HNO}_3$  gel. und nach dem Filtrieren das Ag nephelometrisch bestimmt. — Bei mehreren Analysen wurde, ohne daß die Resultate sich änderten, zur Reduktion statt  $\text{SO}_2$  umkrystallisiertes Hydrazinsulfat benutzt (zum Schutz gegen Verspritzen durch die  $\text{N}_2$ -Entw. war dem Kolben ein Kugelrohr aufgesetzt). In Ggw. von S. wirkt verd. *Hydrazinlsg.* nicht auf *Silbersalze*.

Das für die Unters. verwendete *Silberchromat*,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , fällten Vff. durch Zusatz einer ca.  $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. von Ammoniumchromat (hergestellt durch Zusatz von

frisch destilliertem  $\text{NH}_3$  in etwas weniger als der berechneten Menge zu einer Lsg. von reinem aus W. umkrystallisiertem  $\text{CrO}_3$  oder einer 0,06-n. Lsg. von umkrystallisiertem  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (hergestellt aus umkrystallisiertem  $\text{CrO}_3$  und elektrolytisch aus umkrystallisiertem Kaliumoxalat gewonnenem  $\text{KOH}$ ) zur gleichnormalen Lsg. einer äquivalenten Menge von umkrystallisiertem  $\text{AgNO}_3$  oder durch Zusatz von  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. zur  $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. einer äquivalenten Menge von umkrystallisiertem, reinstem käuflichem  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Das  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  wurde nach gründlichem Auswaschen mit W. durch Dekantieren, erst in der Zentrifuge, dann im elektrischen Ofen bei steigender Temp., zuletzt längere Zeit bei 150 oder 160° getrocknet und nach dem Pulvern im Achatmörser kurz vor der Wägung auf einem Pt-Schiffchen im Aluminiumblockofen 2 Stdn. in einem gewaschenen und getrockneten Luftstrom auf 225° erhitzt. Proben, die höher als 225° erhitzt wurden, zeigten beim Auflösen in h., verd.  $\text{HNO}_3$  infolge Zers. eine mehr oder weniger große Trübung. Das nach der Fällung dunkelrote, nach dem Trocknen grünschwarze, krystallinische Salz enthielt noch eine geringe Menge W. (0,0144%), welche gesondert bestimmt wurde (Wägung des beim Schmelzen ausgetriebenen W. im  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Rohr).  $D_{25}^{25}$  des getrockneten  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  5,625 durch Verdrängung von Toluol bestimmt;  $D_{25}^{25}$  von über  $\text{NaOH}$  getrocknetem und destilliertem Toluol 0,86156. — Die Analysen stimmten gut überein. Das  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  enthielt im Mittel 65,0333% Ag. Daraus ergeben sich, bezogen auf O = 16, für das At.-Gew. des Cr folgende Werte:

für Ag = 107,93	Cr = 52,06
„ Ag = 107,88	Cr = 52,01
„ Ag = 107,85	Cr = 51,98.

(Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 529—41. Mai. [13/3.]; Ztschr. f. anorg. Ch. **62**. 313 bis 330. 17/6. [19/3.] Cambridge, Mass. Chem. Lab. of HARVARD College) GROSCHUFF.

**Gregory Paul Baxter** und **Richard Henry Jesse jr.**, *Revision des Atomgewichtes von Chrom*. II. Mitteilung: *Die Analyse von Silberbichromat*. Das  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  wurde in 0,8-n.  $\text{HNO}_3$  gel. und, wie im vorst. Ref., nach Reduktion mit  $\text{SO}_2$  mit  $\text{HBr}$  gefällt. Das  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  wurde aus äquivalenten Mengen  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  oder  $\text{CrO}_3$  u.  $\text{AgNO}_3$  in salpetersaurer Lsg. in Pt-Gefäßen hergestellt u. aus (3—0,16-n.)  $\text{HNO}_3$  umkrystallisiert, nach dem Abschleudern zunächst bei 150°, dann nach dem Pulvern im Achatmörser kurz vor der Analyse im reinen, trockenen Luftstrom bei 200° erhitzt. Die dann noch vorhandenen Spuren (0,0186 und 0,0167%) von  $\text{HNO}_3$  und W. bestimmten Vf. durch Auffangen mit  $\text{KOH}$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Das  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $D_{25}^{25}$  4,770) enthielt 49,9692% Ag (Abweichungen vom Mittelwert kleiner als 0,005%). Daraus ergeben sich für das At.-Gew. des Cr dieselben Werte, wie im vorhergehenden Ref. Aus den beiden Verhältnissen  $2\text{Ag} : \text{Ag}_2\text{CrO}_4$  u.  $2\text{Ag} : \text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  allein würden sich die At.-Gew. Cr = 52,074 u. Ag = 107,941 ergeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 541—49. Mai. [13/3.]; Ztschr. f. anorg. Ch. **62**. 331—43. 17/6. [19/3.] Cambridge, Mass. Chem. Lab. of HARVARD College.) GROSCHUFF.

**Ernst J. Kohlmeyer**, *Versuche über das Schmelzen von Eisenoxyd*. Vf. schmolz im Radialkohlenwiderstandsofen von SIMONIS (Sprechsaal 1908. Heft 5 u. 16), dessen Aussparung durch einen Spinelltiegel (bezogen von der K. Porzellanmanufaktur; Spinell,  $2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , F. nach SIMONIS dicht über dem des Pt; für CO undurchlässig) verschiedene  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Präparate unter  $\text{O}_2$  im Pt-Tiegel zusammen. Die Temp. (bezogen auf Sb 630°, Au 1064°, Pd 1541°) wurden direkt mit einem eingetauchten nackten Pt-PtRh-Thermoelement gemessen. *Eisenoxyd*, neue Marke „Kahlbaum“: F. 1565°, erste Umwandlung 1350—1250°, zweite 1035°, D. 5,187; Eisenoxyd, neue Marke „aus Oxalat“: F. 1562°, erste Umwandlung 1350—1250°, zweite 1028°

D. 5,193. Die Präparate gaben, trotz der oxydierenden Atmosphäre, schon beim Zusammensintern  $O_2$  ab (Gehalt an  $FeO$  2,95—3,74%); sie waren nach dem Zusammensintern unmagnetisch, nach dem Schmelzen (tafelförmige, rhomboederähnliche [vgl. Mikrophotographie im Original], stark stahlgänzende, an den Kanten rubinrot durchscheinende Schuppen) dagegen stark magnetisch. — *Eisenoxyduloxyd* (aus  $Ferrum\ reductum + Fe_2O_3$ ): F. 1527°, Umwandlung 1350—1250°. (Metallurgie 6. 323—25. 22/5. Berlin. Metallhüttenmänn. Lab. d. Techn. Hochsch.) GROSCHUFF.

Ed. Chauvenet, *Über die wasserfreien Verbindungen des Thoriumchlorids mit den Alkalichloriden*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1046; C. 1909. I. 134.) Die Verb. wurden, bis auf das Salz  $ThCl_4 \cdot NH_4Cl$ , durch Schmelzen der Gemische im  $HCl$ -Strom dargestellt, doch lieferten äquimolekulare Gemische von  $ThCl_4$  und Alkalichlorid nur beim  $LiCl$  eine homogene Schmelze. Lösungswärme des Gemisches  $Th_4Cl + LiCl$  in W. = +62,65 Cal., Bildungswärme = +2,45 Cal. Die Gemische von  $ThCl_4 + 2MCl$  ließen sich dagegen leicht schmelzen. Erhalten wurden folgende Prodd.: 1.  $ThCl_4 \cdot 2LiCl$ ; Lösungswärme in W. = +68,83 Cal., Bildungswärme = +4,67 Cal., für  $LiCl$  = +2,33 Cal. 2.  $ThCl_4 \cdot 2NaCl$ ; Lösungswärme in W. = +50,04 Cal., Bildungswärme = +4,3 Cal., für  $NaCl$  = +2,15 Cal. 3.  $ThCl_4 \cdot 2KCl$ ; Lösungswärme in W. = +39,12 Cal., Bildungswärme = +9,14 Cal., für  $KCl$  = +4,57 Cal. 4.  $ThCl_4 \cdot 2RbCl$ ; Lösungswärme in W. = +27,5 Cal., Bildungswärme = +19,3 Cal., für  $RbCl$  = +9,65 Cal. 5.  $ThCl_4 \cdot 2CsCl$ ; Lösungswärme in W. = +32,46 Cal., Bildungswärme = +14,9 Cal., für  $CsCl$  = +7,45 Cal. — Es folgt hieraus, daß eine Verb.  $ThCl_4 \cdot LiCl$  nicht existiert.

$Li$ ,  $Na$  u.  $K$  bilden mit  $ThCl_4$  keine Verb. von der Zus.  $ThCl_4 \cdot 4MCl$ , wohl aber  $Rb$  u.  $Cs$ . 1.  $ThCl_4 \cdot 4RbCl$ ; Lösungswärme in W. = +10,65 Cal., Bildungswärme = +26,3 Cal., für  $RbCl$  = +3,5 Cal. 2.  $ThCl_4 \cdot 4CsCl$ ; Lösungswärme in W. = +19,79 Cal., Bildungswärme = +18,11 Cal., für  $CsCl$  = +1,95 Cal. — Wird die Verb.  $ThCl_4 \cdot 2NH_4Cl \cdot 10H_2O$  bei 150° entwässert, so erhält man die Verb.  $ThCl_4 \cdot NH_4Cl$ ; Lösungswärme in W. = +39,82 Cal., Bildungswärme = +13,12 Cal. Bei 500° zerfällt diese Verb. in  $NH_4Cl$ , welches sich verflüchtigt, und *wasserfreies Thoriumchlorid*,  $ThCl_4$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1267—70. [10/5.])

DÜSTERBEHN.

E. Wedekind, *Die Magnetisierbarkeit magnetischer Verbindungen aus unmagnetischen Elementen*. (Cf. Ztschr. f. Elektrochem. 11. 850; C. 1906. I. 124; Ber. Dtsch. Physik. Ges. 4. 412; Physikal. Ztschr. 7. 805; C. 1907. I. 936; WEDEKIND, FETZER u. VEIT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1259; C. 1907. I. 1566; WEDEKIND und VEIT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3769; C. 1908. II. 1915.) Vf. gibt eine Übersicht, welche erkennen läßt, daß die ferromagnetischen Eigenschaften mancher Manganlegierungen an bestimmte chemische Verb. des  $Mn$  gebunden sind (vgl. auch HEUSLER u. RICHARZ, Ztschr. f. anorg. Ch. 61. 265; C. 1909. I. 907; TAMMANN, Ztschr. f. physik. Ch. 65. 73; C. 1909. I. 421). Vf. untersuchte Verb., bezw. nach stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzte Legierungen des  $Mn$  auf ihre Permeabilität, sowie auf ihre Remanenz, bezw. Koerzitivkraft. Besondere Schwierigkeiten verursachte die Beschaffung kompakten Materials in geeigneter Form (dünne Stangen); mit pulverförmigen Substanzen ausgeführte Messungen sind zu wenig genau. Mit Theo Veit an pulverförmigem *Manganborid*,  $MnB$ , nach der magnetometrischen Methode ausgeführte orientierende Messungen gaben Resultate, die mit den von BINET DU JASSONEIX (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1336; C. 1906. II. 216) nach der ballistischen Methode ermittelten gut übereinstimmen. Es konnte magnetische Sättigung erreicht werden, was bei kompaktem Material nicht möglich war.

Weiter führte Vf. an *Stäben von Manganborid*,  $MnB$ , den *Manganantimoniden*,



MnSb, u. MnSb, *Manganphosphid*, MnP (gemeinsam mit Theo Veit im elektrischen Lichtbogenofen, mittels Eisenthermit oder einer großen Knallgasflamme eines NÜRNBERG'SCHEN Lichtbrenners in Röhren aus reiner Magnesia, silicathaltiger Magnesia, Zirkonoxyd oder Quarz [am besten bewährte sich Zirkonoxyd] erschmolzen), sowie von Kobalt magnetische Messungen nach einer ballistischen (modifizierte Schlußjoch-) Methode aus. MnSb ist am stärksten, MnP am schwächsten temporärmagnetisch; den zweiten Platz, aber in erheblichem Abstand von MnSb, nimmt MnB ein. MnSb ist 5-mal stärker magnetisch als MnP. Nicht völlig durchgeschmolzenes Co ist nur  $2\frac{1}{2}$ -mal, völlig homogenes (mit 2% Fe) 10-mal, Gußeisen  $10\frac{1}{2}$ -mal so stark magnetisch als MnSb. Gußeisen ist 79-mal, schwedisches Schmiedeeisen 1227-mal stärker magnetisch als MnP. — Nach Messungen, die R. Gans gemeinsam mit dem Vf. ausführte, behalten diejenigen Stoffe, welche relativ schwach temporärmagnetisch sind (MnB und Mn<sub>2</sub>Sb), nach dem Magnetisieren ihre Pole und haben eine Koerzitivkraft, welche nicht nur bedeutend größer ist als die der magnetisch-weichen Eisensorten, sondern sogar die von Gußeisen und Wolframagnetstahl übertrifft u. nur von der des gehärteten Magnetstahls übertroffen wird. *Eisenborid*, FeB, besitzt eine kleinere Koerzitivkraft als MnB. Die Koerzitivkraft von MnSb ist 4-mal kleiner als die von MnB, aber doch 4-mal größer als die des ungeglühten Stahlgusses. Die permanente Magnetisierung der Mn-Verbb. ist kleiner (die von MnB etwa halb so groß) als die des Stahles. Die Polarität von magnetisiertem MnB ist zeitlich durchaus konstant; sie wird durch Erhitzen vermindert und verschwindet bei 450° ganz. Die Remanenz von MnB ist ca. 10-mal so groß als die von MnP. Nicht nur Co, sondern auch Mn<sub>2</sub>Sb u. MnSb übertreffen die Remanenz des weichen Fe. (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 614—32. 1/6. [9/3.] Tübingen. Chem. Inst. d. Univ.)

GROSCHUFF.

A. Deblerne, *Über die Emanation des Radiums*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 703; C. 1909. I. 1464.) Die vorliegenden Verss. über die Eigenschaften der *Radiumemanation*, deren Ergebnisse mit den Beobachtungen von RUTHEEFORD und ROYDS übereinstimmen, wurden mit einer Lsg. unternommen, die etwa 2 dg Ra enthielt. Die von einer Ra-Salzlsg. entwickelte Emanation enthält eine große Menge H und O (von der Zers. des W. herrührend), eine kleinere Menge von C- und N-haltigen Gasen (aus dem Fett der Hähne), sowie eine kleine Menge He. Die erstgenannten Beimengungen wurden nach den bekannten Methoden entfernt; vom He wurde die Emanation durch Kondensation mittels fl. Luft getrennt. Der aktivste, daher den größten Teil der Emanation enthaltende Teil des Gases wird zwischen —175 und —150° kondensiert. Sein sehr glänzendes Spektrum zeigte keinen Unterschied von dem von RUTHEEFORD und ROYDS aufgenommenen. Das nicht kondensierbare Gas gibt das reine He-Spektrum; die Ggw. von Ne konnte in keinem Fall festgestellt werden.

Das Volumen der Emanation nimmt während der ersten Stunden nach der Entstehung bei Atmosphärendruck stark ab, wie auch RAMSAY und SODDY beobachtet haben. Danach ist es ziemlich konstant. Der Vf. nimmt als eigentliches Volumen der Emanation das nach der anfänglichen Kontraktion gemessene Volumen an.

Durch Vergleich der Intensität der von einer Gasblase ausgehenden durchdringenden Strahlung mit der von einem Kölbchen mit bestimmtem RaCl<sub>2</sub>-Inhalt ausgesandten Strahlung konnte das Volumen berechnet werden, das die im Gleichgewicht mit 1 g Ra befindliche Emanation einnimmt. Für die verschiedensten Anhäufungszeiten der Emanation war das erhaltene Volumen stets proportional der Aktivität; z. B. betrug bei 3 Tagen Ansammlung die von 1 g Ra entstehende

Emanationsmenge 0,6, bei 6 Tagen 0,52, bei 9 Tagen 0,61, bei 32 Tagen 0,59 cmm. Das Mittel, 0,58 cmm, stimmt mit dem Wert von RUTHERFORD und ROYDS überein.

Ferner wurden die Abklingungskurven für die von den verschiedenen Gasanteilen ausgesandte Strahlung bestimmt. Im Mittel betrug die Halbzzeit für die kondensierbaren Teile 3,81 Tage. Für die kleine Menge nicht kondensierter und mit He gemischter Emanation wurde ein Wert von 4,1 Tagen gefunden.

Die Glasröhren, welche die Emanation bei Atmosphärendruck enthalten, lassen sogar bei Tageslicht spontane elektrische Entladungen erkennen, die im Innern des Capillarrohres und ziemlich häufig in Form von feinen Funken von mehreren mm Länge erfolgen. Manchmal geschieht die elektrische Entladung durch die Emanation hindurch, die dann hell aufleuchtet. Nicht alle Glassorten geben zu dieser disruptiven Entladung in gleicher Weise Veranlassung; stark Pb-haltige Gläser z. B. zeigen die Erscheinung nicht. Man kann dies Phänomen zurückführen auf die Anhäufung elektrischer Ladungen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen im Glas, das ein ziemlich vollkommener Isolator ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1264—67. [10/5.\*].) BUGGE.

E. Rutherford, *Kondensation der Radiumemanation*. Frühere Verss. hatten gezeigt, daß Ra-Emanation bei etwa  $-150^\circ$  flüssig wird. Diese Temperaturangabe muß ungenau sein, da bei den früher zur Verfügung stehenden geringen Emanationsmengen der Partialdruck, unter dem die Verflüssigung stattfand, unbekannt war. Der Vf. untersucht daher nunmehr die Verflüssigung und Verdampfung der Emanation unter bestimmten Drucken. Die Emanation, deren Menge aus der zur Verfügung stehenden Radiummenge genau berechnet werden konnte, wurde in ein durch Hg abgeschlossenes vertikales Capillarrohr gefüllt, dessen unteres Ende in eine Kältemischung getaucht werden konnte. Das Eintreten der Kondensation bei der Abkühlung konnte genau an dem Auftreten eines glänzenden Phosphoreszenzlichtes beobachtet werden. Die folgende Tabelle gibt die Abhängigkeit des Kp. der Emanation von ihrem Partialdruck:

P . . . . .	76	25	5	0,9 cm
t . . . . .	$-65^\circ$	$-78^\circ$	$-101^\circ$	$-127^\circ$ .

Die Dampfdruckkurve der Emanation verläuft daher analog derjenigen von Kohlendioxyd. Die fl. Emanation ruft eine intensive grüne Phosphoreszenz hervor. Bei größerer Abkühlung (mittels fl. Luft) geht die Farbe in Orange über. Es ist nicht zu erkennen, ob diese Färbung der festen oder der fl. Emanation zukommt. Das Volumen der fl. Emanation nimmt nicht mehr als den 500. Teil ihres Gasvolumens bei Normalbedingungen ein. Setzt man ihr Molekulargewicht gleich 222, so kann man die D. der fl. Emanation zu mindestens 5 berechnen. Die Emanation gehört aller Wahrscheinlichkeit nach in die Gruppe der Edelgase. Für diese gilt daher folgende Tabelle:

	Argon	Krypton	Xenon	Emanation
Atomgewicht . . . . .	36,9	82	128	222
Kp. (abs.) . . . . .	86,9 $^\circ$	121,3 $^\circ$	163,9 $^\circ$	208 $^\circ$
D. beim Kp. . . . .	1,212	2,155	3,52	5?

(Philos. Magazine [6] 17. 723—29. Mai.)

SACKUR.

Martin Knudsen, *Experimentelle Bestimmung des Druckes gesättigter Quecksilberdämpfe bei  $0^\circ$  und höheren Temperaturen*. Der Vf. hat kürzlich (Ann. der Physik [4] 28. 1002; C. 1909. I. 1454) die Gesetze für die molekulare Strömung von Gasen aufgestellt, die die durch ein Rohr und eine enge Öffnung hindurch-

strömende Gasmenge als Funktion des Röhrenwiderstandes und der Druckdifferenz darstellen. Er benutzt jetzt diese Formel, um den Dampfdruckunterschied, der zwischen zwei auf verschiedenen Temperaturen befindlichen Quecksilbermengen besteht, zu bestimmen. Das zur tieferen Temp. hinüberdestillierende Hg wurde in einer kalibrierten Capillare aufgefangen und seine Menge aus dem abgelesenen Volumen berechnet. Bei der Temp. der festen Kohlensäure besitzt Quecksilber praktisch den Dampfdruck Null. Wenn Quecksilber von 0° zu dieser Temp. herüberdestilliert, so ist die treibende Druckdifferenz also gleich dem Dampfdruck von 0°. Bei allen übrigen Verss. wurde das eine Quecksilberreservoir auf dieser Temp. 0° gehalten. Bis 50° ergab sich sehr genau die Gleichung (in mm Hg):

$$\log p = 10,5724 - 0,847 \log T - 3342,26/T.$$

Bei höherer Temp. zeigten sich Abweichungen, weil offenbar bei größeren Dampfdrücken der Hg-Dampf nicht mehr als ideales Gas aufzufassen ist, und die Gesetze der Molekularströmung unrichtig werden. Der Vergleich mit älteren Beobachtungen ergibt die Richtigkeit der Formel auch für höhere Temperaturen. Auch die aus der Formel berechnete Verdampfungswärme stimmt mit der beobachteten gut überein. (Ann. der Physik [4] **29**. 179—93. 22/5. [6/3.] Kopenhagen. Univ.)

SACKUR.

**G. D. Hinrichs**, *Direkter Beweis des Wertes 108 für das Atomgewicht des Silbers (aus Anlaß der letzten Arbeit von Herrn Richards)*. (Cf. RICHARDS, KÖTHNER, TIEDE, Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 6; Ztschr. f. anorg. Ch. **61**. 320; C. **1909**. I. 724.) Vf. polemisiert gegen RICHARDS, besonders gegen die von diesem angewendete Methode der Berechnung der At.-Geww. durch Kombination von mehreren verschiedenen Analysenreihen. Die Berechnung aus den allein in dessen letzter Arbeit mitgeteilten Analysen (Ag = 107,982, Cl = 35,510, N = 14,006) und eine Rekapitulation der früher vom Vf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 58; **147**. 1302; Moniteur scient. [4] **23**. I. 5; C. **1907**. II. 880; **1909**. I. 431 und 1526) gegebenen Berechnungen anderer Arbeiten von RICHARDS zeigt dem Vf. von neuem, daß die Abweichungen des At.-Gew. für Ag von 108 geringfügig u. um so kleiner sind, je genauer die Analysen ausgeführt werden konnten. (Moniteur scient. [4] **23**. I. 383 bis 388. Juni.)

GROSCHUFF.

**J. H. Stansbie**, *Der Einfluß geringer Mengen fremder Elemente im Kupfer auf dessen Reaktionen mit Salpetersäure*. (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. **25**. 45; **27**. 365; C. **1906**. I. 904; **1908**. II. 25.) Legierungen von Kupfer mit geringen Mengen As, P und Pb wurden bei 65° mit 15 cem HNO<sub>3</sub> von der D. 1,2 behandelt u. die gebildeten Reaktionsprodd. (NO, N, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>) quantitativ bestimmt. Es zeigte sich, daß As u. P die Rkk. zwischen Cu u. HNO<sub>3</sub> in bemerkenswerter Weise beeinflussen, und daß diese Einflüsse bei einer bestimmten Zus. der Legierung ein Maximum erreichen. Dasselbe tritt bei Cu-As-Legierungen ein, wenn 0,25% As in der Legierung enthalten sind, bei Cu-P-Legierungen, wenn 0,025% P in der Legierung auftreten. — Ferner wurden Verss. mit Cu allein und mit Kupfer-Bleilegierungen von höherem Pb-Gehalt angestellt, welche den Einfluß der Temp. und der Konzentration der HNO<sub>3</sub> auf den Verlauf der Rk. mit HNO<sub>3</sub> zum Gegenstand haben. Bemerkenswert ist, daß Cu-Pb-Legierungen bis zu einem Gehalt von 80% Pb kein N<sub>2</sub>O mit HNO<sub>3</sub> entwickeln, wogegen Pb für sich allein bekanntlich beträchtliche Mengen N<sub>2</sub>O ergibt, wenn es mit HNO<sub>3</sub> in Rk. gebracht wird. (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 268—74. 31/3. [4/2\*].)

HENLE.

**Livio Cambi**, *Über die Bildung von Doppelsalzen in nicht wässerigen Lösungsmitteln*. (Forts. von Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 403; C. **1907**. I.



1531)  $CuCl_2$ ,  $LiCl$ ,  $H_2CO_3$ . Die Löslichkeit von  $CuCl_2$  nimmt bei Ggw. von  $LiCl$  in konz.  $HCO_2H$  bemerkenswert zu. Kleine prismatische rote Krystalle, die rasch verwittern und in feuchter Luft unter Grünfärbung zerfließen. b)  $CuCl_2$ ,  $LiCl$ ,  $C_2H_3N$ . B. aus w. gesättigten Lsgg. von etwa 2 Mol.  $LiCl$  auf 1 Mol.  $CuCl_2$  in Acetonitril. Sehr veränderlich. c)  $CuCl_2$ ,  $LiCl$ ,  $C_5H_5N$ . B. aus verdünnten, an  $LiCl$  fast gesättigten  $CuCl_2$ -Lsgg. in Pyridin. Kleine blaue, hygroskopische Prismen, sehr leicht Pyridin abgebend. d)  $CdJ_2$ ,  $2NaJ$ ,  $9C_3H_6O$ . B. aus konz. an  $NaJ$  gesättigten Lsgg. von  $CdJ_2$  in Aceton. Große farblose, zerfließliche Prismen, e)  $CoJ_2$ ,  $2NaJ$ ,  $9C_3H_6O$ . B. aus  $NaJ$  in einer Acetonlsg. von  $COJ_2$ . Rotbraune leicht veränderliche Prismen, wohl isomorph mit d). f)  $NiJ_2$ ,  $2NaJ$ ,  $9C_3H_6O$ . Nur schwer erhaltliche dunkelrote, mit Polyjodüren verunreinigte dunkelrote Krystalle. g)  $CoJ_2$ ,  $CdJ_2$ ,  $6C_3H_6O$ . B. aus den w. gesättigten Lsgg. der beiden Bestandteile. Verhältnismäßig beständige Prismen. h)  $CdJ_2$ ,  $2NaJ$ ,  $6(CH_3CO)_2O$ . B. aus den Lsgg. der beiden Salze in Aceton. Sehr veränderliche Prismen. i)  $CoJ_2$ ,  $2NaJ$ ,  $6(CH_3CO)_2O$ , ähnlich Salz h). k)  $CoJ_2$ ,  $NaJ$ ,  $3(CH_3CO)_2O$ . Während Salz i) sich aus an  $CoJ_2$  nicht sehr konz., aber mit  $NaJ$  w. gesättigten Lsgg. bildet, schieden sich aus an  $CoJ_2$  konz. Lsgg. kleine grüne Krystalle des Salzes k) ab. (Gaz. chim. ital. 39. I. 361—70. 27/4. [Sept. 1908.] 1909. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.)

ROTH-Cöthen.

H. Pölabon, *Über die Schmelzbarkeit der Gold-Tellur-Gemische*. Erhitzt man Gold u. Tellur im Robr im Vakuum, so beobachtet man, daß sich das Au vom F. des Te ab leicht in der gebildeten Fl. löst. Geht der Goldgehalt des Gemisches über 60% hinaus, so muß die Temp. erhöht werden, um das Metall völlig zu lösen; die Massen werden in dem Maße, wie der Goldgehalt steigt, immer pastenartiger. Die Schmelzbarkeitskurve dieser Gemische ist vom F. des Te,  $452^\circ$  ab, bis zum eutektischen Gemisch vom E.  $415^\circ$  u. 16,5% Au-Gehalt, eine Gerade, sodann steigt die Temp. der beginnenden Erstarrung mit dem Au-Gehalt u. erreicht ihr Maximum bei  $472^\circ$ , entsprechend einem Goldgehalt von 41—45%. Die Temp. der endgültigen Erstarrung nimmt dagegen langsam u. regelmäßig ab u. ist bei einem Gemisch mit 40% Au noch zu beobachten, wo sie  $405^\circ$  beträgt, dagegen nicht mehr bei Gemischen mit 43 u. 44% Au. Das Maximum von  $472^\circ$  dürfte daher dem *Calaverit*,  $Au_2Te_6$ , mit einem Au-Gehalt von 43,59% entsprechen. Gemische, deren Au-Gehalt 45% übersteigt, zeigen sämtlich eine sehr regelmäßig verlaufende Erstarrungskurve, welche nur beim F. des Te,  $452^\circ$ , einen Absatz zeigt. Werden diese Gemische auf höhere Temp. erhitzt, so verlieren sie beständig Te. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1176—77. [3/5.\*.]

DÜSTERBEHN.

## Organische Chemie.

Lespieau und Vavon, *Dipropargyl, Magnesiumderivat, Octadiindisäure*. Das *Dipropargyl*, F.  $-6^\circ$ , verändert sich in einer mit Kork verschlossenen Flasche ziemlich rasch; nach einigen Tagen destilliert es im Wasserbade nicht mehr vollständig u. explodiert beim Erhitzen auf  $110$ — $120^\circ$  äußerst heftig. Durch Einw. von überschüssigem Jod auf die Kupferverb. des Dipropargyls erhält man das *Hexajodderivat*,  $CJ_2$ : $CJ$ - $CH_2$ - $CH_2$ - $CJ$ : $CJ_2$ , Krystalle aus  $CS_2$ , F.  $155$ — $156^\circ$ . Die Darst. eines Dimagnesiumderivates u. die Fixierung von  $CO_2$  durch dasselbe macht keine Schwierigkeiten. Die resultierende *Octadiindisäure*,  $COOH$ - $C$ : $C$ - $CH_2$ - $CH_2$ - $C$ : $C$ - $COOH$ , krystallisiert aus h. W., F.  $190^\circ$  unter Zers., l. in A., Ä., Aceton, fast unl. in Bzl., bildet ein krystallinisches Dikaliumsalz, wird in alkoh.-äth. Lsg. durch tagelange Behandlung mit H in Ggw. von Platinschwarz quantitativ zu *Korksäure* reduziert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1331—33. [17/5.\*.] DÜSTERBEHN.

Georges Baume, *Über den Gefrierpunkt gasförmiger Gemische bei sehr tiefen Temperaturen.* Vf. bestimmt mittels einer Apparatur, die im Original einzusehen ist, die Erstarrungskurven für die binären Systeme: [Methyläther-HCl], [Methyläther-SO<sub>2</sub>], [Methyläther-Chlormethyl]. Das erste System gibt eine Kurve mit zwei Maxima, eins, bei -94°, entspricht der Verb. [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O + HCl], das zweite, bei -102°, der Formel [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O + 4HCl].

In dem System [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-SO<sub>2</sub>] hat Vf. in der festen Phase die von BRINEE und CARDOSO (Journ. de Chim. physique 6. 641; C. 1909. I. 1453) gefundene Verb. [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O + SO<sub>2</sub>] nachweisen können. Auf das dritte System wird Vf. später eingehen.

Folgende Gefrierpunkte hat Vf. für die reinen Gase festgestellt: HCl: -111°, SO<sub>2</sub>: -72,3°, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: -91,5°, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O: -138,5°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1322-24. [17/5.\*]) LÖB.

M. T. Klobb, *Über die Modifikationen des Anthesterins und dessen Benzoats.* Das vom Vf. aus den Blütenköpfchen von Anthemis nobilis isolierte Anthesterin (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 27. 1229; C. 1903. I. 237) kann, ebenso wie sein Benzoat, in mehreren Modifikationen auftreten. Die Modifikationen des Benzoats bilden sich unter dem Einfluß der Reagenzien, insbesondere des Benzoylchlorids auf  $\alpha$ -Anthesterin, andere wieder unter dem Einfluß der Lösungsmittel. Andererseits existieren die Anthesterine in einer beständigen u. zwei unbeständigen Formen; die letzteren sind charakterisiert durch eine mit der Zeit fortschreitende Erniedrigung des F. — Das l. c. beschriebene Benzoat ist das  $\alpha$ -Benzoat; rechtwinklige, perlmutterglänzende Blättchen, F. 284—286°, ll. in Chlf., swl. in k. A., [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> in 2,5%ig. CCl<sub>4</sub>-Lsg. = +64° 36', liefert bei der Verseifung  $\alpha$ -Anthesterin. Das  $\beta$ -Benzoat krystallisiert aus CCl<sub>4</sub> + A. in elliptischen Blättchen, F. 230—235°, leichter l. als das  $\alpha$ -Benzoat, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> in 2,5%ig. CCl<sub>4</sub>-Lsg. = +68° 8' - 71° 7'; liefert bei der Verseifung  $\beta$ -Anthesterin. Das  $\gamma$ -Benzoat scheidet sich aus seinen Lsgg. in sphärischen Körnern von der Zus. C<sub>28</sub>H<sub>47</sub>O(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O) + 1/2 H<sub>2</sub>O, F. 240—250°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> in 2,5%ig. CCl<sub>4</sub>-Lsg. = +66° 7', ab; verwandelt sich beim Kochen mit A. oder beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge in  $\beta$ -Anthesterin.

Das l. c. beschriebene Anthesterin ist das  $\alpha$ -Anthesterin; Nadeln aus A., [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> in 2,13%ig. Xylollsg. = + 54° 1', schm. in reinem Zustande, frisch dargestellt, bei 221—223°, erniedrigt seinen Schmelzpunkt mit der Zeit, so nach etwa 6 Jahren auf 150—160°. Das  $\beta$ -Anthesterin ist in frisch dargestelltem Zustande, vor u. nach der Krystallisation aus A., charakterisiert durch den doppelten F. Der Körper schm. zuerst bei 160—164°, erstarrt dann wiederum zu Nadeln u. verflüssigt sich von neuem bei 190—195°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> in 0,75%ig. Äthylenbromidlg. = +56° 8'. Löst man das  $\beta$ -Anthesterin in Ä. oder Äthylenbromid u. läßt das Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temp. völlig verdunsten, so erhält man Nadeln, die auf einmal zwischen 185 u. 195° schm. Auch von selbst verändert sich der F. im Laufe der Zeit; nach etwa 3 Jahren schm. das  $\beta$ -Anthesterin bei 152—157°. Das  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Anthesterin verwandeln sich also beide mit der Zeit in die gleiche beständige Form. Diese Form vom F. 150—160°, das  $\delta$ -Anthesterin, verwandelt sich beim Umkrystallisieren aus A. wieder in das  $\beta$ -Anthesterin mit dem doppelten F. u. dem [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +44° 07' (in 2,3%ig. Xylollsg.). (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1272—74. [10/5.\*])

DÜSTERBEHN.

E. de Stoecklin und E. Vulquin, *Über die Oxydation der Polyalkohole durch ein Peroxydasesystem.* (Vgl. DE STOECKLIN, C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1489; 148. 424; C. 1909. I. 499. 1387.) Eine gesättigte wss. Chinhydrone-lsg., der so viel Ferrisulfat oder -chlorid zugesetzt worden ist, daß die Fl. pro ccm 1 mg Fe enthält, verwandelt in Ggw. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> die Polyalkohole in reduzierende Zucker, und

zwar in ein Gemisch von Aldosen u. Ketosen. Die Rk. bleibt übrigens nicht bei diesem Stadium der Oxydation stehen, sondern geht, wie bei den Monoalkoholen u. Phenolen weiter, so daß es den Vf. vorerst nicht möglich war, die gebildeten Zucker als solche in reiner Form zu isolieren. Man mußte sich daher darauf beschränken, die Aldehyd- u. Ketonnatur des Reaktionsprod. nachzuweisen, was beim *Glykol*, *Glycerin*, *Mannit*, *Dulcit* u. *Sorbit* ausgeführt wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1404—6. [24/5.\*])

DÜSTERBEHN.

P. Walden und M. Centnerszwer, *Kinetik der Umsetzung von Alkylsulfaten mit anorganischen Salzen*. Alkylsulfate setzen sich mit anorganischen Halogeniden und Rhodaniden und anderen Salzen rasch um. Die Vf. studieren die Ordnung, nach der diese Rk. in *Methylalkohol* als Lösungsmittel verläuft. Dieses Lösungsmittel wurde gewählt, weil in ihm alle an der Rk. teilnehmenden Stoffe gut l. sind. Der Verlauf der Rk. wurde durch Titration mit Silbernitrat festgestellt, die Temp. zwischen 0 und 40° variiert. Zu den Vers. diente zunächst ausschließlich *Dimethylsulfat* und die Halogenide und Rhodanide der Alkalien, sowie einiger Schwermetalle. Innerhalb einer Versuchsreihe blieb die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung gut konstant, außer wenn Dimethylsulfat in großem Überschuß vorhanden war. Dieser Überschuß ruft eine starke Verzögerung der Umsetzung hervor. Ferner ergab sich, daß die Rk. nicht vollständig verläuft, sondern vor der B. des methylschwefelsauren Salzes Halt macht, also zu einem Gleichgewicht führt, dessen Lage von der Natur des angewendeten Salzes abhängt. Bei den Rhodaniden sinkt die Geschwindigkeit in der Reihe K, Na, NH<sub>4</sub>, Co, von den Anionen erweist sich Jod als das reaktionsfähigste. Je vollständiger die Rk. verläuft, um so größer ist auch ihre Geschwindigkeit. Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstanten liegt zwischen 3,6 und 3,7 für 10°.

Einige Vers. wurden auch in *Aceton* als Lösungsmittel angestellt, obwohl die Löslichkeit der reagierenden Stoffe in dieser Fl. nur gering ist. Der Wert der Geschwindigkeitskonstante ist in diesem Medium fast 100 mal größer als in Methylalkohol. Dieses Resultat ist sehr auffallend, da Methylalkohol die größere Dielektrizitätskonstante und daher auch das größere Dissoziationsvermögen besitzt. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 310—16. 15/5. [6/4.] Riga. Physik. Inst. des Polytechnikums.)

SACKUR.

D. E. Tsakalotos, *Theorie der organischen Basen nach der Viscosität ihrer Lösungen*. Nach der Theorie von ARRHENIUS zerfallen die Basen in wss. Lsg. in Ione, von denen (OH)<sup>-</sup> das Anion ist. Die organischen Basen passen jedoch in diese Definition nicht hinein, weil sie häufig keinen O enthalten. Nimmt man jedoch an, daß die organischen Basen sich in wss. Lsg. mit W. verbinden und mit demselben Molekularverb., sogen. *Aquobasen*, bilden, so würde im Mol. der Base eine OH-Gruppe enthalten sein, und die Dissoziation nach dem Schema: Aquobase = (Base H)<sup>+</sup> + (OH)<sup>-</sup> vor sich gehen. In der Tat ergab die Best. der Viscosität der wss. Lsgg. des *Triäthylamins*, *Pyridins*, *Piperidins* und *Nicotins* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 397; C. 1909. I. 1996) das Vorhandensein von Hydraten. Die Viscosität der wss. Triäthylaminlsg. erreicht ihr Maximum bei 48% Triäthylamin und 52% W., wo sie 15-mal größer ist, als die des reinen Triäthylamins, diejenige der wss. Piperidinlsg. bei 70% Piperidin und 30% W., wo sie 5-mal größer ist, als die des reinen Piperidins. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1324 bis 1326. [17/5.\*])

DÜSTERBEHN.

Henry A. Miers und Florence Isaac, *Über die spontane Krystallisation der Monochloressigsäure und ihrer Mischungen mit Naphthalin*. (Vgl. Journ. Chem. Soc.



London 93. 927; C. 1908. II. 251.) Eine mkr. Unters. der durch Abkühlen von geschm. *Monochloressigsäure* oder auch aus Lagg. dieser S. zu gewinnenden Krystalle zeigt, daß die S. in drei verschiedenen Modifikationen existiert. Durch plötzliches Abkühlen der geschm. S. erhält man die  $\gamma$ -Form, Rhomben vom F. 50°; diese Krystalle verwandeln sich, wenn sie berührt werden, in die in Rhomben vom F. 55° krystallisierende  $\beta$ -Modifikation und gehen gelegentlich auch sofort in die  $\alpha$ -Form über, welche Nadeln vom F. 61,5° bildet. Die Konstitutionsänderungen, welche wss. Lagg. von Monochloressigsäure beim Abkühlen erfahren, lassen sich durch Messen des Brechungsindex verfolgen. Es zeigte sich, daß mit sinkender Temp. der Brechungsindex der Lagg. bis zu einem Maximum zunahm; bei Eintritt dieses Maximums erschienen Krystalle, worauf der Index fiel, u. die Temp. anstieg. Für eine gegebene Lsg. war das Maximum des Brechungsindex höher, wenn die  $\gamma$ -Modifikation auftrat, als wenn  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Krystalle erschienen; auch traten die  $\gamma$ -Krystalle bei niedrigerer Temp. auf als die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Krystalle. Wenn die  $\beta$ -Modifikation aufsiel, so war das Maximum des Brechungsindex höher, und die Temp. niedriger, als wenn die  $\alpha$ -Krystalle auftraten. — Die drei der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Modifikation der S. entsprechenden Überlöslichkeitskurven sind voneinander getrennt durch Intervalle von 5–6°.

Die Unters. von Gemischen von Monochloressigsäure mit *Naphthalin* ergab keinerlei Anhaltspunkte für die Existenz der von CADY (Journ. of Physical Chem. 3. 127; C. 99. I. 1201) beschriebenen Mischkrystalle. Durch Einschließen von Mischungen wechselnder Konzentration in Glasrohre u. Beobachtung der Sättigungstemp. wurden vier Löslichkeitskurven erhalten, nämlich eine Kurve für die Löslichkeit von Naphthalin in fl. Monochloressigsäure und drei Kurven für die Löslichkeit der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Modifikation der S. in fl. Naphthalin. Jede dieser drei Kurven trifft die Naphthalinlöslichkeitskurve in einem eutektischen Punkt, so daß im ganzen drei eutektische Punkte existieren. Auch die vier Überlöslichkeitskurven der Mischungen wurden bestimmt; sie zeigen die höchsten Temp. an, bei denen Naphthalin u. die  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Form der Monochloressigsäure sich spontan in einer fl. Mischung bilden. Die Überlöslichkeitskurve für Naphthalin scheidet die drei Monochloressigsäurekurven in drei hyperektischen Punkten; diese geben die höchsten Temp. an, bei denen Naphthalin und jede Modifikation der Monochloressigsäure spontan zusammen krystallisieren können. — Die Verss. lehren, daß in Mischungen einer polymorphen mit einer nicht polymorphen Substanz jede Modifikation der ersteren eine bestimmte, eigene Temp. der spontanen Krystallisation besitzt. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 82. 184–87. 6/5. [18/2\*].) HENLE.

M. H. FAUCON, *Über das Erstarren der Gemische von Wasser und normaler Buttersäure*. Die Schmelzbarkeitskurve der Gemische von W. und n.-Buttersäure, sowie die mkr. Unters. der beim Abkühlen derselben entstehenden Ausscheidungen deuten nicht auf die Existenz eines Hydrates der Buttersäure hin. Oberhalb  $-3,8^\circ$  sind W. und n.-Buttersäure in allen Verhältnissen klar mischbar; unterhalb dieser Temp. und bei einer Säurekonzentration von 25–60% sind die überschmolzenen Gemische nicht mehr homogen. Nur solche Lagg., welche mehr als 60% S. enthalten, bilden ein eutektisches Gemisch  $C_4H_8O_2 \cdot 0,7H_2O$  vom F.  $-13,4^\circ$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1189–92. [3/5\*].) DÜSTERBEHN.

Gabriel Bertrand und F. Duchacek, *Einwirkung des bulgarischen Fermentes auf verschiedene Zuckerarten*. (Vgl. BERTRAND u. WEISWELLER, LIEBIGS Ann. 351. 486; C. 1907. I. 1277.) Vf. studierten die Einw. des bulgarischen *Yoghourtfermentes* auf Arabinose, Xylose, Glucose, Mannose, Galaktose, Lävulose, Sorbose, Lactose, Maltose, Saccharose und Mannit, wobei eine Abkochung von getrockneten Malz-

keimen mit 1% Pepton und 3% CaCO<sub>3</sub> als Nährfl. verwendet wurde. Hierbei erwiesen sich Arabinose, Xylose, Sorbose, Maltose, Saccharose und Mannit als nicht vergärbbar, während die übrigen Zucker gleichmäßig neben großen Mengen von d- und l-Milchsäure etwas Ameisensäure, Essigsäure und Bernsteinsäure lieferten. Während jedoch in der Milch etwas mehr d- als l-Milchsäure entsteht, bilden sich in der künstlichen Nährfl. stets gleiche Mengen der beiden optischen Isomeren. Von zuckerspaltenden Enzymen scheidet das bulgarische Ferment nur Lactase in endocellulärer Form, aber keine Sucrase u. keine Maltase ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1338—40. [17/5.\*])

DÜSTERBEHN.

William Frank Holman, *Die piezoelektrische Erregung von Rohrzucker (Saccharose)*. Zur piezoelektrischen Charakterisierung eines hemimorphen, monoklinen Krystals, wie Rohrzucker, sind 8 Konstanten notwendig. Der Vf. bestimmt diese Konstanten nach der elektrometrischen Methode und diskutiert dann das piezoelektrische Verhalten des Rohrzuckers. (Ann. der Physik [4] 29. 160—78. 22/4. [22/2.] Physik. Inst. der Univ. Göttingen.)

SACKUR.

F. Gudzent, *Physikalisch-chemische und chemische Untersuchungen über das Verhalten der Harnsäure in Lösungen*. Durch Verss. mit reiner Harnsäure wird festgestellt, daß sich diese bei 37° in reinem W. im Verhältnis 1 : 15 505 löst. In 1 l der gesättigten Lsg. sind 0,0649 g S. enthalten oder in 2609 l 1 Mol. = 168,2 g S. Vf. findet weiter folgende Konstanten der Harnsäure bei 37°:

Spezifische Leitfähigkeit ohne Abzug   mit Abzug des Lösungswassers		Molekulare Leitfähigkeit ohne Abzug   mit Abzug des Lösungswassers	
0,000 016	0,000 013	41,74	33,92

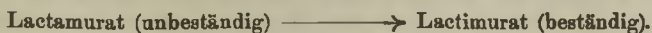
Dissoziationsgrad ohne Abzug   mit Abzug des Lösungswassers		Dissoziationskonstante ohne Abzug   mit Abzug des Lösungswassers	
0,092 = 9,1%	0,075 = 7,5%	0,000 003 58	0,000 002 33

Die Lösungswärme beträgt pro Mol. —8954 cal. Den physikalisch-chemischen Verlauf der Zers., bezw. Umwandlung der Harnsäure ermittelt Vf. aus der Zunahme der Löslichkeit n. Leitfähigkeit in wss. Lsg. Die Zers. setzt unter den vom Vf. gewählten Bedingungen nach 20—22 Stdn. ein, um dann in den nächsten 10 Tagen mit nahezu gleichbleibender Geschwindigkeit fortzuschreiten. Nach Ablauf dieser Zeit hat die Löslichkeit etwa um das 11-fache, die Leitfähigkeit um das 55-fache zugenommen. Die Zers. hat einen logarithmischen Zeitverlauf, woraus folgt, daß sich ein Gleichgewichtszustand einstellt und die Zers. ein Ende nimmt. Vgl. auch das folgende Ref. (Ztschr. f. physiol. Ch. 60. 25—37. 10/5. [26/3.] I. Mediz. Univ.-Klinik Berlin [Charité].)

LÖB.

F. Gudzent, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über das Verhalten der harnsauren Salze in Lösungen*. Das Ergebnis der Unterss., deren Einzelheiten sich der auszugsweisen Wiedergabe entziehen, ist das folgende: 1. Die Harnsäure bildet zwei Reihen primärer Salze, welche sich nur durch ihre Löslichkeit unterscheiden. Die erste Reihe (*a*-Salze) geht vom Moment ihrer Entstehung in wss. Lsg. über in die zweite Reihe (*b*-Salze), so daß die Salze der *a*-Reihe nicht rein gewonnen werden

können. Die wahrscheinlichste Ursache dieser Umänderung ist eine intramolekulare Umlagerung, entsprechend den zwei tautomeren Formen der Harnsäure, wonach die  $\alpha$ -Salze der Lactamform, die  $\beta$ -Salze der Lactimform entsprechen:



2. Das  $\alpha$ -Salz, das zuerst gebildete Isomere, hat eine Löslichkeit, bezw. spezifische Leitfähigkeit, die bei 18° um 33,4%, bei 37° um 33,9% größer ist, als die des durch Umlagerung entstehenden beständigen  $\beta$ -Salzes.

3. Die Umlagerung ist eine nahezu vollständige. Ihre Geschwindigkeit ist in homogenen Systemen eine sehr verlangsamte und abhängig von der M. des Bodenkörpers und des Lösungsmittels.

4. Die Konstanten der Urate sind an den  $\beta$ -Salzen bestimmt u. für die  $\alpha$ -Salze berechnet. Ebenso wurden sie für Mischprodukte der beiden Isomeren, wie sie bei der Darst. gewöhnlich erhalten werden, ermittelt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 60. 38 bis 68. 10/5. [26/3.] I. Mediz. Univ.-Klinik Berlin [Charité].) LÖB.

E. E. Blaise und A. Koehler, *Über die Ringschließung der Ketosäuren.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 852; C. 1909. I. 1752.) Die  $\varepsilon$ -Ketosäureester bilden unter dem Einfluß von trockenem Na-Äthylat einen 5-, aber keinen 7-Ring,

also *Acidylcyclopentanone*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ . Die Alkylierung dieser Verb. gelingt nur dann leicht, wenn die Alkyljodide auf die trocknen Na-Verb. der Acidylcyclopentanone zur Einw. kommen. Diese *Alkylacidylcyclopentanone* öffnen unter dem Einfluß von Alkalien sehr leicht den Ring u. bilden in  $\beta$ -Stellung *alkylierte  $\varepsilon$ -Ketosäuren*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHR} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . — *Äthanoyl-1-cyclopentanon-2*, aus Heptanon-6-säureäthylester-1 u. Na-Äthylat in Ggw. von absol. Ä., Fl., Kp.<sub>9</sub> 75°, wird durch  $\text{FeCl}_3$  violett gefärbt. *Äthyl-1-acetyl-1-cyclopentanon-2*, Kp.<sub>15</sub> 97—99°, wird durch  $\text{FeCl}_3$  nicht gefärbt. Durch Einw. von Alkalien auf die letztere Verb. entsteht Äthylheptanonsäure, durch Einw. von Na-Äthylat *Äthyl-5-heptanon-6-säureäthylester-1*, Kp.<sub>14</sub> 134—136°. — *Propanoylcyclopentanon-2*, aus Octanon-6-säureäthylester-1 und Na-Äthylat, Kp.<sub>18</sub> 90°.

Die  $\zeta$ -Ketosäureester kondensieren sich unter der Einw. von Na-Äthylat in analoger Weise zu *Acidylcyclohexanon*. — *Propanoyl-1-cyclohexanon-2*,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ , aus Nonanon-7-säureäthylester-1 und Na-Äthylat, farblose Fl. von acetophenonähnlichem Geruch, Kp.<sub>21</sub> 122—123°. Der Ring dieser Acidylcyclohexanone öffnet sich außerordentlich leicht, so daß bei der Alkylierung stets ein Gemisch des ursprünglichen Ketosäureesters mit dem Alkylacidylcyclohexanon erhalten wird, welches kaum zu trennen ist. — Die  $\eta$ -Ketosäureester sind zu einem Ringschluß nicht mehr fähig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1401—4. [24/5.\*]) DÜSTERBEHN.

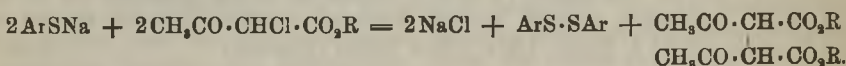
J. E. Purvis, *Die Absorptionsspektren von Mesitylen und Trichlormesitylen.* Die Umwandlung von Mesitylen in Trichlormesitylen ist mit einer Verschiebung des Absorptionsspektrums zum Rot hin und mit einer beträchtlichen Erhöhung der Persistenz des Absorptionstreifens verbunden; sie gleicht also dem Eintritt von Chlor in den Pyridinkern (vgl. Journ. Chem. Soc. London 95. 294; C. 1909. I. 1576). (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 89—90. 21/5. [8/2.\*] St. Johns College.) FRANZ.

Hans Th. Bucherer, *Nochmals das p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid.* (Vergl. BUCHERER, WOLFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 881; C. 1909. I. 1400.) Vf. hat, entgegen der Annahme von SCHWALBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1425; C. 1909. I. 1701), aus seinen Unters. nicht den Schluß gezogen, daß zur Bereitung einer



HNO<sub>3</sub>-freien Diazolsg. die direkte Diazotierung des p-Nitroanilins den Vorzug verdiene; ferner hat er nicht behauptet, daß die Diazolsg. aus Nitrosaminpaste bei der Titration ungenauere Resultate liefere, als die durch direkte Diazotierung erhaltene Diazolsg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1852—53. 22/5. [30/4.] Biebrich a. Rh.)  
HÖHN.

**H. Finger und O. Hemmeter**, *Einwirkung von aromatischen Mercaptiden auf α-Chloracetessigester*. Fügt man zu in A. gelöstem Phenylmercaptannatrium die einem Äquivalent entsprechende Menge α-Chloracetessigester, so scheidet sich NaCl ab und die überstehende Fl. färbt sich gelbrot. Durch Eingießen des letzteren in W. erfolgt Abscheidung von Phenyldisulfid. Ähnlich bildet sich aus p-Tolylmercaptannatrium und α-Chloracetessigester p-Tolylsulfid. Daneben entsteht in beiden Fällen Diacetbernsteinsäureester. Die Rk. erfolgt nach:



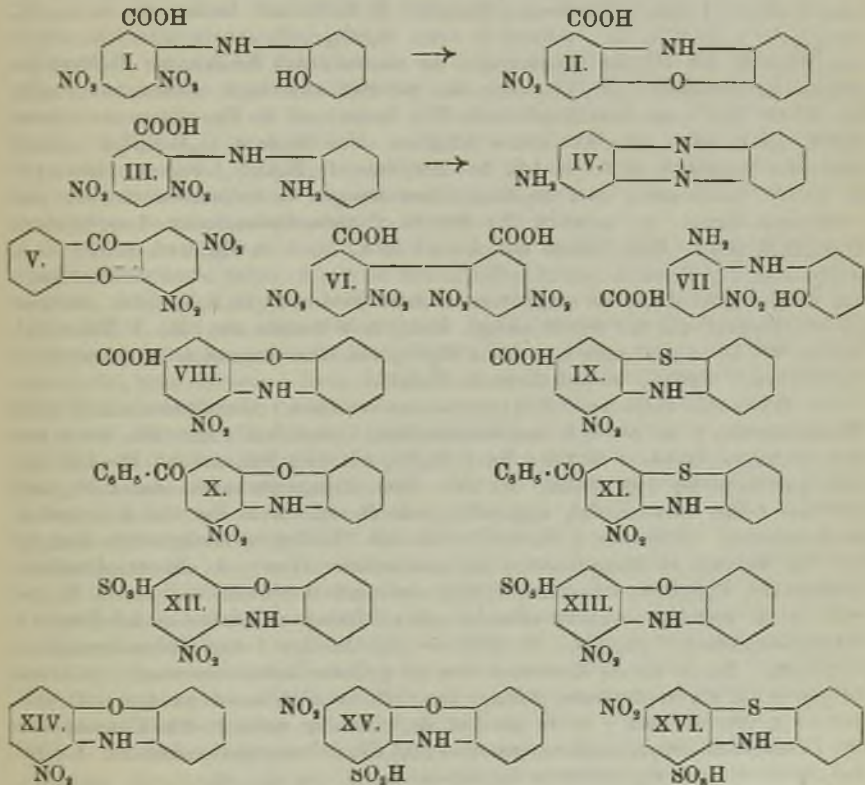
Das vom Disulfid getrennte Öl gibt beim Einleiten von NH<sub>3</sub> einen harzigen Nd., vermutlich aus Dimethylpyrroldicarbonsäureester bestehend. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 449—51. 26/4. Inst. f. organ. Chemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.)  
BLOCH.

**Motooki Matsui**, *Oxydation von Hydrochinon durch katalytische Wirkung der Kohle*. Die Fähigkeit der Tierkohle, als Sauerstoffüberträger dienen zu können, ist bekannt. Vf. untersucht jetzt diese in bezug auf die Oxydation des Hydrochinons. Er findet, daß diese Oxydation (B. von Chinkhydron) in feuchtem Zustand oder in wss., alkoh. oder äth. Lsg. bei gewöhnlicher Temp., jedoch nur bei Luftzutritt, vor sich geht. Höhere Temp. beschleunigt die Oxydation. In wss. und alkoh. Lsg. findet die Oxydation ungefähr in gleichem Maße, in äth. Lsg. dagegen sehr viel langsamer statt. (Mem. Coll. Eng. Kyoto 1. 386—90. Mai 1909. [Juni 1908.])  
POSNER.

**Fritz Ullmann**, *Studium über aromatische Verbindungen mit labilem Halogen*. (Unter Mitwirkung von Gadiant Engi, Nicolas Wosnessensky, Emil Kuhn und Erich Herre.) Es ist bekannt, daß Pikrylchlorid beim Behandeln mit Ammoniak in Pikramid übergeht, und daß diese Reaktionsfähigkeit des aromatisch gebundenen Chlors nicht nur durch drei Nitrogruppen, sondern auch schon durch ein oder zwei Nitrogruppen, wenn auch in geringerem Maße, veranlaßt wird. Die Vf. haben nun diejenigen Verbb. untersucht, die sich vom Pikrylchlorid in der Weise ableiten, daß je eine Nitrogruppe durch Carboxyl, Benzoyl oder Sulfoxyl ersetzt ist, und haben in allen diesen Verbb. eine sehr große Beweglichkeit des Chlors gefunden. Auch die von TURPIN (Journ. Chem. Soc. London 59. 72) aufgefundene Umwandlung von Trinitrooxydiphenylamin in Dinitrophenoxazin kann mit den substituierten Dinitrooxydiphenylaminen in glatter Weise ausgeführt werden. So liefert 2,4-Dinitro-6'-oxydiphenylamin-6-carbonsäure (I.) glatt 2-Nitrophenoxazin-4-carbonsäure (II.). Wesentlich für die B. von Phenoxazinen ist die Ggw. eines Substituenten in 6-Stellung. So liefert 2,4-Dinitro-6'-oxydiphenylamin kein Phenoxazin, während 2,6-Dinitro-6'-oxydiphenylamin normal reagiert. Die in der 4-Stellung noch vorhandenen Substituenten spielen also keine Rolle. In gleicher Weise lassen sich die Thiodiphenylamine aufbauen, während die Herstellung von Azinen nur bei der 2,4-Dinitro-6'-aminodiphenylamin-6-carbonsäure (III.) gelang, die durch Reduktion in 4-Aminophenazin (IV.) überging.

Experimenteller Teil. Über die 2-Chlor-3,5-dinitrobenzoesäure. (Gemeinsam mit Gadiant Engi.) 2-Chlor-3,5-dinitrobenzoesäure, C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl. Aus 15,6 g o-Chlorbenzoesäure in 180 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 10 g KNO<sub>3</sub> bei 40°, dann

mit 40 g  $\text{KNO}_3$  bei 100—130°. F. 198,5°. Die Lsg. dieser S. in Sodalsg. liefert in der Kälte mit Methylaminlg. *3,5-Dinitro-2-methylaminobenzoessäure*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_3$ . Orangegelbe Nadeln aus W. F. 233°; ll. in h. W., A., Eg., wl. in Bzl. Analog entsteht *3,5-Dinitro-2-dimethylaminobenzoessäure*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_3$ . Orangegelbe Nadeln. F. 185°; swl. in k. W. und Bzl. Mit 3 Mol. Anilin in A. liefert die Dinitrochlorbenzoessäure die schon bekannte *2,4-Dinitrodiphenylamin-6-carbonsäure* zunächst als Anilinsalz. Das Salz  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_4$  bildet rote Nadeln, die sich leicht in eine gelbe Modifikation verwandeln. F. 192°; unl. in k., ll. in h. W. und A. und Eg. Löst man die Dinitrodiphenylamin-carbonsäure in verd.  $\text{NH}_3$  und leitet die berechnete Menge  $\text{H}_2\text{S}$  ein, so entsteht *4-Nitro-2-aminodiphenylamin-6-carbonsäure*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$ . Rotbraune Nadeln aus W. F. 221°; swl. in k. W., ll. in h. A., Eg. und W., wl. in Bzl. und Ä. Liefert mit Natriumnitrit in essigsaurer Lsg. *4-Nitrophenazimino-6-carbonsäure*,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_4$ . F. 273°; ll. in A., Ä., Eg., unl. in W. Behandelt man Dinitrodiphenylamin-carbonsäure (1 g) mit 10%ig. Schwefelammonium (15 cem) und sättigt mit  $\text{H}_2\text{S}$ , so entsteht *2,4-Diaminodiphenylamin-6-carbonsäure*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_4$ . Gelbbraune Krystalle. F. 237—238° unter Zers.; wl. in h. W., ll. in A. und Eg., swl. in Bzl. und Ä.



Erwärmt man 1 g Dinitrochlorbenzoessäure in Methylalkohol mit einer Lsg. von 0,2 g Natrium in Methylalkohol 6—8 Stdn. zum Sieden, so entsteht *3,5-Dinitromethylsalicylsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_7\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{OCH}_3)(\text{NO}_2)_2$ .<sup>3,5</sup> Weiße Nadeln aus W. F. 165°; wl. in k. W., ll. in A., Ä., Eg. und h. Bzl. Analog entsteht mit

absoluten Äthylalkohol *3,5-Dinitroäthylsalicylsäure*,  $C_9H_7O_7N_3$ . F. 133°. — *3,5-Dinitrophenylsalicylsäure*,  $C_{12}H_9O_7N_3$ , entsteht, wenn man 1 g Chlordinitrobenzoesäure allmählich bei 140° in eine Lsg. von 0,2 g Natrium in 9,8 g Phenol einträgt und dann bis 165° erhitzt. Farblose Krystalle aus W. F. 150°; ll. in A., Ä., Eg., wl. in k. W. Führt man 1 g Dinitrophenylsalicylsäure in 15 g thiophenfreiem Bzl. durch Erhitzen mit 0,8 g  $PCl_5$  in das Chlorid über, fügt nach dem Erkalten 1,5 g  $AlCl_3$  hinzu und erwärmt 20–30 Min., so entsteht *2,4-Dinitroazanthon*,  $C_{18}H_9O_6N_2$  (V.). Gelbliche Nadeln aus A. oder Eg. F. 206°; swl. in Ä., wl. in A., ll. in h. Eg. und Bzl. Versetzt man 5 g Chlordinitrobenzoesäuremethylester bei 150–160° mit 5 g Naturkupfer C und extrahiert die Schmelze mit Xylol, so erhält man *3,5,6,8-Tetranitrobiphenyl-1,10-dicarbonensäuremethylester (Tetranitrodiphensäuremethylester)*,  $C_{16}H_{10}O_{12}N_4$ . Fast farblose Nadeln aus Methylalkohol. F. 176°; ll. in Ä. u. Eg., wl. in h. Bzl., swl. in h. W. Erhitzt man den Ester mit 20 Tln.  $H_2SO_4$  und 5 Tln. W. 10 Min, so entsteht die *Tetranitrodiphensäure*,  $C_{14}H_6O_{12}N_4$  (VI.). Farblose Nadeln aus W. F. ca. 284° unter Zers.; ll. in h. W., A., Ä., swl. in Bzl.

*2,4-Dinitro-6'-oxydiphenylamin-6-carbonsäure*,  $C_{18}H_9O_7N_3$  (I.). Aus 2,46 g Chlordinitrobenzoesäure, 1,09 g o-Aminophenol 2,7 g kryst. Natriumacetat und 15 g W. beim Kochen (1 Stde.). Rotbraune Nadeln. F. 213°; unl. in k., wl. in h. W., orangegelb l. in A. u. Eg., weinrot in konz.  $H_2SO_4$ , rotbraun in Alkalien. Kocht man diese S. mit 5%iger Natronlauge, so entsteht das Na-Salz der *2-Nitrophenoxazin-4-carbonsäure*,  $C_{13}H_9O_6N_2$  (II.), das mit HCl zers. wird. Orangerote Nadeln aus A. F. 295° unter Zers., swl. in h. W., ll. in h. A. u. Eg. Braun l. in konz.  $H_2SO_4$ , rot in verd., blau in starken Alkalien. Das Na-Salz,  $C_{18}H_7O_6N_3Na$ , bildet braunrote Nadeln; l. in W. und h. A.  $NH_4$ -Salz,  $C_{18}H_{11}O_6N_3$ , hellrote Nadeln; ll. in k. W. Kondensiert man äquimolekulare Mengen Chlordinitrobenzoesäure und o-Phenylendiamin, so entsteht *2,4-Dinitro-6'-aminodiphenylamin-6-carbonsäure*,  $C_{18}H_{11}O_6N_4$  (III.). Rote Nadeln aus A.; wl. in k. A., ll. in Eg., swl. in Bzl. u. Ä. Kocht man 2 g dieser S. mit 10 g  $SnCl_2$  und 20 ccm A. unter allmählichem Zusatz von 20 ccm konz. HCl, so erhält man *4'-Aminophenazin*,  $C_{12}H_9N_3$  (IV.), zunächst als Chlorhydrat, das mit NaOH zerlegt wird. Rote Nadeln aus Bzl. F. 290–291°; swl. in W., ll. in A.; braun l. in konz.  $H_2SO_4$ , bei Wasserzusatz grün, dann rot. — Chlorhydrat. Violette, metallglänzende Nadeln.

2. Über die 4-Chlor-3,5-dinitrobenzoesäure. (Gemeinsam mit Nicolas Wosnessensky.) *4-Chlor-3,5-dinitrobenzoesäure*,  $C_7H_3O_6N_2Cl$ , entsteht, wenn man 10 g p-Chlorbenzoesäure in 200 g konz.  $H_2SO_4$  mit 33 g Salpeter bei 70–100° versetzt und dann bis 140° erhitzt. F. 159°. Der *Methylester* schm. bei 105° (nicht 175° wie früher versehentlich angegeben wurde); sl. in k. Eg. und Bzl. und sd. Methylalkohol. *Äthylester*,  $C_9H_7O_6N_2Cl$ . F. 83°. Liefert in methylalkoh. Lsg. mit 0,3 Tln. Natrium in Methylalkohol bei gewöhnlicher Temp. *3,5-Dinitro-4-methoxybenzoesäure*,  $C_8H_7O_7N_2$ . Farblose Nadeln aus verd. A. F. 181°; ll. in h. W. und Bzl., k. A. und Eg. Analog entsteht mit absolutem Äthylalkohol *3,5-Dinitro-4-äthoxybenzoesäure*,  $C_9H_9O_7N_2$ . F. 192°. — *3,5-Dinitro-4-methylaminobenzoensäure*,  $C_8H_7O_6N_2$ . Durch kurzes Erwärmen von 1,5 g Chlordinitrobenzoesäure mit 10 ccm 50%ig. A. u. 3 g Methylamin (33%ig. Lg.). Gelbe Nadeln aus verd. A. F. 218°; wl. in h. W. und Bzl.; ll. in A. und Eg. Analog entsteht mit Dimethylamin *3,5-Dinitro-4-dimethylaminobenzoensäure*,  $C_9H_9O_6N_2$ . Orangegelbe Nadeln. F. 246°; unl. in k. W. und Bzl., ll. in h. A., sl. in Eg.

*2,6-Dinitro-6'-oxydiphenylamin-4-carbonsäure*,  $C_{18}H_9O_7N_3$  (VII.). Aus 12,3 g Chlordinitrobenzoesäure, 5,5 g o-Aminophenol, 13,6 g kryst. Natriumacetat beim Kochen. Rote, metallglänzende Nadeln aus A. F. 216°. Orangerot l. in h. A. u. Eg., unl. in W. u. Bzl. Liefert beim Erwärmen mit 5%ig. Natronlauge ( $\frac{1}{2}$  Stde.) *4-Nitrophenoxazin-2-carbonsäure*,  $C_{18}H_9O_6N_2$  (VIII.). Violette Nadeln; wl. in Eg. u.



A. mit roter Farbe. Blau l. in verd. Natronlauge, granatrof in konz.  $H_2SO_4$ . — *2,6-Dinitro-6'-thiooxydiphenylamin-4-carbonsäure*. Durch Kondensation von Dinitrochlorbenzoesäure und o-Aminothiophenol. Gelbe Nadeln. F. 254°. Liefert beim Erwärmen mit verd. Natronlauge *4-Nitrothiodiphenylamin-2-carbonsäure*,  $C_{13}H_8O_4N_2S$  (IX). Dunkelviolette Nadeln. F. gegen 316°; unl. in W. und Bzl., swl. in A., ll. in h. Eg.  $H_2SO_4$  löst gelbbraun, Sodalsg. rot, Natronlauge violett. — Na-Salz. Violette Krystalle. — *4-Chlor-3,5-dinitrobenzophenon*,  $C_{13}H_7O_2N_2Cl$ . 5 g Chlor-dinitrobenzoesäure werden erst mit 35 g thiophenfreiem Bzl. u. 4,5 g  $PCl_5$  u. dann mit 5 g  $AlCl_3$  erhitzt. Gelbe Rhomben aus Eg. F. 118°; unl. in W., swl. in A., ll. in h. Bzl. u. Eg. — *4-Oxy-3,5-dinitrobenzophenon*,  $C_{13}H_8O_3N_2$ . Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit A. u. etwas Natronlauge. Fast farblose Nadeln. F. 136°; wl. in sd. W., ll. in Bzl., A. und Eg., l. in verd. Alkalien mit gelber Farbe. — *3,5-Dinitro-4-aminobenzophenon*,  $C_{13}H_8O_2N_2$ . Aus Chlordinitrobenzophenon beim Kochen mit wss. Ammoniak. Hellgelbe Nadeln aus A. F. 148°; unl. in W., ll. in A., Bzl. u. Eg. — *4-Benzoyl-2,6-dinitrodiphenylamin*,  $C_{19}H_{13}O_2N_2$ . Aus 1 g Chlordinitrobenzophenon und 1 g Anilin in A. beim Kochen. Orange gelbe Nadeln. F. 211°; swl. in h. A., l. in Bzl. und Eg. — *4-Benzoyl-2,6-dinitro-6'-oxydiphenylamin*,  $C_{19}H_{13}O_3N_2$ . Aus 3 g Chlordinitrobenzophenon in A. mit 2,1 g o-Aminophenol. Ziegelrote Krystalle. F. 220° unter Zers.; unl. in W., swl. in A. u. Bzl., ll. in h. Eg. Liefert mit verd. Natronlauge beim Erwärmen *2-Benzoyl-4-nitrophenoxazin*,  $C_{19}H_{13}O_4N_2$  (X). Rote Blättchen aus Eg. F. 216°; unl. in W., ll. in A., Bzl. und Eg. — *4-Benzoyl-2,6-dinitro-1-anilino-2'-thiophenol*,  $C_{19}H_{13}O_2N_2S$ . Aus 2 g Chlordinitrobenzophenon und 1 g salzsaurem o-Aminothiophenol in sd. A. Gelbe Krystalle. F. gegen 200° unter Zers.; unl. in W., swl. in A., ll. in Eg. u. Bzl. Liefert beim Kochen mit A. u. Natronlauge *2-Benzoyl-4-nitrothiodiphenylamin*,  $C_{19}H_{13}O_2N_2S$  (XI). Rotviolette Nadeln. F. gegen 200° unter Zers.; wl. in h. A., ll. in Eg. und Bzl. mit weinroter, in konz.  $H_2SO_4$  mit blauer Farbe.

3. Über die 4-Chlor-3,5-dinitrobenzolsulfosäure. (Gemeinsam mit Emil Kuhn.) *4-Chlor-3,5-dinitrobenzolsulfosäure*,  $C_6H_3O_7N_2SCl$  (DRP. 116 759; C. 1901. I. 70). Aus 50 g o-chlornitrobenzolsulfosaurem Kalium in 200 g rauchender  $H_2SO_4$  (23%  $SO_3$ ) mit einem Gemisch von je 35 ccm rauchender  $H_2SO_4$  u. rauchender  $HNO_3$  (D. 1,5) zuerst bei gewöhnlicher Temp. (einige Stdn.) und dann bei 90° (10 Stdn.) beim Rühren. Beim Ausgießen auf Eis scheidet sich das K-Salz aus. Die freie S. wird über das Chlorid gewonnen. Sehr hygroskopische, kristallinische M.; sl. in A., unl. in Bzl. —  $C_6H_3O_7N_2SClK$ . Weiße Schuppen. F. gegen 293°; ll. in h. W. 10 Tle. W. lösen bei 20° 4,25 Tle.; wl. in A., unl. in Ä., l. in Alkali unter Austausch des Chlors gegen Hydroxyl. Die Sulfogruppe ist sehr fest gebunden. — *4-Chlor-3,5-dinitrobenzolsulfosäurechlorid*,  $C_6H_3O_7N_2SCl_2$ . Aus dem K-Salz der S. mit  $PCl_5$  u.  $POCl_3$  beim Erhitzen. Fast farblose Prismen aus Lg. F. 89°; ll. in Bzl. u. Ä., swl. in Lg. Beim Behandeln mit  $NH_3$  liefert das Kaliumsalz das Salz der *2,6-Dinitranilin-4-sulfosäure*,  $C_6H_4O_7N_2SK$ . Gelbe Blättchen. Verpufft beim Erhitzen schwach; sl. in W., wl. in A. Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure (66 g  $H_2SO_4$  + 3 g W.) *2,6-Dinitranilin*,  $C_6H_5O_4N_2$ . Letzteres bildet gelbe Nadeln. F. 138°; wl. in k. A., zll. in h. Bzl., unl. in W. und Lg. Beim Erhitzen mit Pottaschelsg. oder Kalilauge liefert das chlordinitrobenzolsulfosaure Kalium das Salz der *2,6-Dinitrophenol-4-sulfosäure*,  $C_6H_3O_8N_2SK$ . Gelbe Krystalle; ll. in W., wl. in A. Beim Erhitzen mit W. u. Anilin liefert das chlordinitrobenzolsulfosaure Kalium das Anilinsalz der *2,6-Dinitrodiphenylamin-4-sulfosäure*,  $C_{18}H_{10}O_7N_2S$ . Orange gelbe Nadeln. F. 252° unter Zers.; wl. in h. W. und k. A., unl. in Ä. und Bzl. Färbt sich mit starker Lauge violett und löst sich beim Erwärmen orange-gelb. — *2,6-Dinitrodiphenylamin-4-sulfosäureanilid*,  $C_{18}H_{11}O_6N_2S$ . Aus 1 g Chlordinitrobenzolsulfosäurechlorid in 15 ccm Bzl. beim Kochen mit 1,8 g Anilin. Rote

Nadeln aus verd. A. F. 200°; ll. in Bzl., wl. in h. A. u. Ä. Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge *2,6-Dinitrophenol-4-sulfosäureanilid*,  $C_{12}H_9O_7N_2S$ . Bronze-glänzende, gelbe Blättchen aus sehr verd. A. F. 177°; ll. in A., Bzl., Ä., wl. in h. W. — *4-Nitrophenoxazin-2-sulfosäure* (XII.) entsteht analog der 2-Nitrophenoxazin-4-sulfosäure. Das K-Salz,  $C_{12}K_7O_6N_2SK$ , bildet braunrote, bronzeglänzende Nadeln; l. in W. mit violetter, in viel A. mit kirschroter, in  $H_2SO_4$  mit roter, in Natronlauge mit kornblumenblauer Farbe. — Anilinsalz,  $C_{12}H_{15}O_6N_2S$ . Rote, metallglänzende Nadeln. F. gegen 285° unter Zers.; ll. in W. und A. — *4-Nitrothiodiphenylamin-2-sulfosäure* (XIII.). Das Kaliumsalz,  $C_{12}H_9O_6N_2S_2K$ , bildet sich aus salzsaurem o-Aminophenol, chlordinitrobenzolsulfosaurem Kalium und Natriumacetat beim Kochen in wss. Lsg. Kupferrote Krystalle; ll. in h. W., A. und Eg.  $H_2SO_4$  löst es rot, Alkali blau.

*2,6-Dinitrochlorbenzol* liefert beim Kochen mit o-Aminophenol, Natriumacetat und 15 ccm A. *2,6-Dinitro-2'-oxydiphenylamin*,  $C_{12}H_9O_6N_2$ . Rotviolette Nadeln aus A. F. 191°; ll. in h. Ä., Eg. und Bzl. mit gelber Farbe. Liefert beim Kochen mit 1%ig. Natronlauge *4-Nitrophenoxazin*,  $C_{12}H_9O_6N_2$  (XIV.). Violette Nadeln aus A. F. 166°; ll. in Ä., Bzl., Eg.

4. Über die 2-Chlor-3,5-dinitrobenzolsulfosäure. (Gemeinsam mit Erich Herre.) *2-Chlor-3,5-dinitrobenzolsulfosäure*. Das K-Salz,  $C_6H_3O_7N_2SClK$ , entsteht aus 27,5 g 2,5-chlornitrobenzolsulfosaurem Kalium (oder dem technischen Na-Salz) im 69 ccm rauchender Schwefelsäure (23%  $SO_3$ ) und einem Gemisch von je 19,2 ccm  $HNO_3$  (D. 1,5) und rauchender Schwefelsäure bei 20° und schließlich bei 90—94°. Dann wird auf Eis gegossen und mit gesättigter KCl-Lsg. versetzt. Das K-Salz bildet weiße Blättchen oder Nadeln; wl. in k. W. Schmeckt intensiv bitter; swl. in A. Liefert beim Erwärmen mit  $NH_3$  das K-Salz der *2,4-Dinitroanilin-6-sulfosäure*,  $C_6H_4O_7N_2SK$ . Gelbe Nadeln oder Prismen aus W. Verpufft beim Erhitzen schwach; wl. in A. Liefert beim Erwärmen mit verd. Lauge und Ansäuern das K-Salz der *2,4-Dinitrophenol-6-sulfosäure*,  $C_6H_3O_8N_2SK$ . Gelbliche Nadeln aus W.; ll. in W., wl. in A. Verpufft beim Erhitzen. —  $C_6H_3O_8N_2SK_2$ . Intensiv gelbe Nadeln aus W.; l. in W. mit orangegelber Farbe. —  $C_6H_3O_8N_2S_2Ba + H_2O$ . Gelber, krystallinischer Nd. aus viel h. W. 100 Tle. W. von 21° lösen 0,036 Tle. Kocht man die wss. Lsg. von dinitrochlorbenzolsulfosaurem Kalium mit Anilin, so entsteht das Anilinsalz der *2,4-Dinitrodiphenylamin-6 sulfosäure*,  $C_{12}H_{13}O_7N_2S$ . Orangegelbe Nadeln; swl. in k. W. und Ä., l. in A. — *2-Nitrophenoxazin-4-sulfosäure* (XV.). Das Na-Salz,  $C_{12}H_7O_6N_2SNa$ , entsteht aus 3 g dinitrochlorbenzolsulfosaurem Natrium 1,17 g o-Aminophenol und 1 g Natriumacetat in h., wss. Lsg. Rotbraune, bronzeglänzende Nadeln aus W.; ll. in h. W., wl. in A. Veilchenblau l. in Natronlauge oder Ammoniak, beim Verdünnen orange. Liefert beim Kochen mit 60 Tln. W., 0,1 Tl. Salmiak u. 1,2 Tle. Zinkstaub *2-Aminophenoxazin-4-sulfosäure*,  $C_{12}H_{11}O_4N_2S$ . Fast farblose Nadeln aus 50%ig. Essigsäure; unl. in den meisten Lösungsmitteln. Oxydiert sich an der Luft. — *2-Nitrothiodiphenylamin-4-sulfosäure* (XVI.). Das Na-Salz,  $C_{12}H_7O_6N_2S_2Na$ , entsteht aus 1,5 g Na-Salz der Dinitrochlorbenzolsulfosäure in 40 ccm W. mit 3 g Natriumacetat und 0,8 g o-Aminothiophenolchlorhydrat in üblicher Weise beim Kochen und schließlichem Zusatz von 0,6 g NaOH. Braunviolette Nadeln aus W.; l. in h. A. und W., l. in starken SS. mit braungelber, in starken Laugen mit blauer Farbe. (LEBIGS Ann. 366. 79—118. 15/5. [26/2.] Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) POSNER.

H. Finger und E. Wilner, *Über Benzolazosalicylsäure mit paraständigem Carboxyl*. Salicylsäureazofarbstoffe mit zur Azogruppe p-ständigem Carboxyl können aus der Aminosalicylsäure,  $C_6H_3(COOH)(OH)(NH_2)^4$ , gewonnen werden. Die einfachste *Benzolazosalicylsäure*,  $C_6H_3 \cdot N = N \cdot C_6H_3(OH)^3(COOH)^4$ , konnte — wenn auch



nicht in ganz reinem Zustande — folgendermaßen dargestellt werden. Diazotiert man Benzolazo-o-anisidin u. gießt die Lsg. in Kaliumkupfercyanürslg., so entsteht bei 60—70° *4-Cyan-3-methoxy-1-azobenzol*,  $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_3(OCH_3)_2(CN)^4$ . Wird durch Dest. im Vakuum oder im  $CO_2$ -Strom gereinigt. Rote Nadeln. Verreibt man dasselbe mit 7 Thn.  $AlCl_3$  und kocht mit Tetrachlorkohlenstoff, so erhält man *4-Cyan-3-oxy-1-azobenzol*,  $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_3(OH)_2(CN)^4$ . Rotgelbe Nadelchen aus Natriumacetatlg. Ist sehr schwer verseifbar. Bei langem Kochen mit alkoh. KOH entsteht die oben erwähnte Benzoazosalicylsäure. Tiefrote Krystalle aus A. Färbt chromgebeizte Wolle altgoldfarben. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 451—53. 26/4. Darmstadt. Organ.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)  
POSNER.

J. Bougault, *Über die Benzoylacrylsäure. Kondensation der Glyoxylsäure mit einigen Ketonen.* Die B. von *Diphenacylessigsäure* aus Benzoylacrylsäure unter dem Einfluß von verd., k. Alkalilauge (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 476; C. 1908. II. 1178) hatte Vf. damit erklärt, daß sich hierbei 1 Thl. der Benzoylacrylsäure in Acetophenon u. Glyoxylsäure spalte, u. das gebildete Acetophenon sich darauf mit der nicht zers. Benzoylacrylsäure verbinde. Nach Ansicht von BÉHAL läßt sich diese Rk. aber einfacher dadurch erklären, daß man einen vollständigen Zerfall der Benzoylacrylsäure in Acetophenon u. Glyoxylsäure u. eine darauffolgende Kondensation von 2 Mol. Acetophenon mit 1 Mol. Glyoxylsäure annimmt. Die Richtigkeit der letzteren Auffassung wird indirekt durch das Verhalten der  $\gamma$ -Phenyl- $\gamma$ -keto- $\alpha$ -oxybuttersäure,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot COOH$ , bewiesen. Diese S. zerfällt bei der Einw. von verd., k. Kalilauge ebenfalls in Acetophenon und Glyoxylsäure und bildet Diphenacylessigsäure in gleicher Menge und unter den gleichen Bedingungen wie Benzoylacrylsäure. Ein direkter Beweis für die Richtigkeit der BÉHALschen Auffassung ist die Leichtigkeit, mit der die Glyoxylsäure sich in alkal. Fl. mit Acetophenon zu Diphenacylessigsäure, mit p-Methoxyacetophenon zu *Dianisacylessigsäure*,  $(CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2)_2CH \cdot COOH$ , F. 112°, und mit Methylendioxyacetophenon zu *Dipiperacylessigsäure*,  $(CH_2O_2 : C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2CH \cdot COOH$ , F. 112, kondensiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1270—72. [10/5.\*].) DÜSTERB.

I. Kondakow, *Über Terpinene.* Vf. meint, daß auf Grund der bisherigen Unters. und namentlich auch der seinigen die Konstitution des *Terpinens* baldigst aufgeklärt werden wird; er hält dafür, daß von den zahlreichen möglichen Konstitutionsformeln allein diejenige eines  $\Delta^{1,4}$ -p-Menthadiens übrig bleiben und sich als richtig erweisen wird. Eine Stütze für diese Ansicht sieht er in dem hauptsächlichsten Darstellungsverf. dieses KW-stoffes aus den Mono-, sowie besonders den cis- und trans-Dihaloidhydraten des Terpinens, erhalten aus Verb. der Thujylreihe, sowie in dessen hauptsächlichsten physikalischen und chemischen Eigenschaften. Kp., D. und Mol.-Refraktion, sowie das chemische Verhalten — B. flüssiger oder fester Haloidanhydride, kristallisierter oder nichtkristallisierter Nitrosite — der bisher gewonnenen KW-stoffe beweist, daß das sogenannte Terpinen nicht einheitlich, sondern ein Gemisch von Isomeren ist, zu deren B. bei Abspaltung von Halogenwasserstoff oder  $NH_3$ , bei der Hydratation und Dehydratation, bei Einw. von SS. sowie hoher Temperatur reichlich Gelegenheit geboten ist. Der Konstitution nach verschiedene KW-stoffe werden auch erhalten je nach Verwendung der verschiedenen geometrisch-isomeren Dihaloidanhydride; von diesen dürfte die cis-Modifikation ein Terpinen mit ziemlich bedeutendem Refraktionsvermögen liefern, das wahrscheinlich ein  $\Delta^{1,3}$ -p-Menthadien sein wird. Einen KW-stoff von voraussichtlich dieser Konstitution hat Vf. durch Abspaltung zweier Mol. HCl aus dem Dichlorid des sekundär-sekundären Diolalkohols mittels alkoh. KOH dargestellt; Kp. 178—181°, D.<sup>20</sup> 0,846. Er ist inaktiv und liefert keine festen (trans-)Dihaloidanhydride.

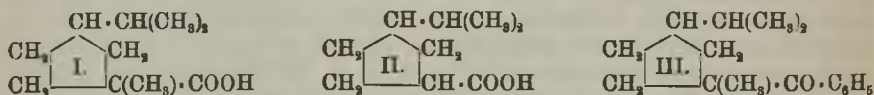


Vf. ist es nach vielen vergeblichen Verss. gelungen, das *Dimethylthymohydrochinon* nach dem Verf. von SABATIER u. SENDEBERG zu reduzieren, und er ist nun daran, aus dem erhaltenen Reduktionsprodukt den entsprechenden KW-stoff darzustellen, um diesen mit den bekannten Terpinen zu vergleichen. Gleichzeitig hat er auch das *Arnika(wurzel)öl* untersucht und darin neben den bereits bekannten Verb. einen ungesättigten KW-stoff vom Kp. 176—180°, einen festen Körper vom F. 69° und eine schwefelhaltige Verb. nachgewiesen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 497—505. 18/6. [31/1.] Dorpat. Lab. d. pharm. Inst.) HELLE.

**Géza Austerweil**, *Über eine neue Methode zur Isomerisierung in der Terpenreihe*. Vf. weist darauf hin, daß sich in der Terpenreihe eine Reihe von Rkk., wie Oxydation, Hydratation, Isomerisierung, in der lebenden Pflanze unter starkem osmotischen Druck vollzieht, während man bei den Verss., diese Rkk. in vitro auszuführen, diesen Faktor bisher nicht berücksichtigt hat. Erhitzt man z. B. *Pinen* nach BOUCHARDAT u. LAFONT (C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 755; C. 98. I. 893) mit einer organischen S. im Rohr, so erhält man eine Ausbeute an Bornylestern, bezw. an Borneol, welche 18% nicht übersteigt, während beim Erhitzen auf sehr hohe Temp. Verharzung eintritt. Dagegen steigt die Ausbeute an Borneol ganz beträchtlich, wenn man einerseits die Temp., bei welcher die Verharzung beginnt, nicht überschreitet, andererseits aber vor dem Erhitzen das Gemisch von *Pinen* u. S. durch ein indifferentes Gas unter einen solchen Druck setzt, wie er unter gewöhnlichen Bedingungen beim Erhitzen des Gemisches nicht erreicht werden würde. Man erhitzt z. B. 1 Mol. *Pinen* mit 2 Mol. einer hochschmelzenden, organischen S. einige Stunden im Rohr unter einem Druck von mehreren Atomen CO<sub>2</sub> auf etwa 200°. Zur Erzielung guter Ausbeuten ist es notwendig, daß die Ausgangsmaterialien absolut trocken sind; auch empfiehlt es sich, der Säure eine geringe Menge ihres Anhydrids zuzusetzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1197—99. 3/5.\*)

DÜSTERBEHN.

**L. Bouveault und Levallois**, *Synthesen von Derivaten des racemischen Fenchons*. Aus einer früheren Arbeit der Vf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 180; C. 1908. I. 1181) u. einer solchen von BOUVEAULT u. BLANC (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 233; C. 1908. I. 1271) geht hervor, daß sich das Fenchon vom Camphenylen und ebenso die *Dihydrofencholensäure* (*1-Isopropyl-3-methylcyclopentan-3-carbonsäure*) (I.) von der *Dihydrocamphocensäure* (*1-Isopropylcyclopentan-3-carbonsäure*) (II.) nur durch den Ersatz eines H-Atoms gegen eine Methylgruppe unterscheidet. Demnach müßte man von der *Dihydrocamphocensäure* durch Ersatz des zur COOH-Gruppe in  $\alpha$ -Stellung befindlichen H-Atoms gegen CH<sub>3</sub> nach dem Verfahren von HALLER und BAUER (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 70; C. 1909. I. 647) zur *Dihydrofencholensäure* gelangen.



Man verwandelt die *Dihydrocamphocensäure* zunächst in ihr *Chlorid*, farblose Fl., Kp.<sub>16</sub> 98°, und kondensiert dieses mit Bzl. in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> zum *3-Benzoyl-1-isopropylcyclopentan*, blaß ambrifarbenes Öl von schwachem Geruch, Kp.<sub>11</sub> 166°; *Oxim*, F. 128°, zwl. in A. Durch Methylierung dieses Ketons mittels Na-Amid u. Jodmethyl gelangt man zum *3-Benzoyl-3-methyl-1-isopropylcyclopentan* (III.), Kp.<sub>15</sub> 172°; *Oxim*, weiße Nadeln, F. 96,5°. Durch Erhitzen dieses methylierten Ketoas mit Na-Amid in Ggw. von Toluol wird dasselbe in Bzl. und *1-Isopropyl-3-methylcyclopentan-3-carbonsäureamid*, F. 109°, gespalten. Da ein Gemisch aus gleichen

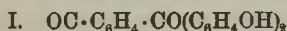
Teilen des d- u. l-Dihydrofencholenamids bei 116° schm., dürfte das synthetische Amid vom F. 109° ein schwer zu trennendes Gemisch des racemischen Amids vom F. 116° mit einem Isomeren vorstellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1399 bis 1401. [24/5.\*])  
DÜSTERBEHN.

W. B. Orndorff und John A. Black, *Phenoltetrachlorphthalein und einige Derivate desselben*. Nach der zuerst von BERNTHSEN (Chem.-Ztg. **16**. 1956) ausgesprochenen Anschauung werden die *Phthaleine* jetzt allgemein als tautomere Substanzen angesehen, welche zwei Klassen von Derivaten geben, und zwar farblose Verb. von lactoidem (I.) u. gefärbte von chinoidem Typus (II.). GRAEBE (LIEBIGS Ann. **238**. 318) hat mitgeteilt, daß Tetrachlorphthalsäureanhydrid sich mit Phenolen in genau der gleichen Weise verbindet, wie Phthalsäureanhydrid, macht aber über die Darst. von *Phenoltetrachlorphthalein* und dessen Derivaten keine näheren Angaben. Vf. haben die Unters. dieser Verb. und ihrer Derivate aufgenommen, um 1. die besten Bedingungen zu ihrer Darst. zu ermitteln, und 2. um festzustellen, welchen Einfluß die Einführung negativer Gruppen in das Mol. des Phenolphthaleins ausübt. Es wurde angenommen, daß der säurebildende Einfluß der Halogene die Isolierung der gefärbten chinoiden Formen beim Phenoltetrachlorphthalein oder doch bei dem Tetrabrom- oder Tetrajodderivat desselben ermöglichen würde. Ferner wurde angenommen, daß, entsprechend der VICTOR MEYERSchen Regel, die Einführung von 4 Chloratomen in den Phthalsäurerest die B. des Lactonringes, d. h. die B. eines inneren Esters verhindern würde; denn im Phenoltetrachlorphthalein sind beide Orthostellungen zur Carboxylgruppe besetzt. Die Unters. führten zu den folgenden Ergebnissen:

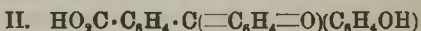
Alle dargestellten Verb. (Phenoltetrachlorphthalein, Tetrabromphenoltetrachlorphthalein, deren Diacetat und Dimethylester) sind farblos u. haben deshalb wahrscheinlich die Lactonstruktur (III.). Phenoltetrachlorphthalein ist, wie Phenolphthalein selbst, eine schwache S., deren rote Alkalisalze durch CO<sub>2</sub> der Luft zers. werden. Tetrabromphenoltetrachlorphthalein ist eine etwas stärkere S., deren Diammonium- und Disilbersalz dargestellt und analysiert werden konnten. Das Diammoniumsalz ist unbeständig und gibt an der Luft bei gewöhnlicher Temp. allmählich alles NH<sub>3</sub> ab. Beide Salze sind dunkelblau gefärbt und leiten sich deshalb von der chinoiden Form des Tetrabromphenoltetrachlorphthaleins ab (IV.). Die Umwandlung der farblosen lactoiden Form in die gefärbte chinoide Form und umgekehrt geht beim Diammoniumsalz sowohl im festen Zustande, als auch in Lsg. vor sich. Der säurebildende Einfluß der 4Cl-Atome im Phenoltetrachlorphthalein oder der 4Cl- und 4Br-Atome im Tetrabromphenoltetrachlorphthalein ist nicht groß genug, um diese Verbindungen zu so starken Säuren zu machen, daß sie als Indicatoren zur direkten Titration von Carbonaten verwendet werden könnten. Nur in der gleichen Weise, wie Phenolphthalein selbst, können sie als Indicatoren benutzt werden, doch ist Phenoltetrachlorphthalein dem Phenol bei der Titration von organischen Säuren oder von alkoh. Lsgg. vorzuziehen, weil Phenoltetrachlorphthalein in alkal. Lsg. durch A. bedeutend langsamer entfärbt wird, als Phenolphthalein. Weder Phenoltetrachlorphthalein, noch Tetrabromphenoltetrachlorphthalein gibt nach der katalytischen HCl- oder nach der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Methode Ester, was mit dem VICTOR MEYERSchen Gesetz im Einklang steht. Phenoltetrachlorphthalein u. Tetrabromphenoltetrachlorphthalein geben, im Gegensatz zum Phenolphthalein, mit SnCl<sub>4</sub> oder AlCl<sub>3</sub> keine Doppelsalze, auch mit HCl vereinigen sie sich nicht.

Experimentelles. *Phenoltetrachlorphthalein*, C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> (III.). B. Reine Tetrachlorphthalsäure wird durch 120-stündiges Erhitzen auf 100° in das Anhydrid übergeführt. 100 g des so dargestellten Anhydrids, 100 g rauchende,

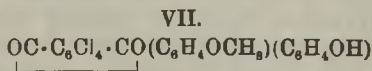
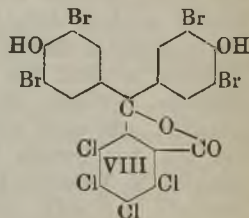
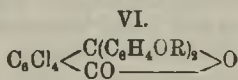
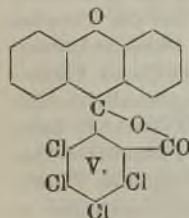
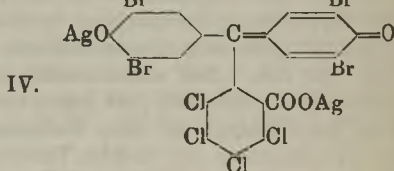
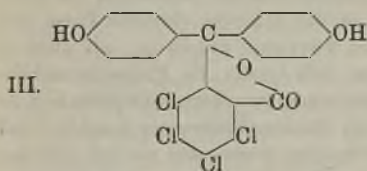
15% freies  $\text{SO}_2$  enthaltende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 200 g Phenol erhitzt man in einem mit Thermometer und kleinem, als Luftkühler wirkenden Glasrohr versehenen 500 ccm-Rundkolben ca. 12 Stdn. lang auf  $140\text{--}150^\circ$ , bis die dunkelbraune Fl. fest geworden ist. Nach dem Abkühlen zertrümmert man das Glasgefäß, überträgt das Prod. in einen 2 l-Kolben und dest. mit Wasserdampf, bis im Dest. durch Bromwasser kein Phenol mehr nachweisbar ist. Den Rückstand kocht man wiederholt mit W. aus, löst das Phthalein durch Erhitzen mit verd.  $\text{NaOH}$ , filtriert von dem als Nebenprod. entstandenen Tetrachlorfluoran ab und fällt das Phthalein aus dem Filtrate durch überschüssige  $\text{HCl}$ . Der Nd. wird mit W. ausgekocht und auf dem Buchnertrichter durch erschöpfendes Auswaschen mit h. W. von Chloriden und etwa noch vorhandenem, unverändertem Anhydrid befreit. Von 100 g Anhydrid wurden durchschnittlich 65 g in Phenoltetrachlorphthalein und 10 g in Tetrachlorfluoran übergeführt, während der Rest entweder unverändert blieb oder in Sulfonsäure des Tetrachlorfluorans umgewandelt wurde. Alle Eigenschaften des Phenoltetrachlorphthaleins sind denen des Phenolphthaleins sehr ähnlich. Es bildet wahrscheinlich monokline (A. C. GILL), fast rechtwinklige, farblose Platten (aus Methylalkohol). Die großen Flächen sind das Klinopinakoid, die anderen Verbindungsflächen die Basis und ein Prisma von ca.  $54^\circ$ .  $\alpha \beta$  ca.  $93^\circ$ , Auslöschungswinkel  $21\text{--}22^\circ$ ,  $a : b = 0,51 : 1$ . Die Doppelbrechung ist ziemlich stark. Schmilzt beim Erhitzen auf  $300^\circ$  nicht, ll. in A., Aceton, Ä., Eg., wl. in  $\text{Chlf}$ , Bzl.,  $\text{CS}_2$ ; swl. in h. W. In konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst es sich in der Kälte mit gelbroter Farbe. Aus dieser Lsg. wird es durch W. unverändert ausgefällt, doch ist die Lsg. nach 12-stdg. Stehen oder nach dem Erhitzen auf  $120^\circ$  durch W. nicht mehr fällbar. Phenoltetrachlorphthalein gibt, wie Phenolphthalein, keine gut charakterisierten Salze. Konz. Lsgg. in kaust. Alkalien oder Alkalicarbonaten sind rot, in dünner Schicht purpurn gefärbt. Sehr verd. alkal. Lsgg. haben einen bläulichen Ton, durch den sie sich von Lsgg. des Phenolphthaleins unterscheiden. Verd. alkal. Lsgg. werden durch viel überschüssiges Alkali entfärbt. Physiologisch wirkt Phenoltetrachlorphthalein, wie Phenolphthalein, als mildes Purgativ. — *Tetrachlorfluoran*,  $\text{C}_{30}\text{H}_8\text{O}_8\text{Cl}_4$  (V.), gedrungene, farblose,



Phenolphthalein, farblos



Phenolphthalein, gefärbt (in den Salzen)



wahrscheinlich triklone (GILL) Prismen (aus Bzl.), die optisch zweiachsig und sehr stark doppelbrechend sind. Der Auslöschungswinkel erreicht als Maximum ca.  $35^\circ$ . Schm. auch beim Erhitzen auf  $300^\circ$  nicht, l. in A., Bzl., Eg. Von sd., wss. Lsgg.



kaust. Alkalien wird es nicht angegriffen, löst sich aber in konz. alkoh. KOH, wahrscheinlich unter B. eines Salzes einer Carbinolcarbonsäure. In konz.  $H_2SO_4$  u. in rauchender  $HNO_3$  löst es sich mit gelbgrüner Fluorescenz. Aus diesen Lsgg. wird es durch W. unverändert ausgefällt. Verss., ein gefärbtes Hydrochlorid des Tetrachlorfluorans darzustellen, verliefen, ebenso wie Verss. zur Darst. gefärbter Esterchloride, negativ. — *Phenoltetrachlorphthaleindiacetat*,  $C_{30}H_{20}O_4Cl_4(C_2H_5O)_2$ , entsteht nahezu quantitativ, wenn man 10 g des Phthaleins, 10 g frisch geschmolzenes Natriumacetat und 50 g Essigsäureanhydrid 1 Stde. lang auf dem Sandbade am Rückflußkühler kocht. Der Kolben muß, damit das Material nicht verkohlt, ständig geschüttelt werden. Die h. Fl. gießt man in  $1\frac{1}{2}$  l Eiswasser und wäscht das zuerst als Öl sich ausscheidende Prod. nach dem Erstarren auf einem Buchnertrichter erschöpfend mit W. aus. Gut ausgebildete, monokline (GILL) Krystalle (aus absol. A.),  $\alpha \beta$  ca.  $84^\circ$ . Die Doppelbrechung ist sehr stark, die Auslöschung parallel. Ist dem Diacetat des Phenolphthaleins sehr ähnlich, F.  $205-206^\circ$ , l. in Bzl., A., Eg. Durch wss. Lsgg. kaust. Alkalien wird es in der Kälte langsam, durch alkoh. Lsgg. leicht verseift. Durch konz.  $H_2SO_4$  wird es sofort verseift. Da es farblos ist, muß es die Struktur VI. ( $R = OCH_3$ ) besitzen. — *Phenoltetrachlorphthaleindimethyläther*,  $C_{28}H_{14}O_4Cl_4$  (VI.,  $R = CH_3$ ). B. Eine Lsg. von 9,1 g Phenoltetrachlorphthalein in absol. Methylalkohol kocht man nach Zusatz einer absol. methylalkoh. Lsg. von ca. 1 g Na und von überschüssigem  $CH_3J$  120 Stdn. lang am Rückflußkühler. In dem Maße, wie die Rotfärbung der Lsg. verschwindet, fügt man weitere Mengen Natrium-methylatlag. und  $CH_3J$  hinzu, bis ein neuer Zusatz keine oder nur eine schwache Rosafärbung hervorruft. Methylalkohol und überschüssiges  $CH_3J$  werden dann auf dem Wasserbade abdest., der Rückstand zuerst mit W., dann wiederholt mit verd. NaOH ausgekocht und aus A. umkrystallisiert. Farblose, trikline (GILL) flache Nadeln oder Prismen, F.  $152-153^\circ$ , unl. in wss. Alkalilsgg., l. in konz., alkoh. KOH ohne Färbung. Konz.  $H_2SO_4$  löst mit roter, in dünner Schicht purpurner Färbung. Durch W. wird es unverändert ausgefällt.

Bei Verss. in entsprechender Weise den Diäthyläther darzustellen, wurde eine aus 75%igem A. in farblosen Krystallen krystallisierende Verb. (F.  $145^\circ$ ) erhalten, welche nur ca. die Hälfte der für den Tetrachloräther erforderlichen Menge Cl enthielt, also kein Derivat des Tetrachlorphthaleins sein konnte. Dieses Resultat ist um so überraschender, als der Diäthyläther des Tetrabromphenoltetrachlorphthaleins ohne Schwierigkeit erhalten werden konnte. — *Phenoltetrachlorphthaleinmonomethyläther*,  $C_{27}H_{22}O_4Cl_4$ , entsteht, wenn man eine Lsg. von 9,1 g Phenoltetrachlorphthalein in absol. Methylalkohol mit einer Lsg. von 0,92 g Na in absol. Methylalkohol und überschüssigem  $CH_3J$  3 Stdn. lang am Rückflußkühler kocht und das Prod. in der beim Dimethyläther beschriebenen Weise weiter behandelt. Farblose Krystalle (aus verd. Aceton), schm. bei  $300^\circ$  nicht, sl. in Bzl., Chlf., Aceton, A., Eg., l. in Alkalien mit roter, von der des Phenolphthaleins etwas verschiedener Farbe, konz.  $H_2SO_4$  löst den Äther mit derselben Farbe wie das Phthalein selbst. Aus der Lsg. wird er durch W. unverändert ausgefällt. Da der Monomethyläther farblos ist und ein farbloses Acetat gibt, muß er die Struktur VII. besitzen. Der gefärbte Dimethyläther,  $CH_3OOC \cdot C_6Cl_4 \cdot C(C_2H_5O)(C_2H_5OCH_3)$ , wird neben dem farblosen Monomethyl- und Dimethyläther gebildet, ist intensiv gelb gefärbt, in A. und Bzl. bedeutend leichter l. als der farblose Dimethyläther und scheidet sich aus seinen Lsgg. als Öl aus. Beim Erhitzen mit alkoh. KOH wird er unter B. des K-Salzes des Monomethyläthers verseift.

*Tetrabromphenoltetrachlorphthalein*,  $C_{30}H_8O_4Cl_4Br_4$  (VIII., falls die Br-Atome sich in derselben Stellung befinden wie beim Tetrabromphenolphthalein, entsteht aus Phenoltetrachlorphthalein bei Einw. von Br in Eg. entsprechend der von v. BAEYER für die Darst. von Tetrabromphenolphthalein gegebenen Vorschrift.

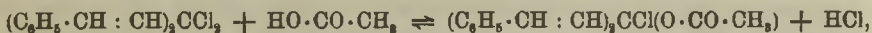
Ziemlich dicke, schwach bräunliche, trikline (GILL), stark doppeltbrechende Krystalle (aus Bzl.), schm. bei 300° nicht, l. in A., Bzl., l. in kaustischen Alkalien, Alkalicarbonaten, NH<sub>3</sub> und in Barytwasser mit blauer Farbe. Die Lsgg. in kaustischem Alkali werden bei Zusatz großer Mengen der Alkalien sofort entfärbt. Die wss. Lsg. des Dinatriumsalzes gibt bei Zusatz von CuSO<sub>4</sub>, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub> blaue Ndd. Wl. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit gelblichroter Farbe, die Lsg. wird durch W. gefällt. Gibt in gleicher Weise wie Phenoltetrachlorphthalein *Tetrabromphenoltetrachlorphthaleindiäacetat*, C<sub>30</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, farblose, monokline (GILL) Krystalle (aus absol. A.), mit sehr starker, positiver Doppelbrechung,  $\beta = \text{ca. } 88^\circ$ . F. 190—191°. Ist in A., Bzl., Eg. leichter l. als das Phthalein selbst. Leitet man durch Natronkalk getrocknetes NH<sub>3</sub> über in einem Platinschiffchen befindliches Tetrabromphenoltetrachlorphthalein, so wird letzteres blau und geht in das Diammoniumsalz, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·C<sub>30</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>, über. Dieses gibt an der Luft NH<sub>3</sub> ab und wird wieder weiß. Zur Darst. des Disilbersalzes, C<sub>30</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub> (IV.), wurden 7,72 g des Phthaleins in absol. A. mit einer absol. alkoh. Lsg. von 0,46 g Na versetzt, die Lsg. zur Trockne verdampft, das blaue Dinatriumsalz in W. gel. und mit AgNO<sub>3</sub> gefällt. Blaue, amorphe M. — Der farblose *Tetrabromphenoltetrachlorphthaleindimethyläther*, C<sub>22</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>, in entsprechender Weise dargestellt wie Phenoltetrachlorphthaleindimethyläther (Ausbeute 93% der Theorie), bildet farblose, wolkige, sehr stark doppeltbrechende, wahrscheinlich trikline (GILL) Nadeln (aus Bzl.), F. 265—266°, l. in Ä., Bzl., Eg., wl. in A., unl. in wss. Alkalien. Wird durch alkoh. KOH nicht verseift. — *Tetrabromphenoltetrachlorphthaleinsäthyläther*, C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>, meist wolkige, farblose, wahrscheinlich orthorhombische (GILL) Nadeln (aus Bzl.), F. 201—202°. Erhitzt man eine Suspension von Tetrabromphenoltetrachlorphthaleindisilbersalz in trockenem Bzl. mit trockenem CH<sub>3</sub>J (vgl. die Methode zur Darst. von gefärbtem Tetrabromphthaleindiäthyläther: R. MEYER, MARX, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1437; C. 1907. I. 1414), so tritt allmählich eine Rk. ein, und das Bzl. wird tiefgelb gefärbt. Dampf man aber die Bzl.-Lsg. nach 10-stdg. Erhitzen zur Krystallisation ein, so erhält man nur farblosen Dimethyläther. Wie beim Phenolphthalein und Tetrabromphenolphthalein (R. MEYER, l. c.) entsteht demnach zuerst der gefärbte Dimethyläther, der dann in den farblosen Dimethyläther umgewandelt wird. (Amer. Chem. Journ. **41**. 349—93. Mai. [Febr.] CORNELL Univ. Chem. Lab.)

ALEXANDER.

F. Straus und A. Ackermann, *Über das Ketochlorid und Chlorcarbinol des p,p-Dichlorbenzalacetophenons. (III. Mitteilung über Dibenzalacetone und Triphenylmethan.)* (Vgl. STRAUS, CASPARI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2689; C. 1907. II. 330.) Zum Vergleich mit den Ketochloriden vom Typus C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH:CH·CH·CCl<sub>2</sub>·CH:CH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> einerseits, u. dem Benzophenonchlorid andererseits wurde eine analoge Verb. des Benzalacetophenons untersucht. — Das *p,p*-Dichlorbenzalacetophenon, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>·CH:CH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl gibt ein Ketochlorid C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>·CH:CH·CCl<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl, das im Gegensatz zu seiner Muttersubstanz u. in Übereinstimmung mit der entsprechenden Verb. des Dibenzalacetons kein Brom addiert. Die Umsetzungen, bei denen die Gruppe CCl<sub>2</sub>< beteiligt ist, führt zu Verb. vom Typus C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>·CH:CH·CCl(OR)·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl. Diese Rkk. z. B. mit W. oder Eg. verlaufen auch zeitlich analog denjenigen des Dibenzalacetondichlorids. — Die Beobachtungen über die Einw. von Eg. nötigten zu einer Nachprüfung der Angaben von STRAUS u. ECKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2995; C. 1906. II. 1427) über diese Rk. bei dem Ketochlorid des Dibenzalacetons. Das dort gegebene Schema der Rk., wonach momentan ein Halogenatom gegen den Acetylrest ausgetauscht werden soll, entspricht nicht den Tatsachen, vielmehr muß nach dem zeitlichen Verlauf der Rk. angenommen werden,



daß sich allgemein bei der Einw. von Eg. auf Ketochloride, meist sehr rasch ein Gleichgewicht einstellt:



das je nach der Temp. u. dem speziellen Fall verschieden ist.

Nach der Ag-Methode von STRAUS u. CASPARI gibt das Ketochlorid das Chlorcarbinol,  $C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot CCl(OH) \cdot C_6H_4Cl$ , das sich durch seine verhältnismäßig große Beständigkeit von den analogen Verb. unterscheidet. Gegenüber Acetylchlorid u. HCl in indifferenten Lösungsmitteln ist dieser Unterschied nicht zu beobachten, dagegen gelingt es nicht, durch Methylalkohol allein das Carbinol in den Methyläther überzuführen, erst in Ggw. einer Spur HCl setzt die Rk. ein. Die B. dimolekularer Anhydride findet bei gewöhnlicher Temp. nicht statt. Beim Erhitzen über den F. gibt das Chlorcarbinol neben anderen Prodd. das Dichlorbenzalacetophenon. Nach ausführlichen Verss. der Vff. ist die Entstehung des Ketons aus dem Chlorcarbinol nicht durch die Abspaltung von HCl, sondern durch den Austritt von W. u. primäre B. von anhydritartigen Körpern zu erklären, die bei höherer Temp. in das Keton u. sein Dichlorid zerfallen. — Ketochlorid, Carbinol u. Methyläther geben mit konz.  $H_2SO_4$  eine gelbrote Lsg. mit blauerem Dichroismus. Die Farbe beruht auf der B. eines identischen Sulfats,  $C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot CCl(O \cdot SO_3H) \cdot C_6H_4Cl$ , das in der Lsg. in seine Ionen gespalten ist. Die Identität der Lsgg. wurden für das Carbinol u. das Ketochlorid durch Prüfung des Absorptionsspektrums nachgewiesen. — In fl.  $SO_2$  lösen sich das Ketochlorid u. Carbinol farblos auf; dieses zunächst überraschende Ergebnis bedeutet keinen prinzipiellen Unterschied, ist vielmehr dadurch zu erklären, daß die Spaltung in die Ionen  $C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot CCl \cdot C_6H_4Cl$  u. Cl bzw. OH zu gering ist, um die verd. Lsgg. für das Auge sichtbar zu färben. — Die Fähigkeit zur Komplexbildung mit Metallsalzen ist bei dem Ketochlorid des Dichlorbenzalacetophenons gegenüber dem des Dibenzalacetons verringert.  $HgCl_2$  reagiert überhaupt nicht, u. die Verb. mit  $SnCl_4$  ist in Lösungsmitteln weitgehend dissoziiert.

Das *p,p*-Dichlorbenzalacetophenon wird aus *p*-Chloracetophenon durch *p*-Chlorbenzaldehyd in einer 0,5% NaOH enthaltenden wss.-alkoh. Lsg. erhalten; gelbe Blättchen aus Essigester, F. 156—157°; wl. in h. A., l. in Bzl. u. Eg., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit intensiv gelber Farbe und starker, grüner Fluorescenz. — *Dibromid*,  $C_6H_4Cl \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$ , aus dem Keton durch Br in Chlf. Nadeln aus  $CS_2$ , F. 160—161°. *Phenylhydrazon*,  $C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4Cl$ . Kristalle aus Essigester, F. 149°; die Lsg. zeigt blaue Fluorescenz. Beim Kochen einer Bzl.-Lsg. des Ketons mit  $PCl_5$  wird das *p*-Chlorphenyl-*p*-chlorcinnamyl-dichlormethan (*Dichlorid des p,p*-Dichlorbenzalacetophenons) erhalten; Prismen aus niedrigst sd. PAe., F. 54—55°; ll. außer in PAe.; gegen Hydroxylionen beständiger als die Ketochloride der Dibenzalacetone. Das Dichlorid gibt mit  $SnCl_4$  in Chlf. einen tiefvioletten Nd., der auf Zugabe von Chlf. allmählich fast farblos in Lsg. geht. — Löst man das Dichlorid in Methylalkohol u. fällt mit W., so erhält man den hellgelben, öligen *Methyläther des Chlorcarbinols*,  $C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot CCl(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_4Cl$ , der auch nach der für die Darst. des Methyläthers des Di-*p*-chlorcinnamylchlorcarbinols gegebenen Vorschrift in alkal. Lsg. entsteht. Der Äther löst sich in konz.  $H_2SO_4$  ohne Abspaltung von HCl mit der für das Ketochlorid charakteristischen Farbe u. gibt beim Erwärmen seiner Eg.-Lsg. mit einen Tropfen konz.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade das Dichlorbenzalacetophenon.

Die Einw. von Eg. auf die Ketochloride des *p,p*-Dichlorbenzalacetophenons u. des Dibenzalacetons wurde durch Best. der jeweils vorhandenen freien HCl zeitlich verfolgt. Die Resultate sind in Tabellen mitgeteilt, auf die hier verwiesen werden muß. Über die Schlußfolgerungen, die sich aus diesen Unterss. ergeben,



ist oben berichtet worden. — Das nach dem früher beschriebenen Ag-Verf. aus dem Ketochlorid des Dichlorbenzalacetophenons dargestellte *p,p*-Dichlorphenylcinnamethylchlorcarbinol,  $C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot CCl(OH) \cdot C_6H_4Cl$ , krystallisiert aus  $CS_2 + PAe.$  in Nadeln vom F. 67—68° u. regeneriert in Bzl.-Lsg. mit HCl oder Acetylchlorid das Ketochlorid. Während Methylalkohol allein weder in der Kälte, noch beim Kochen auf das Carbinol einwirkt, entsteht beim Stehen seiner methylalkoh. Lsg. mit methylalk. HCl der oben beschriebene Methyläther und beim Kochen mit diesem Reagens das Keton. Erwärmt man das Carbinol mit Eg. auf dem Wasserbade, so findet allmähliche HCl-Abspaltung unter B. des Ketons statt. Gegen HCl abspaltende Reagenzien, wie *sd.* Pyridin,  $AgNO_3$  in A. oder Bzl., Na-Acetat in A. u. methylalkoh. KOH erwies sich das Carbinol als beständig. — In einer Reihe von Verss. wurde das Verhalten des Carbinols beim Erhitzen untersucht. Bei kurz andauerndem Erhitzen auf 75—80°, bzw. 80—100° wird das Carbinol wenig oder gar nicht verändert. Hält man die Temp. längere Zeit auf 100°, so tritt Wasserabspaltung ein, u. es resultiert ein in PAe. wl. Öl, das mit konz.  $H_2SO_4$  die Carbinolrk. gibt u. sich bei weiterem Erhitzen zwischen 120 u. 130° zers. Beim Erhitzen auf 145° zerfällt das Carbinol unter B. von HCl u. *p,p*-Dichlorbenzalacetophenon. Daß diese Ketonbildung als sekundärer, erst bei höherer Temp. verlaufender Vorgang von der primären Wasserabspaltung zu trennen ist, wurde durch Verss. im Vakuum nachgewiesen. Das Carbinol kann unter diesen Bedingungen auf 130—135° erhitzt werden, ohne daß außer der Abspaltung von W. eine erhebliche Entw. von HCl stattfindet. Erst bei 145—150° tritt dann der Zerfall des zunächst erhaltenen Reaktionsprod. in der obigen Weise ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1804—23. 22/6. [30/4.] Straßburg i. E. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

H. Finger, *Zur Kenntnis des Naphtholgelbs S.* Durch Reduktion nur einer Nitrogruppe des Naphtholgelbs können die beiden isomeren SS.  $C_{10}H_4(OH)^1(NH_2)^2(NO_2)^1(SO_3H)^7$  und  $C_{10}H_4(OH)^1(NO_2)^2(NH_2)^1(SO_3H)^7$  entstehen, die beide bekannt sind. Für die von LAUTERBACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 2028) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure erhaltene Säure konnte Vf. jetzt in Gemeinschaft mit E. Bretsch und W. Zeh die zweite der beiden angegebenen Formeln exakt beweisen. Die S. ergab eine feste *Diazoniumverb.*, aus der durch Verkochen mit A. und Kupferpulver eine noch nicht bekannte *Nitronaphtholsulfosäure* entstand. Diese muß die Konstitution  $C_{10}H_5(OH)^1(NO_2)^2(SO_3H)^7$  haben, weil die aus ihr durch Reduktion entstehende *Aminonaphtholsulfosäure* sich mit Nitrosodimethyl-m-aminophenol einen Oxazinfarbstoff liefert und sich in alkal. Lsg. an der Luft intensiv grün färbt.

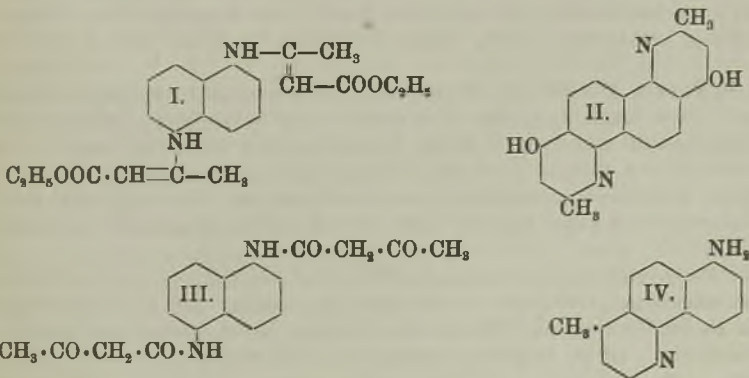
*Nitroaminonaphtholsulfosäure*,  $C_{10}H_4(OH)^1(NO_2)^2(NH_2)^1(SO_3H)^7$  (LAUTERBACH, l. c.), entsteht am besten, wenn man die gut gekühlte, salzsaure Lsg. von *Naphtholgelb S* mit der k. Lsg. der berechneten Zinnchlorürmenge unter lebhaftem Schütteln versetzt. Läßt sich über das Ammoniumsalz oder durch Umkrystallisieren aus Phenollsg. reinigen. Zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm.  $NH_4$ -Salz. Wird durch A. und Ä. gefällt. *Diazoniumverb.*  $C_{10}H_4(OH)^1(NO_2)^2N : NSO_3$ . Aus 10 g trockener

Nitroaminosäure mit 100 ccm absol. A., 15 g rauchender Salzsäure und 7 g Amylnitrit beim Kochen. Hellgelbes Pulver oder bräunliche Kryställchen, sil. in W. *2-Nitro-1-naphthol-7-sulfosäure*,  $C_{10}H_5(OH)^1(NO_2)^2(SO_3H)^7$ . Aus vorstehender Diazoniumverb. beim Erhitzen mit absol. A. und Kupferpulver. Man erhält zuerst ein Kupfersalz,  $(C_{10}H_5NO_2OHSO_3)_2Cu \cdot 5H_2O$  (grünliche Nadelchen), das durch  $H_2S$  zerlegt wird. Citronengelbe Nadelchen. *2-Amino-1-naphthol-7-sulfosäure*,  $C_{10}H_5(OH)^1(NH_2)^1(SO_3H)^2 \cdot 2H_2O$ . Aus 5 g der Nitrosäure in 50 g 16%ig. Salzsäure mit 18 g Zinnchlorür in der Hitze. Farblose Nadeln aus W. Färbt sich in alkal. Lsg. an

der Luft dunkelgrün. *Oxazinfarbstoff* aus 26 Tln. Na-Salz vorstehender S. in 100 Tln. W. beim Kochen mit 23 Tln. Nitrosodimethyl-m-aminophenolchlorhydrat und dann mit 25 Tln. Natriumacetat. Messinggelbe Kryställchen bei Zusatz von NaCl und Eg. Färbt Wolle im sauren Bade intensiv blau, Baumwolle nicht. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 441—45. 26/4. Darmstadt. Organ.-chem. Inst. der Techn. Hochschule.)  
POSNER.

**H. Finger und C. Spitz, Über Chinolinderivate des 1,5-Naphthylendiamins: Ein Fall von Hydrolyse in Eisessiglösung.** Die Vff. haben beobachtet, daß die Diacetylverb. des *Py- $\alpha,\alpha'$ -dimethyl-py- $\gamma,\gamma'$ -dioxy-1,5-naphthodichinolins* beim Umkrystallisieren aus reinem Eg. unter Hydrolyse in das Diacetat der Base übergeht.

*1,5-Naphthylendiaminodicrotonsäureester* (I.). 1,5-Naphthylendiamin wird bei Zimmertemp. in Acetessigeste gelöst u. stehen gelassen. Blättchen aus A., F. 178 bis 179°. — *Py- $\alpha,\alpha'$ -dimethyl-py- $\gamma,\gamma'$ -dioxy-1,5-naphthodichinolin* (II.). Aus vorstehendem Ester durch Erhitzen auf 220—240°. *Diacetylverb.* Aus der Base durch Kochen mit Pyridin und Essigsäureanhydrid. Krystalle aus Essigsäureanhydrid, F. 258°. Erhitzt man die Diacetylverb. mit Eg., so geht sie in das essigsäure Salz der Base über, das bei 130—170° 2 Mol. Eg. verliert und die Base hinterläßt. Das isomere *Py- $\alpha,\alpha'$ -dioxy-py- $\gamma,\gamma'$ -dimethyl-1,5-naphthodichinolin* konnte nicht erhalten werden. Aus 1,5-Naphthylendiamin mit 4 Tln. Acetessigeste bei 160° entsteht zwar *Bisacetessig-1,5-naphthylendiamid*,  $C_{18}H_{18}O_4N_2$  (III) (Krystalle aus Acetessigeste, zers. sich, ohne zu schm.), aber mit  $H_2SO_4$  (bei 80°) tritt nur halbseitiger Ringschluß ein, und bei weiterem Erhitzen (bei 160°) wird der andere Acetessigsäurerest abgespalten unter Bildung von *5-Amino-py- $\alpha$ -oxy- $\gamma$ -methyl-1-naphthochinolin* (IV.), das sich beim Eingießen in Ammoniak abscheidet. Gelbliche Krystalle aus Amylalkohol. Schm. noch nicht bei 300°. (*Diacetylverb.*, *Benzoylverb.* und *Benzalderivat*, siehe Dissertation von SPITZ, Darmstadt 1908.)



Die Muttersubstanz der vorstehenden Verb.: *1,5-Naphthodichinolin* entsteht aus 15 g Naphthylendiamin, 64 g Glycerin, 64 g konz.  $H_2SO_4$  u. 24 g Arsensäure bei 150°. Gelbliche Kryställchen aus A., F. 217—217,5°. Liefert bei der Oxydation  $\alpha,\beta$ -Pyridindicarbonsäure. Diese Base liefert Dichlorhydrat und Dinitrat. — *Py- $\alpha,\alpha'$ -naphthodichinaldin*. Aus 10 g Naphthylendiamin, 25 g Paraldehyd und 50 g konz.  $H_2SO_4$  bei 100—110°. Blättchen aus A., F. 238—240°. Pikrat,  $C_{18}H_{14}N_2\cdot C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Krystalle aus Eg. — *Py- $\alpha,\alpha'$ -diphenyl-1,5-naphthodichinolin-py- $\gamma,\gamma'$ -dicarbonensäure*. Aus 6 g Brenztraubensäure u. 7 g Benzaldehyd in sd. A. beim Zutropfen einer alk. Lsg. von 1,5-Naphthylendiamin. Hellgelbe Nadelchen aus

Pyridin. Liefert ein Silbersalz. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 445—49. 26/4. Darmstadt. Organ.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)  
POSNER.

**H. Finger und W. Breitwieser**, *Zur Kenntnis perhydrierter Chinoline*. (Vorläufige Mitteilung.) Die Vf. haben bei Gelegenheit einer anderen Unters. gefunden, daß  $\alpha$ -Cyan-p-toluchinolin bei der Reduktion mit Natrium und A. unter Entfernung der Cyangruppe zu Dekahydro-p-toluchinolin wird, während p-Toluchinolin selbst nicht in gleicher Weise in eine Dekahydroverb. verwandelt werden kann.  $\alpha$ -Cyan-o-toluchinolin zeigte dagegen die gleiche Reduzierbarkeit. Über andere Cyan-chinoline sind Verss. im Gange.

$\alpha$ -Cyan-p-toluchinolin,  $C_{11}H_8N_2$ . Aus  $\alpha$ -Amino-p-toluchinolin durch Diazotieren und Behandeln mit Kaliumkupfercyanür. Farblose Kryställchen aus Bzn., F. 104 bis 105°. — Chlorhydrat. Nd. aus Ä. Ließ sich nicht zur entsprechenden Carbon-säure verseifen. Trägt man 30 g Natrium in eine sd. Lsg. von 7 g des Cyanolu-chinolins in 230 g absol. A. ein, so entsteht Dekahydro-p-toluchinolin,  $C_{10}H_{19}N_2$ . F. 44°, Kp.<sub>756</sub> 222—225°. Chlorhydrat,  $C_{10}H_{20}N_2Cl$ . Durch Eindampfen mit Salz-säure. Krystalle aus Acetonitril. — Thioharnstoffderivat,  $C_{17}H_{24}N_2S$ . Aus Deka-hydrotoluchinolin u. Phenylsenföf. Krystalle aus A., F. 138°. Das gleiche Deka-hydrotoluchinolin entsteht auch durch Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 454—56. 26/4. Darmstadt. Organ.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)  
POSNER.

**J. E. Purvis und A. Homer**, *Die Absorptionsspektren des festen Tetramethylpicens und seiner Lösungen*. Das Absorptionsspektrum des Tetramethylpicens (Journ. Chem. Soc. London 93. 1319; C. 1908. II. 878) in Lsgg. (A., Bzl.) wird mit zunehmender D. des Lösungsmittels zum roten Ende des Spektrums hin verschoben, am meisten aber im festen Zustande. Der Dampf des KW-stoffes zeigt eine intensive, blaue Fluorescenz, die aber bei gleichzeitiger Zers. der Substanz schnell abnimmt; die schnelle Zers. hat bisher die Unters. des Spektrums der gasförmigen Verbindung verhindert. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 82—84. 21/5. [8/2.\*])

FRANZ.

**J. E. Purvis**, *Die Absorptionsspektren konzentrierter und verdünnter Chlorophyll-lösungen*. Zwei alkoh. Lsgg. von Chlorophyll, deren Schichtdicken sich bei gleichem Chlorophyllgehalt umgekehrt wie die Konzentrationen verhielten, zeigten bei der spektroskopischen Unters. unter sonst völlig gleichen Bedingungen ein sehr verschiedenes Verhalten; denn während das Spektrum der verd. Lsg. sich im Laufe einer längeren Zeit kaum änderte, nahm die allgemeine Absorption der konz. Lsg. beträchtlich ab, wobei gleichzeitig ein besonderer Absorptionsstreifen entwickelt wurde. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die mit dem Chlorophyll den Petersilien-blättern entzogenen Oxydasen in der konz. Lsg. stärker auf das Chlorophyll einwirken als in der verd. und hiermit die Ursache der Änderung des Absorptionsspektrums sind. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 85—88. 21/5. [8/2.\*])  
ST. JOHN'S  
College.)  
FRANZ.

**Friedrich Eschbaum**, *Über eine einfache Darstellung von Hämatoporphyrin und anderer Blutderivate*. Zur Darst. des Hämatoporphyrins bediente sich Vf. des Sanguis hirci (eingetrocknetes Kalbsblut) der Apotheken. 6,0 g werden in 100 g konz.  $H_2SO_4$  eingetragen, schwach erwärmt, bis Lsg. erfolgt ist. Nach starkem Abkühlen wird die Lsg. mit der dreifachen Menge absol. A. verd., und die Schwefelsäure durch alkoh. KOH- oder NaOH-Lsg. ausgefällt. Der Alkalisulfatnd. wird abfiltriert, mit Ä. ausgewaschen u. die Lsg. auf dem Wasserbad eingedampft. Zweckmäßig bewahrt man die alkoh. Lsg. auf. Durch Säure- oder Alkalizusatz erhält



man die Bilder des s. oder alkal. Hämatorporphyrins. Zur künstlichen Darst. des *Methämoglobins* benutzt Vf. defibriertes, mit W. verdünntes Blut, dem eine Spur Natriumnitritlg. zugesetzt wird. Die Umwandlung erfordert 10—15 Min. An Stelle von gelbem Schwefelammonium benutzt Vf. als Reduktionsmittel STOKES Reagens, das ex tempore aus 2 Messerspitzen Weinsäure, 1 Messerspitze Eisensulfat,  $\frac{1}{2}$  Reagensglas dest. W. und  $\text{NH}_3$  bis zur alkal. Rk. hergestellt wird. Die Rk. erfolgt bedeutend schneller. *Hämatin* stellt Vf. durch Zusatz einer Spur Alkali oder Säure zu defibriertem, mit W. verdünntem Blute dar. Außerdem finden sich Angaben über Kohlenoxydhämoglobin, Sulfhämoglobin u. Cyanhämoglobin. Zur Auflösung des Blutes für spektroskopische Unterss. empfiehlt Vf. nur reines, dest. W. oder Leitungswasser. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 19. 284—92. [6/5].) BRAHM.

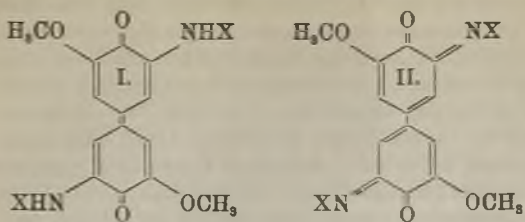
M. Piettre, *Über das Bilirubin*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1492; 148. 372; C. 1909. I. 538. 1101.) Das Bilirubin wird in der Regel durch die Gallenkanäle direkt ausgeschieden, bei gewissen Tieren aber in das Blut, wo es, z. B. im Pferdeblut, in freier Form zirkuliert. In der Galle kann das Bilirubin in 3 Formen, nämlich frei, in Verb. mit Alkalien und in Verb. mit Erdalkalien, existieren. Die Erdalkaliverbb. bilden durch Ablagerung auf Fremdkörper die Gallensteine, jedoch kann in diesen das Bilirubin auch ganz oder teilweise in freier Form enthalten sein. In zwei Fällen fand Vf. in Gallenblasen bis zu 120 g schwere Massen, die anscheinend aus alten Blutkuchen entstanden waren. Die obere Schicht dieser Massen bestand aus Bilirubin, während im Innern Hämoglobin vorhanden war. Um zu erfahren, ob sich das *Hämoglobin* in der Gallenblase in Bilirubin verwandeln könne, hat Vf. in Gemeinschaft mit Magne bei einem Kaninchen und 3 Hunden die Gallenblasen durch Ausdrücken entleert und dafür mit 2—18 cem Tierblut der betreffenden Art gefüllt. Nach 4—6 Monaten wurde in den Gallenblasen von 2 Hunden tatsächlich Bilirubin gefunden, während beim Kaninchen das Resultat ein negatives war.

Zur Extraktion der Gallenfarbstoffe wurden pulverisierte Gallensteine von Rindern zunächst bei 70—80° mit 10%ig. HCl erschöpft, darauf gewaschen, bei 40° getrocknet und von neuem nacheinander unter Lichtabschluß mit Ä., Holzgeist und Chlf. ausgezogen. Der Ä. löst die Fettsäuren, Fette, Cholesterine, Lecithine etc., der Holzgeist die Gallensäuren und den grünen Farbstoff, das Chlf. eine in Chlf. unl. feste, goldkäferfarbig reflektierende Substanz, welche die Hauptlinien des Gallenspektrums zeigt, und ein orangerotes, bisher als Bilirubin bezeichnetes Krystallpulver ohne spektroskopische Linien. Dieses Bilirubin läßt sich jedoch in mehrere Farbstoffe vom Ziegelrot bis Chromgelb zerlegen. Isoliert und charakterisiert wurden bisher zwei dieser Farbstoffe. Der am leichtesten in Chlf. l. besteht aus rechtwinkligen, dunkel orangeroten Tafeln, die 9,3—9,4% N enthalten und in 718 bis 734 Tln. Chlf. l. sind. Dieser Körper wird *Bilirubin* genannt. Die zweite, in 780—795 Tln. Chlf. l. Verb. bildet sehr kleine, chromgelbe Krystalle, die 9,7 bis 9,8% N enthalten und *Biliflavin* genannt werden.

Die Elementaranalyse eines Gemisches von Bilirubin und Biliflavin ergab 65,62—66,72% C, 5,88—6,02% H und 9,45—9,54% N, die alkal. Hydrolyse eine farblose, N-freie Substanz von der Konsistenz einer Fettsäure in einer Ausbeute von 20%. Zus.: 71,85—72,19% C, 12,50—12,62% H. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1213—15. [3/5.]) DÜSTERBEHN.

C. Liebermann, *Zu P. Friedländers Farbstoffbezeichnung der Lignone*. Die FRIEDLÄNDERSche Nomenklatur (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1059; C. 1909. I. 1658) gestaltet sich für die vom Vf. mit FLATAU u. CYBULSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 234 und 31. 615; C. 97. I. 467 und 98. I. 1134) ziemlich schleppend. —

Die Stellung der Substituenten in der von HERZIG und POLLAK (Montshefte f. Chemie 25. 504; C. 1904. II. 1117) zuerst gebrauchten Lignonblauformel I. ist richtiger als die in einer vom Vf. früher (l. c.) benutzten Formel, doch erklärt auch diese Formulierung noch nicht, warum nur primäre, nicht auch sekundäre aromatische Basen die Blaurk. mit Cöralignon geben. Dies



würde verständlich sein, wenn man für die Lignonblau die um 2H ärmere Formel II zuließe, nach der sich diese Farbstoffe von einem Bis-o-dichinon ableiten würden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1851—52. 22/5. [10/5].) HÖHN.

J. L. Sammis und E. B. Hart, *Die Beziehungen verschiedener Säuren zu der Fällbarkeit des Caseins und die Löslichkeit von Käsequark in Salzlösungen*. Vf. teilen Verss. mit über die Fällbarkeit von Kalkwasser-Caseinlsgg. durch verschiedene SS. und die Löslichkeit dieser Präcipitate in Salzlsgg. Benutzt wurden Milch-, Oxal-, Essig- und Phosphorsäure. Das Alter der Caseinlsg. übte einen Einfluß auf die Löslichkeit aus, auch ist die Löslichkeit des ausgeflockten Casein von der Art und Konzentration des Salzes abhängig. Ebenso spielte bei der Milchkoagulation die Temp. eine Rolle. (Journ. of Biol. Chem. 6. 181—97. 1/5. [20/2.] Wisconsin. Univ. Depart. of Dairy Husbandry and Agricultural Chem.) BRAHM.

## Physiologische Chemie.

W. W. Lepeschkin, *Über die Permeabilitätsbestimmung der Plasmamembran für gelöste Stoffe*. Vf. beschreibt in zusammenfassender Weise die bis jetzt bekannten Methoden der Permeabilitätsbestimmungen u. die plasmolytische Bestimmungsmethode. Unter Permeabilität einer Membran versteht Vf. das Verhältnis der durch eine Flächeneinheit (in qcm) während einer Zeiteinheit (in Stunden) diosmierende Stoffmenge  $p$  (Gramm-Mol.) zum Konzentrationsunterschied  $c_1 - c_2$  (Konzentrationsgefälle) der durch die Membran geteilten Lsgg. dieses Stoffes (Gramm-Mol. im Liter). Vf. teilt dann noch Verss. mit, ob eine langsam eintretende u. relativ kurze Zeit dauernde Plasmolyse vom Zerreißen der Plasmaverbb. der Zellen herkommt. In den Verss. wurde einerseits die Plasmapermeabilität der nicht plasmolysierten mit derjenigen der plasmolysierten Spirogyrazellen verglichen und der Einfluß der Konzentration der plasmolysierenden Lsg. auf die Permeabilität untersucht. Es konnte festgestellt werden, daß weder die langsam auftretende Plasmolyse, noch die Veränderung der Konzentration der plasmolysierenden Lsg. die Plasmapermeabilität beeinflusst, auch kann die durch die plasmolytische Methode (die Methode der isotonischen Koeffizienten) bestimmte Permeabilitätsgröße ohne wesentliche Fehler auf intakte Zellen bezogen werden. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 27. 129—42. 27/5. [26/3].) BRAHM.

Josef Seissl, *Organisch gebundene und Gesamtposphorsäure im Assimilationsorgan der Pflanze*. In den Laubblättern verschiedener Bäume wurde während der Sommermonate fortlaufend der Gesamtposphor u. der aus den Blättern mit 95%ig. A. ausziehbare organische P bestimmt. Hierbei wurde gefunden, daß der Gesamt-P zu Beginn der Vegetationsperiode zumeist ein Maximum aufweist, um bis zum Aufhören der assimilatorischen Tätigkeit auf ein gewisses Minimum herabzusinken.

Der organisch gebundene P dagegen erreicht gewöhnlich erst in einer späteren Wachstumsperiode (Juli, August) den Höchstbetrag, u. zwar absolut, wie besonders in Beziehung zum Gesamt-P. Augenscheinlich greift durch die gesteigerte Sommer-temperatur eine lebhaftere Assimilationstätigkeit des Blattes Platz. In der Zeit, wo das Blatt bereits gelb gefärbt ist, sinkt auch die Menge des organisch gebundenen P auf den jeweils geringsten Betrag herab. Das Verhältnis von organisch zu anorganisch gebundenem P betrug im Mittel 23,3 (8,1—38,5): 100. Bemerkenswert ist ferner, daß die Relativgrößen bei den Blättern anderer Pflanzen innerhalb dieser Grenzen lagen, und daß bei den Blumenblättern von *Paeonia officinalis* an organisch gebundenem P sowohl absolut wie relativ ungefähr doppelt soviel vorhanden war wie in den grünen Blättern dieser Pflanze. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 12. 157—67. April. Tetschen-Liebwerd. Agrik.-chem. Vers.-Stat. d. landw. Akad.) MACH.

W. Zaleski, *Über den Umsatz des Nucleoproteinphosphors in den Pflanzen*. Vf. versuchte den Umsatz des Phosphors der Nucleinsäure oder der Nucleoproteide in den Spitzen der Keimpflanzen von *Vicia Faba* zu verfolgen. Es zeigte sich, daß bei der Kultur der Stengelspitzen auf Wasser oder Zuckerlag. keine Veränderung der Menge des Nucleinsäurephosphors stattfindet. Bei Zuckerzufuhr und in Wasserkultur allein vermehrt sich die Menge des unverdaulichen P. Vf. konnte des weiteren feststellen, daß die Eiweißstoffe der Stengelspitzen an Diaminosäure reich sind. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 27. 202—10. 27/5. [26/4.] Charkow. Pflanzenphysiologisches Kabinett.) BRAHM.

Th. Peckolt, *Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens*. (Forts. von Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 19. 180; C. 1909. I. 1824.) *Cyphomandra calycina* Sendt.: Das Fruchtfleisch der reifen, im Mittel 26,250 g schweren Früchte enthielt 86,08% W., 3,206% Asche, 1,243% freie Weinsäure, 0,98% orangegelbes Fett, 0,240% Eiweiß, 2,676% Glucose, 6,45% Extrakt etc. — *Datura arborea* L.: Die frischen Blätter enthielten 0,0021% organische Krystalle (Daturin oder Scopolamin?), 80,833% W., 6,666% Asche, 0,343% fettes Öl, 0,2%  $\alpha$ , 0,252%  $\beta$ -Harzsäure, 0,084% Daturatannoid. Die Rinde enthielt 74,0% W., 4,1% Asche, 0,125% Fett, 0,0114% Alkaloid, 0,136%  $\alpha$ -, 0,414%  $\beta$ -Harzsäure. Die von den Samen befreiten Kapseln enthielten 90,0% W., 0,0245% Alkaloid, 3,0% Asche. — *Datura fastuosa* L.: Die frischen Samen enthielten 65,714% W., 0,37% Alkaloid, 2,037% fettes Öl, 0,38% Harzsäure, 5,714% Asche. Die frischen Blätter enthielten 86,37% W., 0,175% Alkaloid, 0,75% Fett, 1,146% Harzsäure, 4,11% Asche. — *Nicotiana Tabacum* L.: Die im Handel befindlichen Tabaksorten: 1. Goyana I., 2. Goyana II., 3. Barbacena, 4. Pomba, 5. Rio Novo, 6. Fumo Turco, 7. Corporal franz., 8. Corporal nacional enthielten:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
W.:	14,0	12,00	18,0	14,0	17,0	8,0	8,6	8,9
Nicotin:	1,350	1,150	1,755	1,550	1,755	1,012	0,406	0,035
Asche:	19,0	16,0	17,0	20,0	16,0	17,387	20,7	18,0

Die Asche dieser Tabake enthielt 3—6%  $\text{CaCl}_2$ , und Spuren (1.—5.), bezw. ca. 2% (6.—8.) Salpeter.

*Cestrum laevigatum* Schlecht.: Die unreifen Beeren enthielten 65,0% W., 0,105% amorphen Bitterstoff (Cestrumid), 4,302% fettes Öl, D.<sup>25</sup> 0,940, 0,172% Saponin, 0,528% Harz, 0,307% Harzsäure, 6,0% Asche. Die reifen, im Mittel 0,2 g schweren Beeren enthielten 71,560% W., 2,0% Asche und lieferten 50% Saft; letzterer enthielt 0,5% Eiweiß, 0,625% Glucose, 4,422% Phlobaphene, 3,5% dunkel-



blauen, 1,4% roten Farbstoff, 3,250% Schleim. Der Rückstand der zur Saftbereitung benutzten Beeren enthielt 1,320% Harzsäure u. 6,490% fettes Öl, D.<sup>23</sup> 0,9153. Die Blätter enthielten 80,333% W., 0,678% Cestrumid, 0,313% wachsartige Substanz, 0,915% fettes Öl, 0,350% Harz, 2,862% Harzsäure, 1,030% Saponin, 4,167% Asche. Die Rinde enthielt 58,0% W., 0,695% Cestrumid, 1,105% Saponin, 0,375% fettes Öl, 0,7% Harz, 5,0% Asche. — *Brunfelsia Hopeana* Benth. (Vgl. J. BRANDL: „Chemisch-pharmakologische Unters. der Manacawurzel.“) Nach BRANDL besitzt das in der Wurzel enthaltene Alkaloid Manacin die Zus.  $C_{23}H_{23}O_{10}N_2$  und zerfällt durch W., erhöhte Temperatur oder zu langes Erwärmen der Lsgg. in Manacein,  $C_{16}H_{24}O_9N_2$ , eine geringe Menge Ásculetin und Harz. Das Manacin und Manacein sind, letzteres in geringerem Maße, krampferregende Gifte. Die im Mittel 1,283 g schweren, reifen Kapseln mit Samen enthielten 58,706% W., 4,935% Asche, die Rinde 63,870% W., 6,064% Asche, 0,086% Manacin, 0,214% amorphes Brunfelsin, die Blätter 2,216% Fett, D.<sup>25</sup> 0,9673, 1,828% Harz, 4,858% Harzsäure, die Blüten 86,47% W., 2,253% Asche, 0,04% nach Jasmin und Reseda riechendes äth. Öl, 0,166%  $\alpha$ -, 0,875%  $\beta$ -Harzsäure. Frische Zweige ohne Blätter enthielten 10% W., 7,2% Asche, 0,03% Brunfelsin, 0,175% Harzsäure. Die Stammrinde enthielt 41,0% W., 0,06% Manacin, 0,87% Brunfelsin, 0,625% Fett, 0,25%  $\alpha$ -, 1,875%  $\beta$ -Harzsäure. — *Brunfelsia ramosissima* Bth.: Die Samen enthielten 45,0% W., 6,5% Asche, 12,803% fettes Öl, D.<sup>25</sup> 0,957, 1,495% Harzsäure, 0,140% Brunfelsin, aber kein Manacin. Die von den Samen befreite Kapsel enthielt 44,0% W., 9,0% Asche, 1,45% fettes Öl, 0,888% Harz, 0,074% Harzsäure, 0,148% Brunfelsin. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 19. 292—315. Rio.) DÜSTERBEHN.

**Sigmund Hals und J. F. Gram, Über die Samen der *Eruca sativa* und deren Extraktionsrückstände.** Neben einer Darst. des V. der Pflanze und ihrer Kultur teilen Vf. Analysen der reinen Erucasamen, der Samenasche und des *Erucaöles* mit. Bei der Dest. der einige Zeit mit W. behandelten Samen wird ein flüchtiges Öl gewonnen, dessen B. auf Fermentwrkgg. beruhen muß, da es bei Behandlung der Samen mit sd. W. nicht erhalten wird. Es ist in w. W. l., kein einheitlicher Körper und enthält N u. S. Von den Senfölen der Rapsarten ist es wesentlich unterschieden.

Die Extraktionsrückstände von *Eruca* enthielten im Mittel von 4 Analysen 10,53% W., 39,5% Rohprotein, davon 86,3% pepsinlöslich, 2,53% Fett, 29,85% N-freie Extraktstoffe, 8,74% Rohfaser und 8,85% Asche. Auch die Extraktionsrückstände entwickeln, jedoch erst nach Zusatz zerkleinerten Samen des weißen Senfes beträchtliche Mengen des flüchtigen Öles. Als Futtermittel besonders für Milchkühe sind die Rückstände in Norwegen sehr beliebt. (Landw. Vers.-Stat. 70. 307 bis 315. 1/4. Christiania. Chem. Kontrollstat. u. Samenkontrollanst.) MACH.

**M. Miyoshi, Über die Herbst- und Trockenröte der Laubblätter.** Die vom Vf. an tropischen Bäumen beobachtete Rotfärbung der Blätter, die in trockenen Perioden des Jahres eintritt, hat ihre Ursache mit der Herbströte gemäßiger Länder insofern gemein, als das Phänomen im Altersstadium der Blätter auftritt und eine Folge klimatischer Einflüsse ist. Eine biologische Bedeutung kommt weder der Trocken-, noch der Herbströte zu. Beide sind nur eine durch klimatische Einflüsse u. durch Alterzustand im Blattinnern auftretende physiologische Rk. Anschließend erörtert Vf. die verschiedenen Fälle der *Anthocyanbildung*. (Journ. Coll. of Science, Imp. Univ. of Tokyo 27. 1—5. 15/3. Tokyo.) MACH.

**G. Ciamician und C. Ravenna, Synthese des Salicins mittels der Pflanzen.** Nach den früheren Unterss. (Gaz. chim. ital. 38. I. 682; C. 1908. II. 806) vermögen

Pflanzen aromatische Stoffe in Glucoside umzuwandeln, wobei aber eine Art chemischen Gleichgewichts sich einzustellen scheint. Diese Ergebnisse wurden durch spätere Verss. bestätigt. So wurde in Maispflanzen einmal *Salicin*, ein andermal *Saligenin* eingeführt. Nach beendeter Vegetation zeigte sich, daß das Verhältnis zwischen freiem u. gebundenem Saligenin in denselben Pflanzen das gleiche war, unabhängig davon, ob *Salicin* oder *Saligenin* eingeführt war. Das Verhältnis von gebundenem Saligenin zum freien war etwa 1 : 2. Zu den Verss. wurden 140 Maispflanzen inokuliert, von denen 107 überlebten, die 98 kg Material darstellten, in die etwa 200 g *Saligenin* eingeführt waren. Der Ätherrückstand von den Pflanzen wurde mit W. aufgenommen, mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert, das darin enthaltene freie *Saligenin* ermittelt (30 g) und nach Entfernung des letzteren in der wss. Fl. nach dem Ansäuern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Extrahieren mit Ä. *Salicylsäure* nachgewiesen. Das in Mais eingeführte *Saligenin* wird also infolge einer durch die Fermente bedingten Oxydation als *Salicylsäure* eliminiert. In dem wss. Extrakt der Maispflanzen, der das vermutete Glucosid enthalten mußte, wurde zunächst mittels Emulsion u. nachheriger Behandlung mit Ä. das gebundene *Saligenin* zu 14 g gefunden, d. h. also das Verhältnis von gebundenem zu freiem *Saligenin* ist etwa 1 : 2. Zur Isolierung des Glucosids wurde der wss. Extrakt mit basischem Bleiacetat geklärt, im Vakuum eingedampft, der vorhandene Zucker durch Gärung mit Bierhefe entfernt, die zuckerfreie Fl. wieder im Vakuum eingeeengt, dann der Dialyse unterworfen und die im Dialysator verbleibende Fl. nach dem Eindampfen zur Trockne im Vakuum mit Essigester extrahiert, wobei *Salicin*, F. 198—199°, isoliert wurde. Zur Identifizierung wurde das so erhaltene *Salicin* noch mit Emulsin hydrolysiert, wobei die gewünschte Menge *Saligenin* u. Glucose als Phenylglucosazon gewonnen wurde. Jedenfalls ist durch diese Verss. erwiesen, daß bei der Inokulation von Mais mit *Saligenin* dieses sich zum Teil in ein mit *Salicin* identisches Glucosid verwandelt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 419—22. 2/5.\*) ROTH-Cöthen.

Albert Woelfel, *Beitrag über die Umwandlung von Eiweiß im Hunger*. Bei der Unters. von verschiedenen Geweben bei normalen u. hungernden Tieren auf ihre autolytische Kraft konnten keinerlei Differenzen beobachtet werden. (Journ. of Biol. Chem. 6. 189—201. 1/5. [16/2.] Chicago - Univ. Hull. Physiolog. Lab.) BRAHM.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Utz, *Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel mit Einschluß der Fette und Öle*. Weiterer Bericht über Fortschritte im Jahre 1908; Fortsetzung von C. 1909. I. 1255. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 12. 130—32. 15/5. München.) BLOCH.

Max Popp, *Milch- und Eierpulver*. 3 Pulver hatten folgende Zus.:

	Vollmilchpulver %	Magermilchpulver %	Eierpulver %
Wasser . . . . .	4,23	4,54	5,74
Fett . . . . .	29,50	1,25	35,90
Eiweiß . . . . .	26,57	35,01	48,09
Milchzucker . . . . .	33,86	51,22	—
Andere N-freie Stoffe . . . . .	—	—	7,07
Asche . . . . .	5,84	7,98	3,20

Das Vollmilchpulver war nicht frei von Bakterien; konservierende Zusätze

waren nicht nachweisbar. Das Eierpulver enthielt 8,21% Lecithin. (Chem.-Ztg. 33. 647—48. 15/6. Oldenburg. Landwirtschaftl. Vers.-Stat.) RÜHLE.

Grimmer, *Beiträge zur Kenntnis der Herkunft einiger Milchenzyme*. Geprüft wurde auf das V. von Peroxydase, Katalase, Aldehydkatalase, Reduktase, Hydrogenase und Salolase in den Milchdrüsen von Rind, Schaf, Ziege, Pferd und Schwein. Die zerkleinerten Drüsen wurden nach Waschen mit W. zunächst mit dem doppelten Gewicht Glycerin (D. 1,260) digeriert (extracelluläre Fermente) und die hiervon zurückbleibende Drüsenmasse nach dem Verreiben mit Quarzpulver nochmals mit Glycerin ausgezogen (intracelluläre Fermente). Der *Nachweis* geschah wie folgt: 1. Peroxydase. 2 ccm der Extrakte wurden mit 10 ccm sterilisierter Milch versetzt und dann mit dem Reagens von STORCH u. mit dem von ARNOLD geprüft. — 2. Katalase. 5 ccm der Extrakte wurden mit 5 ccm 0,5%ig.  $H_2O_2$  vermischt und das Gemisch in ein Gärkölbchen gebracht. — 3. Aldehydkatalase. 5 ccm der Extrakte wurden mit 1 ccm einer Lsg. von 5 ccm gesättigter, alkoh. Methylenblaulsg., 5 ccm Formalin und 190 ccm W. im Wasserbade bei 50° und bei 70° aufbewahrt. — 4. Reduktase. 5 ccm der Extrakte wurden mit 1 ccm einer Lsg. von 5 ccm gesättigter alkoh. Methylenblaulsg. und 195 ccm W. im Wasserbade auf 50° erwärmt. Der Luftabschluß geschah wie bei 3. durch fl. Paraffin. — 5. Hydrogenase. 5 ccm der Extrakte wurden mit wenig S-Pulver u. 1 ccm Toluol im Thermostaten bei etwa 39° aufbewahrt. Prüfung auf  $H_2S$  durch Bleipapier. — 6. Salolase. 5 ccm der Extrakte wurden mit 10 ccm W. und etwas Salol 6—12 Stdn. bei Bruttemp. aufbewahrt. Prüfung auf Salicylsäure durch  $FeCl_3$ -Lsg.

Die Verss. ergaben: Die Peroxydase ist originären Ursprungs und wird als Endoenzym erst nach dem Zerfall der Zelle bei der Milchbildung frei; die Katalase ist ein extracelluläres, nur zum Teil originäres Enzym; Aldehydkatalase und Reduktase kommen in den Milchdrüsen von Schaf, Ziege, Schwein und Pferd originär sicher nicht vor, wahrscheinlich auch nicht in denen des Pferdes. Ihr V. in der Milch ist wohl auf bakterielle Einw. zurückzuführen; Hydrogenase fand sich in den untersuchten Milchdrüsen nicht vor; sie ist demnach als bakterielles Enzym anzusprechen; Salolase konnte in den Extrakten der Drüsen von Schaf, Ziege, Schwein und Pferd nachgewiesen werden, nicht aber in denen des Rindes. Die salospaltende Wrkg. ist offenbar nicht an die Alkalität der Extrakte gebunden, also kein einfacher Verseifungsvorgang. Da die Wrkg. durch Erhitzen aufgehoben wird, handelt es sich wahrscheinlich um ein echtes Enzym. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 243—50. Juni. Greifswald. Milchwirtschaftl. Anstalt.) RÜHLE.

L. A. Rogers, *Butter mit Fischgeruch und -geschmack*. Es kommt hierfür nicht eine einzelne Ursache in Frage, vielmehr ist diese Erscheinung auf das Zusammenwirken mehrerer Ursachen zurückzuführen, von denen neben höherer Temperatur besonders hoher Säuregehalt des zum Buttern verwendeten Rahms und erhöhter Gehalt der fertigen Butter an Luft wohl die hauptsächlichsten sind, ohne daß notwendigerweise mit dem Vorhandensein der einen oder anderen dieser Ursachen das Eintreten des Fischigwerdens verbunden sein müßte. Daß die Einw. der Luft nicht zu unterschätzen ist, wird dadurch bewiesen, daß überarbeitete Butter, der durch zu langes Kneten ein höherer Gehalt an Luft einverleibt wurde und die somit den oxydierenden Einww. der Luft eine größere Oberfläche darbietet, viel leichter zum Fischigwerden neigt als andere Butter. Die Ggw. von *Oidium lactis* in australischer fischiger Butter ist nicht als Ursache für diese Erscheinung, sondern nur als Anhalt dafür zu betrachten, daß stark gesäuerter Rahm, der das Gedeihen dieser Organismen begünstigt, verarbeitet wurde.



Es ergibt sich somit, daß das Fischigwerden fast mit Sicherheit vermieden werden kann durch Verarbeiten pasteurisierten Rahms entweder süß oder nach Zusatz eines Säureweckers ohne Reifen. Der Grad des Ausarbeitens, Knetens der Butter, der notwendig ist, hängt von mehreren Umständen ab, sollte aber nie übertrieben werden. Bei Verarbeitung stark gesäuerten Rahms erscheint es fast unmöglich, dem Fischigwerden vorzubeugen.

Nach Ansicht des Vfs. scheint eine geringe, spontan einsetzende chemische Veränderung der Butter, für die Ggw. von S. wesentlich und ein geringer Gehalt an Sauerstoff förderlich ist, die Ursache des Fischigwerdens zu sein. (U. S. Dep. of Agric. Bureau of Anim. Ind. Circ. 146. 29/4. Sep. v. Vf. 2/6. 20 Seiten.) RÜHLE.

**H. Höft**, *Kann man aus dem chemischen Nachweis von Eisen in der Butter auf eine Qualitätsverminderung der Butter durch das Eisen schließen?* Der Nachweis von Eisen in der Butter berechtigt nicht, die Eisensalze als Ursache von Geschmacksfehlern unbedingt anzusprechen. Auch eine quantitative Best. des Eisens läßt keine sicheren Schlußfolgerungen zu. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 250—52. Juni. Kiel. Vers.-Station für Molkereiwesen.) RÜHLE.

**Witte**, *Essig und Kunstessig*. (Vgl. Vf., Ztschr. f. öffentl. Ch. 15. 123; C. 1909. I. 1665.) Die Streitfrage, ob Essigessenz als ein Kunstprod. gegenüber dem Gärungsessig, als einem Naturprod., anzusehen sei, entscheidet Vf. dahin, daß beide Arten von Essig dem Wesen nach nicht identisch sind, und daß Essigessenz als ein Kunstprod., Gärungsessig als ein Naturprod. anzusprechen ist. Demnach sind beide Arten von Essig durch ihre Bezeichnung wohl voneinander zu unterscheiden. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 15. 181—87. 30/5. [12/5.] Merseburg. Öffentl. Nahrungsmittel-Unters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

**Karl Windisch und Philipp Schmidt**, *Beiträge zur Kenntnis der Fruchtsäfte*. Nach einleitenden Bemerkungen über die Verff. der Rohsaftbehandlung und eingehender kritischer Besprechung der Untersuchungsverff. unter Berücksichtigung der hierüber vorliegenden Literatur werden die Ergebnisse der Unters. von 29 Himbeersäften (25 von roten, 4 von schwarzen Himbeeren), 32 Johannisbeersäften (21 von roten, 11 von schwarzen Johannisbeeren), 35 Kirschsäften (15 von Sauer-, 20 von Süßkirschen), 29 Erdbeersäften, 12 Heidelbeersäften, 22 Stachelbeersäften, sowie von mehreren Preiselbeer-, Brombeer-, Maulbeer-, Pfirsich-, Mirabellen-, Äpfel-, Quitten- und Mispelsäften angegeben. Wegen aller Einzelheiten der zahlreichen Verss. muß auf das Original verwiesen werden. Verwiesen sei auch auf die Beobachtungen über Veränderungen der Zus. der Fruchtsäfte durch die Gärung und Lagerung und über den Einfluß der Konservierung der Fruchtsäfte mit A. auf ihre Zus. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 17. 584—645. 15/5. Hohenheim. Kgl. Technolog. Inst. [Vers.-Stat. f. Gärungsgewerbe].) RÜHLE.

**B. Kayser**, *Die Fruchtsäure der Ananas*. Zwei frisch ausgepreßte und klar filtrierte Ananassäfte enthielten 0,63, bzw. 0,60 g Citronensäure in 100 ccm Saft; Weinsäure und Äpfelsäure waren nicht vorhanden. Nur ein kleiner Teil der Citronensäure konnte an Basen gebunden sein. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 15. 187—88. 30/5. [20/5.] Nürnberg.) RÜHLE.

**Yogoro Kato**, *Physikochemische Studien über Tofu*. Die Bereitung dieses in Japan gebräuchlichen Nahrungsmittels aus der Sojabohne ist schon von INOUE (Bull. Agr. Coll. Tokyo. Imp. Univ. 2. 209; C. 96. I. 127) beschrieben worden, der das „Tofu“ als eine chemische Verb. von Casein mit Calcium- u. Magnesiumsalzen

ansieht. Vf. findet nun durch Waschen mit destilliertem W. und verd. Salzsäure und Best. des Rückstandes und des Aschengehaltes der Lsgg., daß Calcium und Magnesium höchst wahrscheinlich keine wesentlichen Bestandteile des „Tofu“ sind. Im Gegenteil scheinen diese Metalle, namentlich das Calcium als Phosphate vorhanden zu sein. Das Verhalten einer Lsg. von „Tofu“ gegen den elektrischen Strom, sowie die mkr. Prüfung ergaben die Charakteristika eines negativen Kolloids; sie gehört zu der Art von Lsgg., die als kolloidale Suspension bezeichnet werden können. Die Bereitung des Tofu beruht wahrscheinlich auf Koagulierung des Kolloids durch Elektrolyte. Es können hierfür daher auch statt der Calcium- und Magnesiumsalze andere Elektrolyte mit hochwertigen Kationen benutzt werden. (Mem. Coll. Eng. Kyoto 1. 325—33. Mai. Tokyo. Chem. Lab. Higher Techn. School.)

POBNER.

## Pharmazeutische Chemie.

**Dioscoride Vitali**, *Die neuen synthetischen Arzneimittel organischer Natur*. Vf. bespricht die Synthese einer Reihe neuerer Arzneimittel; zum Schluß macht er den Vorschlag, daß alle neu auftauchenden Arzneimittel auf ihren Wert, ihre Neuheit und ihre Zus. von einer Kommission geprüft werden sollten. (Boll. Chim. Farm. Supplement 1909. Sep. v. Vf.)

HEIDUSCHKA.

**W. Grüning**, *Darstellung eines haltbaren Liquor Aluminiumi acetic.* Vf. hält die Verunreinigung des Liq. alum. acet. mit Calciumsulfat für die wahre Ursache der schlechten Haltbarkeit. Um einen haltbaren Liquor zu erhalten, verfährt man folgendermaßen: Zu einem aus 1200 g Aluminiumsulfat nach der Pharm. Germ. hergestellten Liquor setzt man so viel Bariumacetat zu, bis letzteres in geringem Überschuß sich befindet (ca. 140 g), dann noch ca. 10 g Aluminiumsulfat in wenig W. gel., durch Abhebern von dem sich absetzenden  $BaSO_4$  wird der Liquor geklärt. Er enthält als Verunreinigung geringe Mengen Calciumacetat u. Aluminiumsulfat, letztere jedoch weniger als der ursprüngliche. (Pharm. Zentralhalle 50. 395 bis 396. 20/5. [Mai.] Polangen in Kurland.)

HEIDUSCHKA.

**P. Schroeder**, *Mel depuratum*. Vf. hat so ziemlich alle Herstellungsmethoden probiert und gefunden, daß die Methode der dänischen und norwegischen Pharmakopöe gute Resultate gibt. Vf. änderte dieselbe noch etwas ab u. erhält folgendermaßen auf schnellstem Wege einen tadellosen Mel depuratum: Man löst 1 kg Honig in 1 kg lauwarmem W., fügt eine Ausschüttlung von 2,5 g Calc. carbonic. in einer Lsg. von 5 g Album. sicc. in 100 g W. hinzu, erhitzt bis dicht an  $100^\circ$  u. filtriert sofort heiß. Der Honig ist sofort klar und kann gleich eingedampft werden. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 19. 213—21. [1/4.\*] Berlin.)

HEIDUSCHKA.

**Hans Jakob Möller**, *Die Perkolatation von Tinctura Opii und Tinctura Opii crocata*. Vf. vermischt das grob gepulverte Opium mit seinem doppelten Gewicht Sand und perkoliert sofort mit verd. A. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 19. 240—43. [8/4.] Kopenhagen.)

HEIDUSCHKA.

**Archibald E. Chace**, *Die Herstellung von Strophantustinktur*. Aus den Ergebnissen seiner Unterss. zieht Vf. folgende Schlußfolgerungen: 1. Der wirksame Bestandteil von Strophantus läßt sich leicht mit 65%ig. A. ausziehen, noch leichter durch ein Lösungsmittel mit geringerem A.-Gehalt, in letzterem Falle erhält man eine unansehnliche Tinktur, die sich aber durch Abkühlung mittels einer Kältemischung (Eis und Salz) klärt und in der Kälte filtriert werden kann. 2. Eine Ent-

fettung der Samen beeinträchtigt nicht die Stärke der Tinktur u. entfernt keineswegs die Brechen verursachende Wrkg. der Droge. 3. Zum Zwecke der Perkolation müssen die feuchten Samen fest in einem langen, engen Perkolator gestopft werden. 4. Tinct. Strophanti, in kleinen Mengen hergestellt, erfordert mindestens eine 7-tägige Perkolation mit 1000 ccm Lösungsmittel für je 100 g Samen, und um eine vollständige Erschöpfung zu erzielen, muß öfters, wenigstens 8 Stdn. lang, maceriert werden. 5. Die kleinste tödlich wirkende Dosis einer solchen Tinktur, subcutan verabreicht, soll zwischen  $\frac{1}{20}$  und  $\frac{1}{35}$  ccm auf 1 kg Katze liegen (also ca. 40 Katzeinheiten für 1 ccm). 6. Die Apotheker sollten fordern, daß die Stärke der von den Großdrogisten in den Handel gebrachten Samen ca. 40 Katzeinheiten für 1 g Samen beträgt. — Entgegen der Behauptung anderer Autoren hat Vf. festgestellt, daß weder die Samen, noch die alkoh. Auszüge derselben durch eine wss. Maceration giftiger werden. (Amer. Journ. Pharm. 81. 209—15. Mai. New-York. Pharmakol. Lab. der CORNELL-Univ.) HEIDUSCHKA.

### Agrikulturchemie.

Bruno Wahl und Hugo Zimmermann, *Versuche über die Verwendbarkeit wässriger Lösungen von Lysol und Kupferlysol (Kyrolo) zum Pflanzenschutz*. Für die Winterbehandlung der Obstgehölze haben sich 10%ig. wss. Lsgg. von medizinisch reinem Lysol bezw. von Bohlysol als unbedenklich erwiesen u. können zur Bekämpfung der Schildläuse und vielleicht auch der Überwinterungsstadien anderer Schädlinge mit Aussicht auf Erfolg verwendet werden. Kupferlysol weist dem Lysol gegenüber keine Vorteile auf. Ob auch 6—10%ig. Lsgg. noch wirksam sind, müssen weitere Vers. lehren. Zur Bespritzung beblätterter Pflanzenteile sind die wss. Lsgg. von medizinisch reinem Lysol, Bohlysol u. Kupferlysol für sich allein ungeeignet. Im Gemisch mit anderen Insektiziden (Tabakextrakt) erhöht dagegen eine geringe, die Blätter nicht schädigende Beimischung von Lysol (unter 1%) die insektizide Wrkg. bedeutend. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 12. 149—56. April. Wien. Pflanzenschutzstation.) MACH.

E. Haselhoff, *Untersuchungen über die Zersetzung bodenbildender Gesteine*. Bei den mit Buntsandstein, Grauwacke, Muschelkalk u. Basalt in frisch gebrochenem Zustande durchgeführten Unterss. wurde zunächst die Größe der Zertrümmerung unter der Einw. der Atmosphärien und des Pflanzenwachstums verfolgt. Die Atmosphärien wirkten am stärksten auf den Buntsandstein, denen Basalt, Grauwacke und endlich Muschelkalk folgten; die Einw. ist umso stärker, je mehr das Gestein bereits zerkleinert ist. Das Pflanzenwachstum fördert die Zertrümmerung, doch ist dieser Einfluß nicht durchgängig und auch nur in geringem Grade zu erkennen. Die Art u. ein Wechsel der Pflanzen scheinen ohne Einfluß zu sein. Das Durchfrieren der Gesteine hat vielleicht bei Buntsandstein, nicht aber bei den anderen die Zertrümmerung beschleunigt. Schwache Düngung mit Chilisalpeter hatte keinen Einfluß. Untersuchungen über die durch Atmosphärien und durch chemische Lösungsmittel aus den Gesteinen gel. Bestandteile, sowie Vegetationsverss. auf unverwittertem Gestein haben zu folgenden hauptsächlichsten Ergebnissen geführt: Gramineen wie Leguminosen können in den Gesteinen mehr oder weniger große Mengen organischer Substanz erzeugen. Die Leguminosen sind hierzu in weit größerem Maße befähigt, weil sie durch ein größeres Wurzelnetz wie durch ihre N-bindende Kraft die Nährstoffe des Gesteins besser anzunutzen vermögen. Die Lupinen machen infolge ihrer Kalkfeindlichkeit in Muschelkalk, wie in einzelnen Fällen in Grauwacke u. Basalt eine Ausnahme hiervon.



Die Pflanzen gedeihen in feinkörnigerem Gestein besser u. nehmen mehr Nährstoffe auf als in grobkörnigerem Gestein. Die Nährstoffaufnahme ist verschieden je nach der Pflanzenart u. je nach den Gesteinen. Die von den Pflanzen aufgenommenen Nährstoffmengen zeigen ähnliche Beziehungen zueinander wie die durch die Atmosphärien aus den Gesteinen gel.; insofern als durchweg da, wo letztere Menge am größten ist, dies auch hinsichtlich der von den Pflanzen aufgenommenen Nährstoffe der Fall ist und umgekehrt. Die Verss. über die Einw. verschiedener chemischer Lösungsmittel oder des Dämpfens auf die Gesteine lassen Beziehungen zwischen den auf diese Weise gel. u. den von den Pflanzen aufgenommenen Bestandteilen nicht erkennen. Der Fruchtwechsel — abwechselnd Leguminosen und Gramineen — hat auf die Erträge u. auf die Nährstoffentnahme aus den Gesteinen fördernd eingewirkt. Die Höhe der Wrkg. ist je nach der Pflanzen- u. Gesteinsart verschieden. Auch hier verhält sich der Buntsandstein am günstigsten. Eine Düngung mit Stickstoff hat die Erträge im ersten Jahr besonders im Buntsandstein, aber auch in den übrigen Gesteinen gesteigert. Der Muschelkalk hat sich hierbei nicht besonders günstig für Nichtleguminosen erwiesen. Die N-Düngung wirkte zugleich erhöhend auf den N-Gehalt der Pflanzen, ohne daß jedoch zugleich der Gehalt an den übrigen Bestandteilen zunahm. Die absolute Zunahme der Erntesubstanz an Nährstoffen infolge der N-Düngung tritt in allen Versuchsreihen auf und zwar wieder besonders beim Buntsandstein. Die Winterfeuchtigkeit bezw. das Durchfrieren der Gesteine mit dieser ist ohne Einfluß auf die Löslichkeit der Gesteinsbestandteile bezw. die Aufnahme der letzteren durch die Pflanzen geblieben. (Landw. Vers.-Stat. 70. 53—143. 3/2. Marburg. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

Heinrich Puchner, *Neue Untersuchungen über das Schwoeben und die Ausflockung feinsten Teilchen in wässrigen Aufschwemmungen*. Nach dem Vorgange von RAMANN, der mit feinst gepulvertem Bergkrystall eine dem „Tonwasser“ ähnliche, sich nicht absetzende Fl. erhielt, hat Vf. außer mit eisen-, mangan- u. titansäurereichen Bodenarten Verss. mit Eisen- u. Manganerzen, Marmor u. Humus angestellt, wobei sich folgende Einteilung der im W. aufgeschwemmten Teilchen ergab: Es gibt 1. Teilchen, die in W. völlig unl. sind u. durch Zusatz von Salzsgg. ausflockt werden, z. B. Ton, *Eisenoxyd*, 2. Teilchen, die in W. etwas l. sind u. sich dadurch aus wss. Aufschwemmungen selbst ausflocken, z. B. Kalk, u. 3. Teilchen, die etwas in W. l. sind und dadurch die Fähigkeit verlieren, sich auch bei Zusatz von sonst ausflockenden Salzsgg. aus wss. Aufschwemmungen abzuscheiden, z. B. Humus. Bei seinen Bodenstudien hat Vf. gesehen, daß sich die Böden im Verhalten ihrer feinsten Teilchen zum W. stets nach diesen drei Gesichtspunkten unterscheiden lassen u. daß sich manche Erscheinungen, z. B. das Trübwerden der Quell- und Teichwasser mit ihrer Hilfe erklären lassen. Die vom Vf. in dieser Richtung durchgeführten Unterss. lassen sich im kurzen Auszug nicht wiedergeben. (Landw. Vers.-Stat. 70. 249—67. 1/4.) MACH.

E. Kröber, *Über das Löslichwerden der Phosphorsäure aus wasserunlöslichen Verbindungen unter der Einwirkung von Bakterien und Hefen*. Die Hauptergebnisse der vom Vf. ausgeführten Versuchsreihen werden in folgender Weise zusammengefaßt: Für das Löslichwerden der  $P_2O_5$  im Boden kann die Tätigkeit der Bakterien und Hefen infolge B. von S. von hoher Bedeutung sein. Für das Löslichwerden kommt in erster Linie  $CO_2$  in Betracht, daneben auch andere von Bakterien gebildete SS., wie Essigsäure, Battersäure und Milchsäure. Die Ggw. solcher Stoffe, welche wie  $CaO$ ,  $CaCO_3$ ,  $MgO$ , kohlensaure Magnesia,  $NH_3$ , Ammoniumcarbonat,  $Fe(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_2$  u. ähnliche Verbb. von  $CO_2$  und starken SS. leichter angegriffen werden als die Phosphate selbst, verhindert das Löslichwerden der Phosphate, so

lange noch ein Überschuß der basischen Stoffe vorhanden ist. Bei Fragen über die Wrkg. der  $P_2O_5$ -Düngung spielt daher der Gehalt des Bodens an wirksamem  $CaO$  u.  $CaCO_3$  jedenfalls die wichtigste Rolle, daneben ferner die Form der N-Düngung, vor allem die physiologische Rk. der betreffenden N-Verb. Bei Kompostierungsverss. ist nur dann auf eine höhere Löslichkeit der Phosphate durch diesen Prozeß zu rechnen, wenn er unter B. von S. verläuft, während bei ammoniakalischer Rk. keine Lsg. der  $P_2O_5$  eintritt. Zum Löslichwerden der Phosphate ist die direkte Lebenstätigkeit der Bakterien, also der Abbau der Phosphate durch die lebenden Bakterien keineswegs erforderlich, da die Verss. stets ergeben haben, daß die Wrkg. der schwachen organischen SS., wie auch die des  $CO_2$ , an sich schon ausreicht, die in W. unl. Phosphate in Monophosphate überzuführen.

Aus den Verss. mit Hefe ließ sich ableiten, daß die Menge der durch die Gärungsvorgänge l. gemachten  $P_2O_5$  gesteigert werden kann: 1. durch Erhöhung des Zusatzes neutraler Phosphate zu gleichen Mengen Nährsg. derselben Zus., 2. durch Erhöhung der Mengen der gärenden Fl. bei gleichem Phosphatzusatz (Einw. größerer  $CO_2$ -Mengen), 3. durch Erhöhung des Zuckergehaltes bis zum Optimum und 4. durch Erhöhung des Volumens der gärenden Fl. infolge Zusatz von W., wodurch bei verlangsamer  $CO_2$ -Entw. die Gesamtmenge an  $CO_2$  länger und besser einwirkt. Die von den Bakterien erzeugten SS. wirken auf alle Kalkphosphate ein u. vermögen auch aus allen l. Monophosphate zu bilden. Doch werden Phosphatpräzipitate und das Tetracalciumphosphat des Thomasmehles viel rascher und in größeren Mengen gel. als die stets swl.  $P_2O_5$ -Verbb. der kristallinischen wie auch der sogen. erdigen Rohphosphate, so daß auch in bezug auf die Löslichkeit der verschiedenen  $P_2O_5$ -Formen die Bakterien- u. Hefeverss., wie auch die reinen Säureverss., nur genau das bestätigen, was die Düngungsverss. ergaben. Die bessere Wrkg. auch schwerer l. werdender Phosphate, z. B. der unaufgeschlossenen Knochenmehle in humusreichen Böden, erklärt sich nicht nur durch die schon vorhandene Humussäure des Bodens, sondern auch durch die lebhaftere Atmung und Gärung der Bakterien, Pilze u. Hefen. (Journ. f. Landw. 57. 5—80. 3/5. Göttingen. Landw.-bakteriol. Inst. d. Univ.) MACH.

v. Seelhorst, *Berichtigung zu dem Aufsatz: Über den Wasserverbrauch von Lupinen im Herbst 1906 etc.* (Vgl. Journ. f. Landw. 56. 199; C. 1908. II. 631.) Vf. stellt einige durch Störung der Rechenmaschine entstandene Fehler in der genannten Arbeit richtig. (Journ. f. Landw. 57. 111—12. 3/5. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.) MACH.

v. Seelhorst mit Krzymowski, *Das Reifen verschiedener Sommerweizenvarietäten bei verschiedener Bodenfeuchtigkeit.* Mit zunehmender Feuchtigkeit des Bodens bis zu 70% seiner wasserhaltenden Kraft verspätete sich die Ernte merklich. Bei 85% der wasserhaltenden Kraft tritt dagegen die Reife früher ein als bei 70%, wahrscheinlich weil der N-Vorrat des Bodens infolge der stärkeren Entw. der Pflanzen früher erschöpft ist. Die Reifezeit der Varietäten ist im Durchschnitt recht verschieden, kann aber durch den Gehalt des Bodens an W. unter Umständen so sehr beeinflußt werden, daß die durch die Sorteneigentümlichkeit bedingten Unterschiede dadurch verdeckt werden. (Journ. f. Landw. 57. 113—14. 3/5. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.) MACH.

v. Seelhorst und Krzymowski, *Die Bewurzelung verschiedener Sommerweizenvarietäten.* In Bestätigung früherer Versuchsergebnisse (Journ. f. Landw. 51. 253; C. 1904. I. 206) wurde unzweifelhaft festgestellt, daß das Bewurzelungsvermögen der Intensivweizen, vor allem des Schlanstedter Weizens, ein besonders großes ist.

Hierauf dürfte auch die große Ertragssicherheit des Schlanstedter Weizens zurückzuführen sein. (Journ. f. Landw. 57. 115. 3/5. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.) MACH.

## Mineralogische und geologische Chemie.

Georges Meslin, *Über den magnetischen Dichroismus der Mineralien.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1277; C. 1909. I. 397.) Vf. hat den magnetischen Dichroismus von 30 Mineralien, angeordnet nach ihrer Doppelbrechung, in Verb. mit W., Eg., Methylalkohol, A., Amylalkohol, Petroleum, Terpentinöl, Bzl. u. CS<sub>2</sub>, bestimmt und gefunden, daß in dem Maße, wie die Doppelbrechung abnimmt, auch die Fähigkeit zur B. aktiver Fl., bezw. der Dichroismus geringer wird. Des weiteren führten diese Bestat. zu einer Bestätigung des Indexgesetzes, denn ein Wechsel im Vorzeichen des Dichroismus trat bei derjenigen Fl. ein, deren Brechungsindex sich dem gefundenen mittleren Index näherte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1179—80. [3/5.\*].) DÜSTERBEHN.

M. Rakusin, *Über das optische Drehungsvermögen der natürlichen Erdöle im polarimetrisch leeren Zustande.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1211; C. 1909. I. 1779.) Nach den bisherigen Beobachtungen geben die meisten Erdöle bei der Dest. rechtsdrehende Derivate. Der Vf. suchte zu entscheiden, ob die den aktiven Derivaten zugrunde liegenden natürlichen Rohöle Aktivität zeigen, und welches dann der Drehungswert und Drehungssinn ist. Er untersuchte zwei Rohöle aus Binagady und Bibi-Eybat vor u. nach der Entfärbung durch Fallenerde. Es zeigte sich, daß letztere einen tiefgreifenden Einfluß auf die natürlichen Rohöle ausübt: Die am tiefsten gefärbten, also geologisch ältesten Rohöle werden polarimetrisch leer, man kann in diesem Zustande die den Rohölen inwohnende optische Aktivität direkt messen und es ergibt sich, daß die natürlichen Rohöle ebenso rechtsdrehend sind, wie die bis jetzt untersuchten Erdölderivate. Auch nehmen bei natürlichen Filterdestillaten die Rotationskonstanten mit dem spez. Gewicht zu. Danach muß man annehmen, daß die hochaktiven-Rohöle in der Natur in Regionen liegen, die der Zone des Mutteröles am nächsten befindlich sind, u. daß im Muttererdöl selbst vielleicht der Sitz der optisch-aktiven Substanz im konz. Zustand zu suchen ist. Der Vf. verfolgte die Dest. von polarimetrisch leeren Erdölen im Polarimeter Schritt für Schritt. Wider jede Erwartung findet bei der Dest. nicht nur keine Racemisation der Fraktionen statt — es wurde auch bei kleinen Mengen schwache Rechtsdrehung beobachtet —, sondern auch keine Racemisation der Destillationsrückstände. Die optische Aktivität des Rohöles läßt sich gewissermaßen in den Rückständen einengen, konzentrieren (z. B. im Öl von Bibi-Eybat von  $+1,5$  auf  $+4^\circ$ , im Öl aus Binagady von  $+2,3$  auf  $+5,6^\circ$ ). Eine Änderung des Drehungssinnes — analog den Befunden bei der Cholesterindest. — findet bei der Dest. von Erdölen nicht statt.

Von einer ersten Verteidigung der anorganischen Hypothesen kann nun keine Rede mehr sein. Den Ursprung der optischen Aktivität des Erdöles auf den Erdmagnetismus zurückzuführen (vgl. WALDEN, Chem.-Ztg. 30. 1167; C. 1907. I. 582), geht nicht wohl an, da optisch-aktives Erdöl von optisch-inaktiven Wässern begleitet wird; sie ist wohl, wie WALDEN (Naturw. Rundsch. 16. 198) zuerst richtig annahm, im asymm. Bau der die Erdöle zusammensetzenden KW-stoff-Molekel begründet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1640—47. 22/5. [1/4.] Chem.-bakteriolog. Inst. von M. B. WERMEL-Moskau.) BLOCH.



**H. S. Shelton**, *Über Natrium und Chlor in Fluß- und Regenwasser*. Der Na- und Cl-Gehalt von Fluß- und Regenwasser ist für geologische und kosmologische Spekulationen von großer Bedeutung. Da aber für die gewöhnlichen Zwecke der Flußwasserunters. eine genaue Best. des Na und Cl häufig nicht erforderlich ist, u. daher diese Bestandteile oft aus der Differenz oder nach approximativen Methoden ermittelt werden, so muß man die über die Zus. von Flußwasser veröffentlichten Analysen, wenn man aus ihnen Schlußfolgerungen geologischer Natur ziehen will, mit gehöriger Vorsicht behandeln. Die Analytiker, welche Flußwasser untersuchen, sollten stets angeben, auf welchen Grad von Genauigkeit ihre Analysen Anspruch machen. (Chem. News 99. 253—54. 28/5.) HENLE.

**H. Ebert**, *Registrierung der dem Erdboden entquellenden Emanationsmengen*. Die früheren einschlägigen Arbeiten werden kurz rekapituliert. Es ist sicherer, die Bodenluft nicht erst in das Meßgefäß zu saugen, sondern die Leitfähigkeit in einer Bodenvertiefung kontinuierlich zu messen, womöglich zu registrieren. Eine solche Versuchsanordnung (München) wird ausführlich beschrieben. Ein 45 cm weiter, 110 cm tiefer Schacht ist durch einen oben und unten offenen Zinkzylinder seitlich abgedeckt. In ihm befindet sich ein Kondensator, aus zwei ca. 1 m langen konaxialen Zinkzylindern gebildet. Der äußere ist mit einer Hochspannungsbatterie verbunden, der innere mit dem Elektrometer. Ein sehr konstanter BRONSON-Widerstand bildet einen dauernden Nebenschluß zur Erde. Ionisation, Temp. und Barometerstand werden gleichzeitig registriert, erstere photographisch. Nur reine Emanation, deren Teilchen zunächst elektrisch vollkommen neutral sind, kommen dabei zur Wrkg. Die Zylinder werden gelegentlich ausgewechselt u. auf induzierte Elektrizität geprüft, für die die Kurven korrigiert werden.

Die dem Erdboden entsteigende Emanationsmenge hat, nach dem bisher vorliegenden Versuchsmaterial, eine deutliche tägliche und wahrscheinlich auch eine jährliche Periode mit einem Hauptmaximum am Vormittag und einem niedrigen Maximum um Mittag. Alle Elemente, welche die Luftzirkulation befördern, spielen bei den Kurven mit u. können die Wrkg. der Luftdruckschwankungen überdecken. Doch zeichnet sich jedes plötzliche Sinken des Barometers sofort mit einer Kurvenhebung ab. Registrierungen an anderen Orten wären sehr erwünscht. (Physikal. Ztschr. 10. 346—50. 15/5. [Februar.] München. Phys. Inst. d. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

## Analytische Chemie.

**Henri Vigreux**, *Apparat zur Bestimmung des Ammoniaks*. Der im Original durch 2 Figuren veranschaulichte App. dient zur Best. des  $\text{NH}_3$  nach KJELDAHL und nutzt die früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 1116; C. 1904. II. 1359) beschriebenen Einstichapp. von VIGREUX aus. Dieser App. besteht aus einer Einstichröhre von 15 cm Länge, welche 4 Ringe und 4 Scheiben mit je 4 Einstichen enthält u. durch einen Gummischlauch mit einem 25 cm langen, ebenfalls mit Einstichen versehenen Kühler verbunden ist, dessen Ende in den die titrierte Lsg. enthaltenden Kolben hineingetaucht werden kann. Der App. wird vertikal aufgestellt. Zweckmäßig ist eine im Original ebenfalls mit einer Abbildung versehene Anordnung von 4 oder mehreren derartigen App. Zu beziehen sind diese App. durch LEUNE in Paris. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 574—77. 20/5.) DÜSTERBEHN.

**Henri Vigreux**, *Apparat zur Bestimmung der Alkohole im Wein*. Der Kolben ist mit dem VIGREUXschen Einstichapp. (vgl. vorst. Ref.) durch eine geeignete, 2-mal

gebogene Glasröhre verbunden. Kühlmantel, Kolbenhalter und Brenner sind beweglich, wodurch sowohl bei moussierenden Weinen ein Mitreißen von Fl., als auch bei Kognaks etc. ein Überhitzen leicht vermieden werden kann. Eine Abbildung im Original erläutert die Anordnung des App. Zu beziehen sind die App. durch LEUNE in Paris. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 577—78. 20/5.) DÜSTERBEHN.

Adolf Koepsel, *Bemerkungen und Nachträge zu dem Aufsatz: „Über eine neue Methode zur fortlaufenden Analyse von Gasgemischen auf elektrischem Wege mit Anwendung auf die Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit von Gasen.“* Vergl. Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 377; C. 1908. II. 1289. Ein scheinbares Maximum der Abkühlungsfähigkeit der Gase erklärt sich aus der spezifischen Eigenschaft von Nickeldraht und fällt bei der Benutzung von Silberdraht fort. Mit Platindraht kann man nicht arbeiten, wie es LÉON (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1408) getan hat, da Pt bei den hohen Temp. katalytisch wirkt. Bei *Methan-Luftgemischen* tritt an glühendem Platin keine Explosion ein. Wenn solche Gasgemische gefährlich sind, rührt das voraussichtlich von beigemischem Kohlenstaub her, dessen B. in Bergwerken in erster Linie zu verhindern ist. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 11. 237—42. 15/5. [5/3.\*] Charlottenburg.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. Süchting, *Kritische Studien über die Humussäuren. I. Eine verbesserte Methode zur Bestimmung des Säuregehaltes von Böden.* Vf. gibt neben einer eingehenden Literaturbesprechung eine ausführliche Schilderung der Vers., welche ihn zu der früher (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 151; C. 1908. I. 760) mitgeteilten Methode geführt haben (vgl. auch Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 139; C. 1908. II. 980). (Landw. Vers.-Stat. 70. 13—52. 3/2. Bremen. Lab. der Moor-Vers.-Station.)

MACH.

E. Arntz, *Studien über Tonbestimmung im Boden.* Vf. erörtert die bisher vorgeschlagenen Methoden und ihre Mängel und empfiehlt auf Grund vergleichender Unterss. ein für die Praxis hinlänglich genaue Resultate lieferndes Verf., das im wesentlichen darauf beruht, daß der mit HCl vorbehandelte u. mit  $\text{NH}_3$  gekochte Boden sich durch mehrmaliges Abschlämmen von den Tonteilchen befreien läßt, und diese Tonteilchen nach dem Ausfällen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gesammelt und mit dem in HCl l. Anteil des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vereinigt zur Wägung gebracht werden.

Die Best. der Hygroskopizität nach MITSCHERLICH (Landw. Vers.-Stat. 59. 433 und MITSCHERLICH: Bodenkunde f. Land- u. Forstwirte 1905. 57) ist nach den hierauf gerichteten Unterss. des Vfs. nicht imstande, die eigentliche Tonbest. bei der Klassifikation der Böden zu ersetzen. (Landw. Vers.-Stat. 70. 269—306. 1/4. Bremen. Lab. d. Moor-Vers.-Station.)

MACH.

T. Zeller, *Eine einfache Methode zur Bestimmung des Nitrat- und Nitritstickstoffs in Gemischen und in Gegenwart organischer Substanzen.* Vf. verfährt in Abänderung der Methode von GAILHAT (Journ. Pharm. et Chim. [6] 12. 9; C. 1900. II. 397) wie folgt: Man kocht eine passende Menge der Unters.-Fl. mit einer gemessenen Menge  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. von bekanntem N-Gehalt in einem 100 ccm-Kölbchen bis auf etwa 2 ccm ein, füllt bis zur Marke auf, destilliert 40 ccm mit MgO und ermittelt so die noch unzers. Menge des N der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. Weitere 40 ccm reduziert man mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Eisen und bestimmt durch Dest. mit NaOH die Menge des Nitrat- u.  $\text{NH}_3$ -N. Enthält die Unters.-Fl.  $\text{NH}_3$ , so ist dieses gesondert durch Dest. mit MgO zu bestimmen. Ggw. von Ferrosalzen und von Carbonaten wirkt störend. Carbonate kann man mit Bariumchlorid vor der Behandlung mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ausfällen. Die mitgeteilten Prüfungs- und Beleganalysen lassen erkennen, daß das Verf. recht befriedigende Resultate liefert und zur Unters. von *Bakterienkulturen*

durchaus brauchbar ist. (Landw. Vers.-Stat. 70. 145—54. 3/2. Bromberg. Abt. f. Agrik.-Chem., Bakteriologie u. Saatzucht d. Kaiser Wilhelms-Inst.) MACH.

**Georg Wiegner**, *Über Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahls Methode, insbesondere in Milch.* Vf. bespricht das KJELDAHLsche Verf. und die hierfür vorgeschlagenen Modifikationen und gibt eine Vorschrift für genaue N-Bestst. in Milch, bei der der Hauptsache nach empfohlen wird, die mit reiner  $H_2SO_4$  unter Zusatz von 1 Tropfen Hg und  $K_2SO_4$  gewonnene Aufschließung, um das nicht oxydierte Fett zu entfernen, durch ein starkes Filter zu filtrieren, das Filtrat zunächst mit einem Teil der erforderlichen NaOH annähernd zu neutralisieren und nach dem Erkalten den Rest, sowie 100 ccm 17,5%ig. Kaliumsulfitlsg. (kein Zn) zuzugeben. Zur Dest. verwendet Vf. einen besonderen App. mit senkrechtem Kühler u. empfiehlt zur Titration das jodometrische Verf. anzuwenden. Die zwischen 2 Bestst. erreichbare Übereinstimmung wird bei der angegebenen Versuchsanordnung auf 0,7 mg festgesetzt. Für N-Bestst. in *Milch* erwies sich das Verf. von POPP (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 2. 263; C. 1906. II. 163) dem von KJELDAHL in der Genauigkeit als ebenbürtig, in der Schnelligkeit der Ausführung überlegen. (Journ. f. Landw. 57. 81—110. 3/5. Göttingen. Lab. f. Chemie u. Bakteriol. der Milch am Landw. Inst. d. Univ.) MACH.

**Luigi Sabbatani**, *Nachweis von Phosphor mittels der photographischen Platte.* Auf diese Weise läßt sich Phosphor in Organen, im Blut oder in ausgeatmeter Luft nachweisen, und zwar entweder, indem man die zu prüfende Substanz direkt in Berührung mit der Platte bringt, oder aber diese letztere den aus der Probe entwickelten Phosphordämpfen aussetzt. Im ersteren Falle läßt man auf die Bromsilbergelatine einen Tropfen der zu prüfenden Fl. (wass. Auszüge, Blut) oder ein Stückchen des Gewebes (Muskel, Gehirn, Leber) fallen, wäscht nach 10 Min. mit einem starken Wasserstrahl und behandelt mit den in der Photographie üblichen Fl., zur Entw. mit einem Gemisch gleicher Teile der Lsg. A. u. B. Lsg. A. 14 g  $Na_2CO_3$ , 2 g KBr und 600 ccm W. Lsg. B. 2 g Hydrochinon, 3 g Metol, 28 g Natriumsulfit und 600 ccm W. Zum Fixieren dient eine 20%ig. Natriumhyposulfitlsg. Enthält die Fl. oder das Gewebe Phosphor, so wird, je nach der Menge des vorhandenen Phosphors, an dem Berührungspunkte die Platte braun oder schwarz. Die Löslichkeit von Phosphor in W. ist nach Vf. 0,015—0,0079% und

#### Wässrige Lösungen

	bei direkter Berührung 1 Tropfen in 10 Min.	bei Einw. der Dämpfe 10 ccm in 1 Stde.
Phosphor . . . . .	$5,0 \times 10^{-8}$	$8 \times 10^{-7}$
Schwefelwasserstoff . . . .	$0,8 \times 10^{-6}$	$17 \times 10^{-7}$
Wasserstoffsuperoxyd . . .	$1,5 \times 10^{-8}$	0,0013

nimmt sehr stark mit der Temp. von 0—38° zu. Nach der anderen Methode bringt man in kleine, zylindrische, flache Bechergläser 10 ccm der zu prüfenden Fl., bzw. 10 g des feingeschnittenen Gewebes o. dgl., bedeckt die Gläser mit der Platte, die Gelatine nach unten, und behandelt nach 1 Stde. die Platte in der oben angegebenen Weise. Blut und Gewebe gesunder Tiere, oder gesunder, bzw. irgendwie kranker Menschen waren ohne Einfluß auf die Rk., die nach Vf. dem Phosphor selbst, nicht etwa radioaktiven Wrkgg., oder der B. von  $H_2O_2$ , Ozon u. dgl. zukommt. Die angegebene Rk. eignet sich auch zum Nachweis geringer Mengen Phosphor in der ausgeatmeten Luft eines vergifteten Tieres; sie wird begünstigt durch gleichzeitige Ggw. von  $H_2O$ -Dampf, bei einer etwas höheren Temp. der phos-



phorhaltigen M. und etwas niedrigeren der Platte. Ähnlich wie Phosphor wirken auf die photographische Platte noch  $H_2S$  und  $H_2O_2$  ein; die obige Tabelle gibt einen ungefähren Anhalt über die Empfindlichkeitsgrenzen dieser Rkk. bei gewöhnlicher Temp.

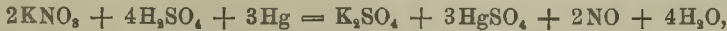
Bei gleichzeitiger Ggw. von  $H_2S$  genügt es, einige Tropfen einer Bleiacetatslg. hinzuzufügen, um die Rk. auf Phosphor allein ausführen zu können. Im übrigen sei auf die Originalarbeit selbst verwiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 468—75. 2/5.\* Parma. Pharmakolog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Nicolardot und Krell, *Analyse der Antimonlegierungen*. Das Verf. beruht auf einer Verallgemeinerung der Methode der Zers. der Nitate von SAINTE-CLAIRE DEVILLE. Erhitzt man das Prod. der Einw. einer Antimonlegierung durch  $HNO_3$  auf  $200^\circ$ , so bleibt das Bleinitrat unverändert und löst sich selbst in reinem W. wieder auf. Die Nitate der gewöhnlichen Metalle, welche teilweise zers. sein können, werden durch salpetersäurehaltiges W. wieder gel. Nur die Oxyde des Sb und Sn bleiben selbst in  $HNO_3$  ungel. Es ist übrigens nicht notwendig, bis auf  $200^\circ$  zu erhitzen, es genügt bereits eine Temp. oberhalb  $125^\circ$ , wenn man das getrocknete Gemisch längere Zeit auf diese Temp. erhitzt u. es in stark verd.  $HNO_3$  wieder aufnimmt. Ein lediglich auf dem Wasserbade getrocknetes u. mit salpetersäurehaltigem oder reinem W. behandeltes Gemisch gibt dagegen, im Widerspruch mit den Angaben von LEFORT, stets etwas Sb an die Fl. ab. Da die Zus. des erhaltenen Antimonoxyds nicht nur mit der Erhitzungstemp., sondern auch mit dem Verdünnungsgrad der  $HNO_3$  wechselt, so kann man das Oxyd nicht durch Glühen bis zum konstanten Gewicht bestimmen. Man filtriert daher die salpetersaure Fl. in kleinen Bisquitzylindern ab, wäscht den Nd. an der Pumpe aus, trocknet ihn u. reduziert ihn bei  $400^\circ$  im H-Strom. Man trennt das so erhaltene Gemisch von Sb und Sn nach einer der üblichen Methoden und bringt das Sn am besten als  $SnO_2$  zur Wägung. — Bei Antifriktionsbronzen empfiehlt es sich, das Cu elektrolytisch zu bestimmen, da die Ggw. von Sb- und Sn-Oxyden die Abscheidung des Cu in salpetersaurer Lsg. nicht stört. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 559—62. 20/5. Lab. d. techn. Abt. d. Artillerie.) DÜSTERBEHN.

Edward S. Simpson, *Analyse von Tantalerzen*. Folgendes Verf. ist zu empfehlen: Man schmilzt das zu analysierende Erz in einem Ni- oder Ag-Tiegel mit KOH, extrahiert die Schmelze mit W., säuert mit HCl an, kocht, verd. und kocht zwecks Ausfällung der Hydrate von  $Ta_2O_5$  u.  $Nb_2O_5$ . Dieselben werden in W. gel., mit HF angesäuert u. durch Zusatz von KF getrennt; nach Abfiltrieren des  $K_2TaF_7$  schlägt man Nb als Hydrat nieder, wägt es als Oxyd, bestimmt in einer zweiten Portion das Gewicht von  $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$  u. ermittelt die Menge des Tantaloxys aus der Differenz. Sn, Fe, Mn etc. werden im Filtrat von dem Gemisch der Hydroxyde bestimmt. — Daß GILES (Chem. News 99. 1. 25; C. 1909. I. 510) mit dem Aufschließen von Ta-Erzen durch Alkalien schlechte Erfahrungen gemacht hat, beruht auf Anwendung von zu wenig Alkali. (Chem. News 99. 243—44. 21/5. Perth, Westaustralien.) HENLE.

Karl Balthasar, *Maßanalytische Bestimmung von Calciumoxyd neben gelöster Kieselsäure*. Das Verf. eignet sich hauptsächlich für Fabriklaboratorien in Zementfabriken. 0,7 g einer Zementprobe werden mit HCl zers., im Erlenmeyerkolben 2 Minuten gekocht und die Fl. nach Zusatz von Salmiak, Essigsäure und  $NH_3$  mit einer gemessenen Menge  $\frac{1}{2}$ -n. Oxalsäure gefällt. Nach dem Absetzen des Nd. wird filtriert und im Filtrat die überschüssige Oxalsäure wie üblich mit  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlg. zurücktitriert. (Chem.-Ztg. 33. 646—47. 15/6.) RÜHLE.

**Clarence Quinan**, *Eine Modifikation der Lungeschen Methode zur quantitativen Harnstoffbestimmung*. Vf. empfiehlt das LUNGESCHE Gasvolumeter zu Harnstoffbestimmungen u. schlägt vor, den Apparat zu eichen unter Benutzung der Rk.:



und zwar entsprechen  $0,1357 \text{ KNO}_3 = 30 \text{ ccm NO}$  bei  $0^\circ$  u.  $760 \text{ mm}$  Druck. Ein bestimmtes Volumen Harn wird mit Natriumhypobromitlg. zersetzt u. das gebildete  $\text{N}$  unter Reduktion auf den Normaldruck bestimmt. (Journ. of Biol. Chem. 6. 173—79. 1/5. [20/2.] California Univ. Hearst Lab. of Pathology.) BRAHM.

**L. M. Lalin**, *Über eine Methode zur Stärkebestimmung in Cerealien mittels des Eintauchrefraktometers von Zeiß*. (Vgl. FRANK-KAMENETZKY, Chem.-Ztg. 32. 157; C. 1908. I. 1332.) Für die Stärkebestimmung mittels des Eintauchrefraktometers genügt es, die Stärke vollkommen zu verflüssigen; die B. von Maltose u. Dextrinen ist auf den Brechungskoeffizienten ohne wesentlichen Einfluß. Lsgg. von l. Stärke, welche mit  $7,5\%$ ig.  $\text{HCl}$  aus Kartoffelstärke gewonnen waren, und Lsgg., welche bei der Einw. von Diastase bis zum Verschwinden der Jodrk. erhalten wurden, ergaben ganz gleiche Refraktionswerte. In  $1-5\%$ ig. Lsgg. entspricht  $1 \text{ g}$  angewandeter Stärke in  $100 \text{ ccm}$  Fl.  $4 \text{ Tln.}$  der Refraktometerskala. Um den Stärkegehalt von Cerealien zu ermitteln, verfährt man folgendermaßen:  $2-3 \text{ g}$  feinstgemahlene Getreides werden mit wenig  $\text{W.}$  angerieben u. in ein Meßkölbchen von  $100 \text{ ccm}$  übergespült. Darauf werden  $0,2 \text{ ccm}$  einer  $1\%$ ig. Diastaselsg. zugesetzt, das Kölbchen  $5 \text{ Min.}$  im kochenden Wasserbade erhitzt und dann auf Zimmertemp. gekühlt. Man versetzt nochmals mit ebensoviel Diastaselsg., erhält nun  $\frac{1}{2}$  Stde. bei  $55-60^\circ$ , füllt zur Marke, filtriert und untersucht das Filtrat mit dem Refraktometer. Da in den Cerealien neben Stärke auch andere l. Stoffe vorhanden sind, so muß ein blinder Vers. ohne Diastasezusatz angestellt und die dabei ermittelte Refraktion in Abzug gebracht werden. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 32. 231—33. 15/5. München. Gärungschem. Lab. d. techn. Hochschule.) MEISENHEIMER.

**H. Lührig**, *Über Honigbeurteilung*. Auf Grund eigener Unterss. kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Fiehesche Rk. einen untrüglichen Beweis nach keinerlei Richtung bildet. Nicht einmal die Frage läßt sich damit beantworten, ob Honig auf höhere Temp. erhitzt worden ist. Vf. teilt sodann noch die Untersuchungsergebnisse von  $21$  reinen und von  $26$  gefälschten, bezw. verdächtigten Honigproben mit. (Pharm. Zentralhalle 50. 355—60. 6/5. [März.] Breslau. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) HEIDUSCHKA.

**Hammerschmidt**, *Neues Verfahren und Apparat zur Bestimmung des Fettes im Käse und in der Trockensubstanz desselben (Lipometrie)*. Vf. hat das von BURSTERT angegebene und von MÜHLBACH (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 193; C. 1908. I. 2113) ausgearbeitete Verf. der Fettbest. in Käse derart abgeändert, daß es in der handlicheren BABCOCK-Apparatur ausgeführt werden kann; hierbei konnten einige Verbesserungen vorgenommen und das Verf. für Massenuntersuchungen geeignet ausgearbeitet werden. Im Gegensatz zu der älteren Ausführungsart wird zum Auflösen des fein zerkleinerten Käses nur  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{D. } 1,65$ , verwendet, da sich die Ggw. von  $\text{Eg.}$  nicht nur nicht als notwendig, sondern als nachteilig, weil ein Teil des  $\text{Eg.}$  von dem Fett aufgenommen wird, herausgestellt hat. Für jede Best. werden  $5 \text{ g}$  Käse verwendet, der in einem kleinen Gefäß gewogen wird, das dann mittels Gummidichtung in den offenen Boden eines für den besonderen Zweck hergerichteten BABCOCK-Kölbchens eingesetzt wird. Die Auflösung wird durch  $30 \text{ ccm}$  der  $\text{S.}$  durch Erhitzen im Wasserbade auf  $100^\circ$  in  $20$

bis 35 Minuten bewirkt und nach dem Zentrifugieren das abgeschiedene Fett durch Nachfüllen von S. in die Skala gedrängt und bei 65° abgelesen. Wegen aller Einzelheiten ist das Original nachzulesen! (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 253 bis 260. Juni.) RÜHLE.

G. Perrier, *Bestimmung des Fettes in den Erzeugnissen der Schweinemetzgerei und, allgemeiner, in den wasserhaltigen Substanzen.* Eine rasche, in höchstens 3 Stdn. ausführbare Extraktion des Fettes in unveränderter Form wird in folgender Weise erreicht. Man zerreibt 10 g des Prod. (Leberpaste, Wurst etc.) in einem Mörser mit 3—4 g gewaschenem, trockenem Sand von Stecknadelkopfgröße, setzt unter fortgesetztem Rühren 20—25 g oder mehr wasserfreien Natriumsulfats hinzu, bis eine pulverförmige, nicht mehr am Mörser anhängende M. resultiert, überläßt dieselbe  $\frac{1}{2}$  Stde. sich selbst, packt sie in eine Filtrierpapierpatrone und erschöpft diese in einem geeigneten App. mit Ä. Die Extraktion ist in 2 Stdn. beendigt; der Ä. wird abdestilliert, der Rückstand 10 Min. entweder im Trockenschrank bei 110°, oder bei gewöhnlicher Temp. im Vakuum über  $H_2SO_4$  stehen gelassen, die Ätheratmosphäre aus dem Kolben durch trockene Luft verdrängt u. das Fett gewogen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 569—71. 20/5.) DÜSTERBEHN.

A. Olig und E. Brust, in Gemeinschaft mit H. Stumpf, *Zur Kenntnis der Bellierschen Reaktion und einiger Pflanzenöle.* Zu den Verss. dienten verschiedene Sorten Mohnöl, Baumwollsamölen und -stearin, Sesamöl, Maisöl, Rüböl, Erdnußöl, Olivenöl, Cocosfett, Palmfett, Palmkernfett u. Speiseleinsöl. Die Konstanten dieser Öle werden angegeben. Die Nachprüfung der BELLIESSchen Rk. hat ergeben, daß die Rk. eine allgemeine Rk. für alle Pflanzenöle und als Vorprüfung für den Nachweis von Pflanzenölen in Schmalz sehr gut geeignet ist. Ein Vorzug der Rk. gegenüber der WELMANSschen Rk. ist die größere Beständigkeit des die Rk. gebenden Körpers gegen die Behandlung mit gewissen Agenzien. Der Wert der Rk. kann erhöht werden, wenn die Zeitdauer für ihren Eintritt auf 20 Sek. erhöht wird. Eine bei Ausführung der Rk. mit Schmalz auftretende Rotfärbung kann auch auf eine Beimischung von Oleomargarin oder Talg deuten, worauf Rücksicht zu nehmen ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 17. 561—84. 15/5. [26/3.] Emmerich. Staatl. Chem. Unters.-Amt f. d. Auslandsfleischbeschau.) RÜHLE.

Charles H. La Wall, *Eine Methode zum Nachweis von kleinen Mengen spanischen Pfeffers in Ingwerbier und anderen Zubereitungen des Ingwers.* Nach dem Vertreiben der  $CO_2$  durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade wird das zu untersuchende Bier mit verd.  $H_2SO_4$  schwach angesäuert und mit 50 ccm Ä. ausgeschüttelt. Den Rückstand des Ä. verseift man  $\frac{1}{2}$  Stde. lang mit alkoh.  $\frac{1}{2}$ -n. KOH (auf je 10 mg Rückstand 1 ccm Lauge, mindestens 2 ccm), verdampft dann den A., löst den so erhaltenen Rückstand in W. und schüttelt die Lsg. mit Ä. aus. Die äth. Lsg. läßt man verdunsten, bei Ggw. von spanischem Pfeffer im Biere besitzt dieser Rückstand einen scharf beißenden Geschmack. (Amer. Journ. Pharm. 81. 218—19.) HEIDUSCHKA.

J. C. Schoute, *Zur quantitativen Reinheitsbestimmung von Leinkuchen und Leinkuchennmehlen.* Vf. bespricht die in Holland eingeführte Zählmethode, ihre zufälligen und systematischen Fehler und vergleicht damit eine von ihm ausgearbeitete Meßmethode; er kommt hierbei zu dem Ergebnis, daß an der Zählmethode als dem besten erreichbaren Verf. festzuhalten ist. Näheres siehe Original. (Landw. Vers.-Stat. 70. 181—247. 1/4. Januar 1908. Groningen.) MACH



F. Goldmann, *Kritik zur Harnzuckerbestimmung mit dem Glucosimeter nach Zeehandelaar*. Auf Grund seiner eigenen Erfahrungen erklärt Vf., daß eine colorimetrische Bestimmung des Harnzuckers nach dem Prinzip von MOORE-HELLER und der Modifikation von ZEEHANDELAAR nicht nur ungenaue, sondern von der Wirklichkeit ganz abweichende Zahlen geben kann, je nachdem man die Zeitdauer des Kochens auf eine kurze oder längere Zeit ausdehnt. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 19. 233—40. [2/4.\*] Berlin.) HEIDUSCHKA.

Paessler, *Bericht der Analysenkommission der „Deutschen Sektion“*. In Fortsetzung der früheren Arbeiten (Vf., Collegium 1908. 383; C. 1908. II. 1543) der Kommission sind an 6 Extrakten (Kastanien-, Fichtenrinden-, Myrobalanen-, fester und fl. kältlöslicher Quebracho- u. fester regulärer Quebrachoeextrakt) vergleichende Nichtgerbstoffbest. nach dem offiziellen Schüttelverf. ausgeführt worden, u. zwar mit amerikanischem, weißem Hautpulver (1), mit Freiburger weißem Hautpulver (2), die beide vor der Verwendung erst chromiert und gewaschen werden mußten, und mit Freiburger schwach chromiertem Hautpulver (3), das nur gewaschen zu werden braucht; ferner wurde nach dem ZEUTHENSchen Verf. (Collegium 1908. 366; C. 1908. II. 1297) unter Verwendung des Pulvers 3 gearbeitet. Das Pulver 2 war mehr von körniger als wolliger Beschaffenheit, so daß sein Aufnahmevermögen für den Gerbstoff etwas beeinträchtigt war, und die Nichtgerbstoffgehalte etwas höher ausfallen mußten; infolgedessen werden die damit erzielten Ergebnisse nicht weiter erörtert. Die Ausführung des ZEUTHENSchen Verf. wurde dahin abgeändert, daß 6,5 g des trockenen Hautpulvers angewendet und nach dem Auswaschen desselben die Filterlocke soviel wie möglich abgesaugt wurde, um mit einer Ergänzung des W. auf 20 g (plus Gewicht der Trockensubstanz des Pulvers) auszukommen, u. um nicht das W., wie ZEUTHEN vorschlägt, auf 35 g ergänzen zu müssen. Mit diesen beiden Abänderungen entspricht das ZEUTHENSche Verf. völlig dem offiziellen, nur wird bereits fertig chromiertes Hautpulver verwendet, u. erfolgt das Entfernen der l. Stoffe desselben auf einfachere Weise. Ferner sind verschiedene blinde Verss. mit verschiedenen Hautpulvern genau nach den Angaben PROCTERS (Collegium 1909. 137; C. 1909. I. 1730) ausgeführt worden, indes ohne Erfolg. Im übrigen ist es für das Ergebnis der Nichtgerbstoffbest. gleichgültig, ob bei dem blinden Vers. ganz niedrige oder höhere Werte gefunden werden, da bei der eigentlichen Analyse die l. Stoffe durch den Gerbstoff gefällt werden, also keine Fehlerquelle bilden können.

Die Ergebnisse der vergleichenden Verss. sind, daß die Analysen nach dem Schüttelverf. besser übereinstimmen als früher, eine Folge der größeren Vertrautheit der Analytiker mit dem Verf.; ferner zeigt sich, daß bei Verwendung des Hautpulvers 3 die nach dem Schüttelverf. und dem ZEUTHENSchen Verf. erhaltenen Werte der verschiedenen Kommissionsmitglieder (BOSCH, MOLL, PHILIPP, SICHLING, SLUYTER, KNABE) eher besser als schlechter übereinstimmen als die nach dem Schüttelverf. mit dem Hautpulver 1 erhaltenen Werte. Hinsichtlich der Höhe der Nichtgerbstoffgehalte hat sich ergeben, daß sowohl die für die einzelnen Extrakte gefundenen Mittelwerte hierfür, als auch die hieraus berechneten Mittelwerte für sämtliche 6 Extrakte bei den 3 Bestimmungsarten (Schüttelverf. mit Hautpulver 1 und 3 und ZEUTHENSches Verf. mit Hautpulver 3) übereinstimmen. Ferner folgt aus den Arbeiten der Kommission, daß das ZEUTHENSche Verf. Vorzüge vor dem offiziellen Schüttelverf. hat und daher allgemeine Einführung verdient. (Collegium 1909. 201—8. 12/6. [5/6.]) RÜHLE.

Karl Dieterich, *Die Säurezahlbestimmung der Harze*. Im Anschluß an die Mitteilung von MARCUSSON und WINTERFELD (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 16.

104; C. 1909. I. 1946) betont Vf., daß eine Methode allein zur Best. der Säurezahl bei den ungleich zusammengesetzten und veränderlichen Harzen nicht genügt, sondern nur mehrere Modifikationen. Die vom Vf. gewählten Bezeichnungen SZ. direkt u. SZ. indirekt sind von großem Wert. Wenn eine Art der Säurezahlbest. versagt oder zu schwankende Werte gibt, muß man andere Methoden heranziehen, vor allem muß man aber stets die Art der angewandten Methode bezeichnen. Wenn man auch die analyt. Methoden der Fette auf die Harze überträgt, so muß man doch immer individualisieren u. sich die großen Unterschiede zwischen der Natur der Fette u. Harze vor Augen halten. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 16. 137—39. Juni. Helfenberg.)  
ROTH-Cöthen.

**Horatio C. Wood, Jr.**, *Eine neue Methode für die chemische Prüfung von Mutterkorn.* Vorläufige Mitteilung. Schüttelt man Fluidextrakt (10 ccm Extrakt + 20 ccm W.) so lange mit Bzl. aus, bis letzteres farblos bleibt, verdunstet das Bzl. dieser vereinigten Ausschüttlungen und trocknet den Rückstand bei 40°, so ist die Menge dieses Rückstandes proportional der physiologischen Wrkg. des betreffenden Extraktes. Vollständig lassen sich die wirksamen Bestandteile durch Bzl. nicht ausziehen, und der ausgeschüttelte Fluidextrakt bleibt immer noch wirksam. Vf. nimmt daher an, daß noch ein 2. in Bzl. unl. wirksamer Stoff vorhanden ist. Die in Bzl. l. Substanz ist goldgelb, harzartig, l. in Ä., A., Essigäther u. Lsgg. von Hydroxyden; unl. in PAe., W. oder verd. SS. Beim Kochen der Substanz mit NaOH-Lsg. in einer Porzellanschale bildet sich ein kirschroter Rand, die Lsg. selbst ändert ihre goldgelbe Farbe in Rotbraun um. Eine Lsg. in verd. A. färbt sich an der Luft grün. (Amer. Journ. Pharm. 81. 215—18. Mai.) HEIDUSCHKA.

## Technische Chemie.

**P. Siedler**, *Über die künstlichen Zeolithe.* Ausführungen über Herst., Zus., Eigenschaften u. Verwendung der nach GANS (vgl. Chem. Ind. 32. 197; C. 1909. I. 2031 und frühere Mitteilungen) dargestellten künstlichen Zeolithe. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1019—24. 28/5. [4/3.] Berlin. Lab. d. RIEDELSCHEN A.-G.) HÖHN.

**Georg Buzek**, *Menge und chemische Zusammensetzung der Kupfolfengichtgase.* Bei der Unters. der chemischen Zus. von Kupfolfengichtgasen wird meist nur der CO<sub>2</sub>- u. CO-Gehalt analytisch bestimmt u. der Rest als N in Anspruch genommen. Ein solches Verf. kann zu ganz falschen Vorstellungen führen, besonders dann, wenn es sich darum handelt, aus der chemischen Zus. der Gichtgase auf den Verbrennungsprozeß und auf den Schmelzvorgang überhaupt Schlüsse zu ziehen. Die Unters. sollte stets auch auf den O-Gehalt der Gichtgase ausgedehnt werden. (Stahl u. Eisen 29. 712—14. 12/5. Trzynietz.)  
HENLE.

**A. H. Hiorns und S. Lamb**, *Einfluß kleiner Mengen Arsen und Antimon auf Kupfer.* Vf. stellten eine größere Reihe von Legierungen des Cu mit 0,05—2,89% As, bezw. 0,1—3,5% Sb durch Zusammenschmelzen von reinem Cu mit einer besonders dazu hergestellten As-, bezw. Sb-reichen Legierung her u. bestimmten an den genau analysierten Proben die Härte und die elektrische Leitfähigkeit und untersuchten die Struktur mkr. Interessenten müssen auf die Tabellen, Kurvenzeichnungen u. Mikrophotographien des Originals verwiesen werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 451—55. 15/5. [11/3.] Birmingham.)  
GROSCHUFF.

**Ludwig Topf**, *Neuerungen auf dem Gebiete der Mälzerei.* Besprechung der neuesten Fortschritte der Technik in der Fabrikation von Keimtrommeln, auf dem

Gebiete der *Kastenmälzerei* und in der Herst. von *Malzdarren* mit besonderer Berücksichtigung der von der Firma TOPF gebauten App. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 32. 233—37. 15/5. 243—48. 22/5.)  
MEISENHEIMER.

Gottfried Jakob, *Diagramm zur Ermittlung der Laboratoriumsausbeuten im lufttrockenen Malz und in der Malztrockensubstanz*. Es wird eine graphische Tabelle wiedergegeben, in welcher der Wassergehalt des Malzes in % als Abszisse u. die D. der Würzen als Ordinate aufgetragen ist und von der sich aus den genannten Daten die Laboratoriumsausbeute, berechnet auf lufttrockenes Malz und auf Malztrockensubstanz, ohne weiteres ablesen läßt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 32. 241 bis 243. 22/5. München.)  
MEISENHEIMER.

A. Simandl, *Studien zur Frage der verkürzten Tennenarbeit*. Im Gegensatz zu EMSLANDER (Ztschr. f. ges. Brauwesen 32. 77; C. 1909. I. 1276) kommt Vf. zu dem Resultat, daß die Auflösung des *Malzes*, welches nach EMSLANDERS Angaben hergestellt ist, am 6. Tage noch nicht die erwünschte ist. Atmungs- und Keimverlust sind voneinander unabhängig. Auch bei geringeren Mengen von Wurzelkeimen bleibt der Mälzungsschwand gleich groß. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 32. 229—31. 15/6. Betriebslab. d. Brauerei OSWALD BERLINER.)  
MEISENHEIMER.

A. Trillat, *Über die verschiedenen Zwecke des Acetaldehyds in Rotwein. Einfluß des Aldehyds des Rotweines auf die Bildung des Bodensatzes. Über den Mechanismus der Bindung des Aldehydrestes auf den Farbstoff des Weines*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 546—49. 550—55. 555—58. 20/5. — C. 1909. I. 954.)  
DÜSTERBEHN.

J. Lewkowitsch, *Die Fettkörper (Industrie und Analyse)*. Nach einem kurzen historischen Rückblick auf die Entw. der Chemie u. Industrie der Fette in Frankreich bespricht Vf. eingehender die Verseifung, d. h. die Hydrolyse der Fette. Diese geht nur bei Ggw. von W. vor sich, letzteres ist also das hydrolysierende Mittel, das allein für sich oder im Verein mit katalytisch wirkenden Agenzien, wie Basen, Säuren oder Enzymen verwandt werden kann. Von diesem Gesichtspunkte aus bespricht Vf. die verschiedenen älteren u. neueren Verseifungsmethoden, wobei er über eigene Verss. der Verseifung von Fetten durch  $H_2SO_4$  u.  $HCl$  unter verschiedenen Bedingungen sowie durch TWITCHELLS Reaktiv berichtet. Bei Anwendung von W. allein ist zur Verseifung eine ziemlich hohe Temp. nötig, die durch Zusatz von Basen oder starken SS. zum W. erniedrigt werden kann. Durch katalytische Mittel, die ein großes Emulsionsvermögen haben, wie z. B. durch Enzyme, kann die Hydrolyse sogar bei Bluttemp. oder der Temp. des Bodens vor sich gehen. Man versteht so, wie die Fermente der Samen oder des Pankreassaftes die hydrolytischen Rkk. des Zellenlebens begünstigen. Auf die gleiche Weise ist die Ranzidität der Fette zu erklären, die ebenfalls nur durch W., begünstigt u. beschleunigt durch Enzyme, hervorgerufen wird. Vf. geht sodann auf die Synthese der Fette ein, die auch durch Enzyme, katalytische Faktoren u. dgl. beeinflußt werden kann, die aber für die technische Darst. von Ölen nicht in Betracht kommt. Dagegen wird man den Anbau u. die Kultur von Ölsamen mit mehr Erfolg als bisher heben können. Vf. gibt dann statistische Angaben über die gesamte Ölundustrie von Marseille, Frankreich u. den anderen Ländern, bespricht die Stearinindustrie u. ihre neuesten Fortschritte sowie die Methoden der Glyceringewinnung. Die weitere Zukunft der Industrie der Fette u. Öle hängt von der Entw. der Analyse der Fette ab, deren Geschichte u. deren Aufgabe Vf. einer Besprechung unterzieht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. I—XLIV. 20/5. Vortrag vor der Société chimique de France [3/4.\*].)  
ROTH-Cöthen.



**Léo Vignon**, *Einfluß des kolloidalen Zustandes auf die Färbung*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 127. 73; C. 98. II. 455.) Vf. hat Gallerten aus je 5,5 g Stärke, bezw. Gelatine und 100 g W. mit Roccellin, Fuchsin und Kongorot gefärbt und die gefärbten Gallerten darauf bei gewöhnlicher Temp. mit 1000 cem destillierten W. behandelt. Die Färbung dieses W. nach 24 Stdn. lieferte einen ziemlich sicheren Aufschluß über die stattgefundenen Fixierung von Farbstoff. Es ergab sich, daß sich die Stärkegallerte wie Baumwolle, die Gelatinegallerte wie Wolle oder Seide verhält. Bei diesen Färbungen trat der doppelte Einfluß der durch den kolloidalen Zustand bewirkten molekularen Anziehung und der chemischen Konstitution der Gallerten deutlich zutage. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1195—97. [3/5.\*]; Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 678—81. 20/6.) DÜSTERBEHN.

**Léo Vignon**, *Färbeeigenschaften des Bleichromats*. Das gefällte, gewaschene, in W., A. oder Bzl. suspendierte Bleichromat färbt Seide, Wolle und Baumwolle in gleicher Weise u. unterscheidet sich dadurch völlig von den l. Farbstoffen, wie Orange II., Roccellin, Pikrinsäure etc. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 844; C. 1909. I. 1754). Außerdem bedarf es beim Bleichromat einer bedeutend größeren Menge von Farbstoff, als bei den l. Farbstoffen, um einen bestimmten Farbenton zu erzielen. Das Bleichromat wird durch die Gewebe nicht chemisch fixiert, vielmehr ist es hier ohne Zweifel die molekulare Attraktion, welche wirkt. Zu berücksichtigen ist ferner, daß die Gewebe sich physikalisch wie poröse Körper verhalten und das in W. suspendierte Bleichromat den Körnchen oder Micellen der Kolloide in falschen Lsgg. vergleichbar ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1329—31. [17/5.\*]; Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 675—78. 20/6.) DÜSTERBEHN.

**H. Wunderlich**, *Pyrophore Metalllegierungen zum Zünden von Gaslampen*. Es wird eine Metallzündvorrichtung für Gasaußenlampen beschrieben. Die Zündung geschieht in der Weise, daß ein Cermetallstift rasch über eine raue u. gehärtete Stahlfläche gezogen wird; hierdurch entsteht ein sehr heißes Funkenbündel, welches den Gasstrom zur Zündung bringt. Anschließend wird eine mit dieser Zündvorrichtung ausgerüstete Straßenüberspannung beschrieben. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 425 bis 430. 15/5. Karlsbad.) HENLE.

**Hugo Kühl**, *Die Patinabildung*. Vf. gibt eine Zusammenstellung der Erfahrungen, die man bis jetzt über die Patinabildung auf Bronzen gesammelt hat. (Pharm. Zentralhalle 50. 396—400. 20/5. Kiel.) HEIDUSCHKA.

## Patente.

Kl. 4r. Nr. 210588 vom 23/8. 1907. [4/6. 1909].

**Max von Unruh**, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung eines Glühkörpers durch Vermischen eines für Beleuchtungszwecke geeigneten feuerfesten Stoffes mit einer verbrennlichen Füllmasse, Trocknen und Ausbrennen der Füllmasse*. Dieses bekannte Verf. zur Herst. von Glühkörpern wird gemäß vorliegender Erfindung derart ausgeführt, daß *Magnesia* als bildsame M. mit *Thoriumoxyd* oder *Thoriumnitrat* innig vermischt und mit verbrennlichen Fasern oder Fäden, welche zuvor mit Leuchterdesalzen (Thor-, Cer- u. dgl. Salzen) getränkt werden, verknüpft wird, worauf durch Formen, Trocknen und Ausbrennen in der bekannten Weise die M. in einen porösen und entsprechend lichtkräftigen Glühkörper übergeführt wird.

Kl. 4r. Nr. 210640 vom 11/10. 1907. [8/6. 1909].

Georges Michaud und Eugène Delasson, Montreuil, Seine, *Verfahren zur Herstellung feuerfester Glühfäden, -käbme o. dgl. für Glühlichtbrenner*. Zur Herst. dieser Glühkörper wird der bekannten Mischung aus den Oxyden von Aluminium, Silicium, Magnesium oder Calcium mit denen des Thoriums, Ceriums oder anderer seltenen Erden schwarze Seife als Bindemittel zugesetzt; diese teigige M. wird sodann zu einem Faden geformt und dieser fortlaufend unter dem Schutze eines Carborundumrohres und unter Einw. elektrischer Lichtbögen getrocknet und innig verschmolzen.

Kl. 8m. Nr. 210341 vom 18/4. 1907. [27/5. 1909].

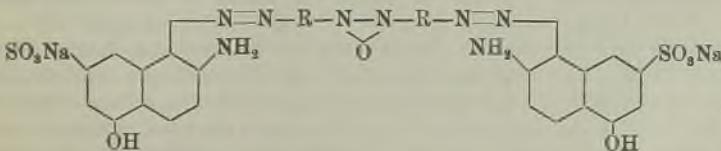
Deutsche Diamalt-Gesellschaft m. b. H., München, *Verfahren zur Erhöhung der Elastizität und der Zugfestigkeit von beschwerter Seide und Schappe*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß Seidenfäden, welche durch den Beschwerungsprozeß oder aus anderen Gründen an Stärke und Elastizität eingebüßt haben, einen Teil dieser wertvollen Eigenschaften durch Behandlung mit Malzextrakt, insbesondere mit dem von der Patentinhaberin hergestellten „Diastafor“, wiedergewinnen. Nebenbei wird auch noch in vielen Fällen der Glanz der Ware erhöht.

Kl. 8m. Nr. 210883 vom 26/8. 1908. [14/6. 1909].

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M., *Verfahren zum Färben von Halbseide mit Schwefelfarbstoffen in einem Bad*. Dieses Färbeverf. für Halbseide mittels Schwefelfarbstoffen beruht auf der Beobachtung, daß ein Zusatz von Diastafor, welcher gemäß brit. Pat. 13948/07 beim Färben mit Schwefelfarbstoffen auf Seide oder Wolle in mercerisierten Halbwooll- oder Halbseidenartikeln bei mittlerer Temp. reservierend auf die tierische Faser wirkt, bei erhöhter Temp. Halbseidenewebe jeder Art seitengleich zu färben gestattet. Die Regelung der Temp. richtet sich nach dem zur Verwendung kommenden Farbstoff; Schwarzausfärbungen müssen bei 80—90°, solche aller anderen Farben bei etwa 50—60° vorgenommen werden. Die Höhe der Temp. richtet sich danach, ob die Färbung völlig seitengleich gehalten oder ob die Seide stärker als die Baumwolle gefärbt werden soll. Das Verf. läßt sich sowohl bei gemusterten, als auch bei glatten Halbseidenstoffen anwenden.

Kl. 8m. Nr. 211029 vom 12/3. 1908. [18/6. 1909].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung echter, gelbroter bis violettroter Baumwollfärbungen*. Gelbrote bis violettrote Baumwollfärbungen von wertvollen Nuancen und hervorragenden Echtheitseigenschaften werden nach diesem Verf. erhalten, wenn man die aus *m*- und *p*-Azoxyanilin (bezw. deren Homologen) und 2,5-Aminonaphthol-7-sulfosäure in saurer Lsg. erhältlichen Disazofarbstoffe, die vorteilhaft nach alkal. Reduktion der in saurer Lsg. gebildeten Monoazofarbstoffe aus *m*- und *p*-Nitrodiazoverbb. und 2,5-Aminonaphthol-7-sulfosäure hergestellt werden können u. denen nachstehende Konstitution zukommt:



auf der Faser mit Diazoverbb. (2 Mol.) kuppelt. Die hierdurch erzielte Vergrößerung des Farbstoffmoleküls bewirkt eine bedeutende Vertiefung der Nuance sowie die

Unlöslichkeit und die damit verbundene Waschbarkeit der Farbstoffe. Durch Anwendung verschiedener Diazoverbb. lassen sich mit demselben Farbstoff verschiedenartige Effekte erzielen. Während der vom *m*-Azoxyanilin mit 2,5-Aminonaphthol-7-sulfosäure sich ableitende Farbstoff mit *p*-Nitrodiazobenzol ein lebhaftes Bordeaux ergibt, erhält man mit *m*-Nitrodiazobenzol ein sattes, gelbliches Rot. Die Farbstoffe, die den Kern des *p*-Azoxyanilins enthalten, zeichnen sich durch bläuliche Nuancen aus.

**Kl. 12g. Nr. 211066** vom 29/7. 1908. [19/6. 1909].

E. A. Franz Düring, Berlin, *Verfahren zum Einwirkenlassen von Chlor auf zu chlorierende oder zu oxydierende Flüssigkeiten oder Suspensionen verschiedener Körper*. Der direkten Verwendung von fl. Chlor bei den genannten Rkk. stellten sich bisher erhebliche Schwierigkeiten (B. von Nebenreaktionen, Überoxydation etc.) entgegen, die nach vorliegendem Verf. dadurch vermieden werden sollen, daß das flüssige Chlor durch die Fl. nicht berührende *Streudüsen* oder dergl. auf die gut bewegten Fl. als feiner Regen vorteilhaft unter Aufrechterhaltung des durch seine Verdunstung erzeugten Druckes verstäubt wird; hierdurch wird das Chlor unter Ausnutzung seiner Verdunstungskälte in feinsten Zerteilung mit den Fl. in Berührung gebracht u. eine vorhergehende Vergasung unnötig gemacht. Mit gleichem Effekt kann man auch die Fl. in einem Zylinder oder turmartigen Behälter, der zweckmäßig mit Platten, Sieben, Kugeln oder anderen zur Verteilung der Fl. dienenden Vorrichtungen ausgestattet ist, stetig herabrieseln lassen, während das verflüssigte Chlor durch Düsen, die zweckmäßig seitlich angeordnet sind, fein verteilt in den Behälter eingeführt wird.

**Kl. 12h. Nr. 210821** vom 6/10. 1906. [11/6. 1909].

Aloys Adrien Naville, Phillippe Auguste Guye u. Charles Eugène Guye, Genf, *Verfahren zur Durchführung endothermischer Gasreaktionen*. Dieses Verf. beruht auf der Beobachtung, daß ein durch Wechselstrom erzeugter elektrischer Flammenbogen, der in einem drehenden magnetischen Feld angeordnet ist, welches seinerseits wiederum von einem Wechselstrom gespeist wird, dessen Periodizität von der des Flammenbogens verschieden ist, diesem eine doppelte Bewegung verleiht, die zur Erzeugung chemischer Rkk. in Gasen sehr günstig ist, insbesondere zur *Oxydation von atmosphärischem Stickstoff* zwecks Herst. von *Salpetersäure* u. *Nitraten*, wenn dieser Flammenbogen in Luft zum Überspringen gebracht wird. Dieses Verf. hat außerdem den großen Vorteil, eine *Regelung der Rotation des Flammenbogens* zu ermöglichen, indem man seine Stabilitätsbedingungen mit der günstigsten Ausbeute in das zweckmäßigste Verhältnis bringt. Die Regelung der Stabilität kann auf diese Weise ohne Änderung der Bedingungen des den Flammenbogen speisenden Stromes (Stromstärke, Frequenz, regelbare Selbstinduktion oder Hilfswiderstand) geschehen.

**Kl. 12i. Nr. 210216** vom 29/11. 1906. [24/5. 1909].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Patentanm. ist die Priorität der franz. Patentanm. vom 29/11. 1905 gewährt worden.)

Louis Emile Muller dit Louis d'Emile Muller und Louis Hippolyte Baraduc, Paris, *Verfahren zur Gewinnung von Verbindungen von Silicium mit Metallen (Metallsiliciden oder Metallcarbosiliciden)*. Die Darst. von *Metallsiliciden* oder *Metallcarbosiliciden* geschieht nach diesem Verfahren dadurch, daß man Metalloxyde oder metalloxydische Erze mit *Siliciumoxy-carbid (Siloxycen)* oder mit amorphem oder kristallinischem *Siliciumcarbid (Carborundum)*, vorteilhaft unter Zusatz von Flußmitteln (Aluminiumverb., Bariumsulfat, Borax, Kalk, Magnesia,



Natriumcarbonat, Natriumsulfat, Kryolith, Kochsalz etc.) mehr oder minder hohen Temp. aussetzt, wobei die Erhitzung auch mittels elektrischer Energie (Lichtbogen oder Widerstandsmasse) erfolgen kann. Auch können bei Verwendung sauerstoffreicher Metalloxyde der Mischung kohlenstoffhaltige Substanzen zugefügt werden.

Die nach diesem Verf. erhältlichen Metallsiliciumverbindungen sind vielfacher Verwendung fähig; ihre große Härte, die größer ist als die der entsprechenden Carbide und selbst die des Carborundums, macht sie zur Herst. von *Schleifsteinen* geeignet, indem man entweder die Siliciummetallverb. schmilzt und in eine Form gießt oder durch Agglomeration der körnigen Siliciumverb. mit Hilfe eines geschmolzenen Metalls, von Kautschuk, Magnesiumoxychlorid oder endlich mit Hilfe porzellanartiger Tone. Die Schmelzbarkeit der Siliciummetallverb. (Metallsilicide) u. Metallcarbosilicide bei verhältnismäßig wenig hoher Temp., ihre Leichtflüssigkeit, wenn sie einmal geschmolzen sind, ihre weit geringere Oxydationsfähigkeit gegenüber der von gewöhnlichen metallurgischen Prodd u. ihre hohe D., die eine wertvolle Eigenschaft für ihre Einverleibung in geschmolzene Metallbäder darstellt, leisten vorzügliche Dienste bei der *Gewinnung von Stahl ohne Gußblasen, beim Frischen von Gußstahl* u. bei der Herst. von speziellen Stahlsorten etc. Ihre fast vollkommene Widerstandsfähigkeit gegenüber den meisten chemischen Agenzien, sowohl SS. als Salzen, sowohl in Lsg. als in festem Zustande, kann mit gutem Erfolg benutzt werden, um spezielle Stahlsorten für *Schiffsschrauben, Platten, Behälter etc. für den Gebrauch in der metallurgischen oder chemischen Industrie* herzustellen.

**Kl. 12i. Nr. 210324** vom 13/10. 1906. [27/5. 1909].

Fritz Spitzer, Essen, Ruhr, *Verfahren zur Gewinnung von Stickoxyden aus Stickstoff und Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen mittels des elektrischen Flammenbogens*. Das Verf. bezweckt, die im elektrischen Lichtbogen gebildeten Stickoxyde aus dem heißesten Teil desselben ohne merkliche Zers. abzuführen, was bisher (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 11. 723 und F. BRODE, „Oxydation des Stickstoffs in der Hochspannungsflamme“, Halle 1903) infolge des Ausweichens der h. Teile des Lichtbogens vor dem gekühlten Absaugungsrohr nicht gelang. Dies soll nun dadurch erreicht werden, daß man den vertikalen Flammenbogen mit einem zweckmäßig von außen gekühlten Rohr umgibt und die Gase aus dem heißesten Teil des Flammenbogens durch ein oder mehrere gekühlte Rohre ableitet, wobei man eine Elektrode, u. zwar zweckmäßig die obere des Flammenbogens selbst, zum Abführen der Gase benutzen kann.

**Kl. 12i. Nr. 210803** vom 12/6. 1904. [11/6. 1909].

Carl Uebel, Darmstadt, *Verfahren zum Konzentrieren verdünnter Salpetersäure durch Destillieren mit Schwefelsäure*. Das Wesen dieses Verf. besteht darin, daß man bei der bekannten Konzentration verd. Salpetersäure durch Dest. mit Schwefelsäure eine stufenweise Konzentrierung derart vornimmt, daß man zunächst die verd. Salpetersäure bei höherer Temp. mit einer Schwefelsäure von mittlerer Stärke destilliert, wodurch sie vorkonz. wird, und dann das Destillat, um es höher zu konz., mit stärkerer Schwefelsäure bei niedriger Temp. behandelt. Dabei dient die gleiche Schwefelsäure für beide Operationen: zuerst für die Hochkonzentration, darauf in verdünnterem Zustande für die Vorkonzentration. Läßt man nun die bei der Hochkonzentration abdestillierenden Salpetersäuredämpfe in einen auf etwa 85–95° gehaltenen Dephlegmator eintreten, ähnlich wie bei dem Verf. gemäß Pat. 85042 (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. B. 245), so werden sie nochmals in abziehenden Säuredampf von höchster Konzentration u. in zurückfließende dünnere S. gespalten, welche letztere aufs neue der stufenweisen Dest. unterworfen wird.

Die praktische Ausführung des Verf. läßt sich danach etwa folgendermaßen gestalten: Zwei Destilliergefäße sind in der Weise miteinander verbunden, daß die zur Salpetersäurekonzentration dienende etwa 80%ige Schwefelsäure — der Menge nach ungefähr das Dreifache der zu konz. 50%igen Salpetersäure — nacheinander erst das eine, dann das andere Destillationsgefäß passiert, während die verd. Salpetersäure direkt in das zweite Gefäß eintritt. Aus diesem letzteren destilliert nun bei einer Temp. von etwa 160—170° eine auf etwa 65—75% angereicherte Salpetersäure ab. Sie wird entweder in Dampfform oder nach vorheriger Verflüssigung in das erste Gefäß eingeführt, aus dem unter der Einw. der dortigen konzentrierteren Schwefelsäure bei einer Temp. von etwa 120—130° ein Salpetersäuredampf von etwa 80—90% abdestilliert. Der letztere erleidet in dem oben erwähnten Dephlegmator eine weitere Konzentration bis zu 95% u. mehr u. wird dann in geeigneten Kondensationsvorrichtungen verflüssigt. Will man nur mit einem Konzentrationsgefäß, in welchem man die S. während des ganzen Prozesses beläßt, arbeiten, so führt man der Schwefelsäure zuerst eine bereits vorkonzentrierte Salpetersäure behufs Hochkonzentration, und darauf, nachdem sie sich selbst bis zu gewissem Grade verd. hat, eine verdünntere Salpetersäure zwecks Vorkonzentration zu, um sie schließlich selbst wieder, ohne sie aus dem Gefäß herauszunehmen, auf die ursprüngliche Konzentration zu bringen. Es ist ohne weiteres klar, daß man nach diesem Verf. auch die *Abfallsäure mancher Nitrierprozesse* konz. kann, indem man gleich die darin enthaltene Schwefelsäure als wasserentziehende Substanz benutzt. Auch kann man die im letzten Teil des Destillationsprozesses in stark verd. Zustande auftretenden Salpetersäuredämpfe durch Einführung in einen Dephlegmator einer Vorkonzentration unterwerfen.

**Kl. 12i. Nr. 210804** vom 17/9. 1907. [10/6. 1909].

**François Duveusart**, Kadikeuy (Skutari), Konstantinopel, *Verfahren zur Darstellung von Natriumsulfit und Chlorammonium durch Umsetzung von Natriumchlorid mit Ammoniumsulfit*. Das wesentliche Merkmal dieser an sich bekannten Umsetzung (vgl. Patente 80185 u. 43921) besteht darin, daß dieselbe in der Wärme geschieht, und zwar verfährt man in der Weise, daß man zu einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfit eine genügende Menge Kochsalz gibt, die Lsg. erhitzt, in der Wärme den erhaltenen Nd. von Natriumsulfit abscheidet, sodann die Mutterlauge behufs Abscheidung von Salmiak abkühlt, hierauf die Mutterlauge nach Zugabe von Ammoniumsulfit und einer entsprechenden Menge Kochsalz wieder erhitzt, den erhaltenen Nd. von Natriumsulfit in der Wärme abscheidet, sodann die Lsg. zur Abscheidung von Salmiak abkühlt etc.

**Kl. 12i. Nr. 210885** vom 3/6. 1908. [14/6. 1909].

**William Gossage & Sons, Limited**, Widnes (Lancaster, England), *Verfahren zur Herstellung von Alkalisilicat in einem unmittelbar gebrauchsfertigen, leicht löslichen Zustande*. Ein ll. Alkalisilicat erhält man nach diesem Verf., indem man Natrium- oder Kaliumsilicat beliebigen Ursprungs oder beliebiger Herst. oder eine Mischung dieser Silicate, während sie sich in einem geschmolzenen Zustande befinden, beispielsweise in demjenigen, in welchem sie durch Zusammenschmelzen des Alkalibestandteiles und des kieselsäurehaltigen Materiales gewonnen werden, der Einw. von *Wasserdampf* oder *Luft* oder einem *Gemisch von Wasserdampf* oder *Luft* aussetzt, wobei der Dampf oder die Luft unter Druck in das geschmolzene Silicat, bezw. in das Silicatgemisch oder durch oder gegen dasselbe gepreßt wird. Dies geschieht zweckmäßig so, daß man den Dampf oder die Luft mit beträchtlicher Kraft gegen das geschmolzene Silicat oder das Silicatgemisch bringt, wenn es den Kessel verläßt, in welchem es in geschmolzenem Zustande hergestellt wird.

Die zur Verwendung kommende Luft kann k. oder h. sein, während der Wasserdampf auch überhitzt sein kann. Das auf die beschriebene Weise hergestellte Silicat oder Silicatgemisch, das in seinem Aussehen der Baumwolle ähnelt, kann, wiewohl es trocken ist, leicht in h. oder sd. W. aufgelöst werden, ohne einer vorherigen Zerkleinerung zu bedürfen.

**Kl. 12k. Nr. 210590** vom 26/5. 1908. [7/6. 1909].

**R. Oettner**, Pölitz, Pomm., *Vorrichtung zur Verhinderung des Übertretens von Teer mit dem Ammoniakwasser aus der Scheidegrube in die Ammoniakwassergrube.* Diese Vorrichtung zur Verhinderung des Übertretens von Teer mit dem Ammoniakwasser aus der Scheidegrube in die Ammoniakwassergrube besteht aus einem sich nach unten verbreiternden konischen Rohr, welches in das untere Ende des in der Scheidegrube befindlichen Schenkels des in die Ammoniakwassergrube führenden Überlaufrohres eingesetzt ist u. auf einem eine Öffnung in der Mitte aufweisenden, unten an dem Überlaufrohr befestigten Teller ruht, der außerdem mit mehreren Abflußöffnungen u. daran angesetzten, schräg nach unten gerichteten Abflußrohren ausgestattet ist.

**Kl. 12k. Nr. 210902** vom 3/4. 1908. [14/6. 1909].

**Heinrich Koppers**, Essen, Ruhr, *Sättigungsapparat für die Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak.* Bei der Herst. des schwefelsauren Ammoniaks zeigt es sich, daß sich an den Innenwandungen des Gasraumes (Glocke) des Sättigungsapp. mit der Zeit große Salzmassen absetzen, das Ammoniak „kriecht“. Dieses Kriechen des Salzes bringt erhebliche Störungen im Betriebe mit sich, indem sich die Öffnungen zusetzen oder das später klumpenweise herabfallende Salz Störungen verursacht. Diese Salzablagerungen haben ihren Grund darin, daß das aus dem Säurebad austretende Gasdampfgemisch nicht gesättigt ist und daher an den Gefäßwandungen eine Verdunstung des Lösungsmittels, das ist W., stattfindet. Infolge dieser Verdunstungen scheidet sich das Salz krustenförmig aus. Gemäß vorliegender Erfindung soll diese Krustenbildung durch Benetzung der Wandungen verhindert werden; dies kann direkt durch zeitweises Bebrausen der Innenwandungen des Gasraumes (Glocke) oder indirekt durch Abkühlen der Glocke von außen geschehen; da das aus dem Säurebad tretende stark erwärmte Gas einen hohen Gehalt von Wasserdampf hat, so kondensiert sich der Dampf an den gekühlten Innenwandungen der Glocke, bevor eine Salzausscheidung eintreten kann, u. die letztere wird nun, da die Wände feucht bleiben, völlig vermieden.

**Kl. 12k. Nr. 211067** vom 25/11. 1908. [18/6. 1909].

**Cyanid-Gesellschaft** m. b. H., Berlin, *Verfahren zum Mahlen von Carbid.* Durch Einw. von feuchter Luft im Mahlraum der Carbidmahlmaschinen auf den sich bildenden Carbidstaub entstehen explosive Gasgemische, welche bei Funkenbildung o. dgl. leicht zu *Explosionen* führen. Funkenbildung tritt aber beim Vermahlen des Carbids oft auf, da sich im Handelscarbid harte metallische Einschlüsse befinden. Nach dem vorliegenden Verf. wird dieser Übelstand dadurch beseitigt, daß der abgeschlossene Mahlraum der Mahlmaschine mit trockenem Stickstoff angefüllt wird. Hierdurch werden einerseits Explosionen vermieden, andererseits wird aber erreicht, daß, wenn Funkenbildung und dadurch lokale Erhitzung des Carbids eintritt, diese zur B. des wertvollen *Kalkstickstoffs* führt. Führt man an Stelle von Stickstoff andere inerte Gase oder trockene Luft in den Mahlraum ein, so zeigt sich stets ein Verlust an Carbid, da sowohl Luft, wie Kohlensäure, Kohlenoxyd o. dgl. auf Carbide unter Zers. einwirken.



Kl. 12i. Nr. 210273 vom 10/11. 1906. [25/5. 1909].

Eugen Grün, Győr (Raab, Ung), *Verfahren zur Darstellung hochprozentiger Pottasche aus Schlempekohle*. Das vorliegende Verf. geht von der bekannten Abscheidung von Alkalibicarbonat aus alkalicarbonathaltigen Lsgg. aus (s. DAMMER, Handbuch der anorganischen Chemie, II. Bd., II. Abt., 1894, S. 92) und beruht im Wesen darauf, daß aus der aus Schlempekohle gewonnenen, mit Sulfaten und Chloriden stark verunreinigten Lauge durch Einhalten einer bestimmten Temp. und Konzentration der Lsg. beim Einleiten von Kohlensäure, Unterbrechen der Einleitung beim Sinken auf einen bestimmten Konzentrationsgrad das Kaliumbicarbonat möglichst vollständig zur Ausscheidung gelangt, während die sonst in Lsg. befindlichen Salze zum großen Teil in Lsg. bleiben. Hiernach wird das neue Verf. in der Weise ausgeführt, daß in die aus Schlempekohle dargestellte Lauge nach vorhergegangener teilweiser Ausscheidung der Nebenprod. bei einer Konzentration von mindestens 40° Bé. und einer Temp. von etwa 40—50° Kohlensäure eventuell unter Druck eingeleitet wird, wobei aus der entsprechend gekühlten Fl. Kaliumbicarbonat ausfällt; bei einer Konzentration der Lsg. von mindestens 39° Bé. wird das Einleiten von Kohlensäure unterbrochen, da bei weiterem Einleiten infolge Sättigung der Lauge mit Natriumbicarbonat letzteres in bedeutendem Maße mitfallen und hierdurch ein minderwertiges Endprod. erhalten würde. Die zurückbleibende Lauge wird sodann entsprechend stark eingedampft, das Natriumbicarbonat durch Erhitzen in Carbonat verwandelt und die rückbleibende Lsg. neuerdings mit Kohlensäure in der früher erwähnten Weise behandelt, wobei ein weiterer Teil des Kalis als Bicarbonat ausfällt.

Kl. 12i. Nr. 210274 vom 13/7. 1907. [25/5. 1909].

C. T. Speyerer & Co., Berlin, *Verfahren zur Vermeidung der Staubentwicklung in Kalisalzermühlen*. Nach vorliegendem Verf. wird die bereits übliche *Staubdeckung in Kalimühlen* in der Weise vorgenommen, daß man die zu vermahlenden Salze nicht mit reinem W. besprengt, sondern mit *Laugen*, in denen hochprozentige *Kalisalze* gelöst sind. Auf diese Weise kann leicht bewirkt werden, daß der Kaligehalt der zu behandelnden Salze genau entsprechend der durch die Aufnahme von W. erfolgenden Gewichtszunahme oder in noch höherem Maße vergrößert wird, so daß nicht nur die Staubdeckung, sondern zugleich eine bei sehr armen Salzen zuweilen erwünschte *Vermehrung des Kaligehalts* erreicht wird.

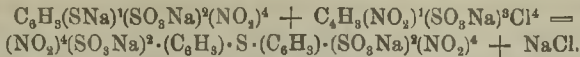
Kl. 12i. Nr. 211068 vom 23/1. 1908. [19/6. 1909].

Hieronymus Kossuth, Eisleben, *Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Ätzalkali unter gleichzeitiger Gewinnung von Brom*. Das vorliegende Verf. besteht in einer Vereinigung der üblichen *Chloralkalielektrolyse* unter Verwendung von Chloralkalilösungen sowohl als Kathoden- als auch Anodenflüssigkeit u. der üblichen *Bromgewinnung* aus Endlaugen der Chlorkaliumfabriken mittels Chlors; zu dem Zweck verwendet man bei der Elektrolyse im Anodenraum Lsgg., die wie die Endlaugen der Chlorkaliumfabriken *Bromsalze* enthalten, während man an der Kathode Lsgg. verwendet, die nur Chloralkalien enthalten. Man gewinnt dann, wenn die Durchfußgeschwindigkeit der Anodenlsg. ihrem Bromgehalt angepaßt wird, neben Ätzalkali statt des Chlors sofort das wertvollere Brom, das außerdem den Vorzug hat, Elektroden und Diaphragmen wenig anzugreifen.

Kl. 12q. Nr. 210564 vom 21/7. 1907. [2/6. 1909].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Sulfosäuren des Thioanilins*. Sulfosäuren des Thioanilins werden nach diesem Verf. in glatter Rk. erhalten, wenn man *p-Nitrophenol*, bezw. seine Sulfo-

säuren in alkal. Lsg. auf *p*-Nitrochlorbenzolsulfosäure in der Wärme einwirken läßt und die gemäß nachstehender Gleichung entstandenen *Dinitrodiphenylsulfidsulfosäuren* mit Reduktionsmitteln behandelt:



*Dinitrodiphenylsulfidsulfosäure*, *Natriumsalz*, durch Sieden einer konz. Lsg. von *p*-nitrothiophenolsulfosaurem Natrium mit Zusatz der zur B. des Thiophenolats notwendigen Menge Natronlauge u. einer wss. Lsg. von *p*-chlornitrobenzolsulfosaurem Natrium am Rückflußkühler, gelbgefärbtes, krystallinisches Pulver, das bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkal. Lsg. und nach dem Ansäuern mit Salzsäure die *Thioanilindsulfosäure* als grünes, krystallinisches Pulver ergibt. Der Prozeß verläuft ebenso, wenn man von *p*-Nitrothiophenol ausgeht. Das zunächst gebildete *Natriumsalz der Dinitrodiphenylsulfidmonosulfosäure*,  $(\text{NO}_2)^4\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)^4 \cdot (\text{SO}_3\text{Na})^2$ , orangefarbene Krystalle, ergibt bei der Reduktion die *Thioanilinmonosulfosäure*.

Kl. 12 q. Nr. 210806 vom 25/4. 1907. [10/6. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Azoxy- und Azobenzol*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß man die *Reduktion von Nitro- und Azoxybenzol* in glatter und einfacher Weise mit Hilfe von Kohle vornehmen kann. Zur Ausführung der Reduktion werden die genannten Benzolderivate mit Kohle und Alkali, gegebenenfalls unter Zusatz von Verdünnungsmitteln, w. z. Benzol, Toluol oder Solventnaphtha etc. erhitzt.

Kl. 15 i. Nr. 210807 vom 23/3. 1907. [11/6. 1909].

Hermann Breitner und Josef Steinbach, Wien, *Vervielfältigungsmasse aus Kaolin und Glycerin*. Diese in üblicher Weise aus Kaolin u. Glycerin bestehende Vervielfältigungsmasse ist gekennzeichnet durch einen Zusatz von *unterschwefligsaurem Natrium (Natriumthiosulfat)*, wodurch die Schrift der Abdrücke nachdunkelt.

Kl. 16. Nr. 210808 vom 18/5. 1907. [10/6. 1909].

Egidio Pollacci und Gino Pollacci, Pavia, Ital., *Verfahren zur Herstellung eines Düngemittels aus Calciumcyanamid*. Die schädlichen Nebenwrkgg. des als Düngemittel verwendeten Calciumcyanamids rühren von Begleitstoffen desselben her; besonders nachteilig wirkt die *Kaustizität*, die von dem in dem Calciumcyanamid enthaltenen Ätzkalk u. dem Ammoniak, das es reichlich entwickelt, herrührt; ebenso schädlich ist die Wrk., die durch eine Nitrilgruppe, die es enthält, verursacht wird, indem auf die Pflanzen schädlich wirkende KW-stoffe entwickelt werden, was sich dann zeigt, wenn man das Calciumcyanamid auf feuchten Boden bringt. Alle diese schädlichen Wrkgg. sollen nach vorliegendem Verf. durch Behandlung des Calciumcyanamids mit *verd. Schwefelsäure* verhindert werden.

Kl. 18 a. Nr. 210742 vom 28/10. 1905. [7/6. 1909].

J. Savelsberg, Papenburg a. Ems, *Verfahren zum Zusammensinternlassen von feinen oxydischen Erzen und Hüttenprodukten, insbesondere Eisenerz, Manganerz, Kiesabbränden und Gichtstaub*. Das Verfahren beruht auf der Erkenntnis, daß, wenn man aus einer Mischung des feinen oxydischen Erzgutes mit Brennstoff letzteren durch Hindurchleiten eines Luftstromes herausbrennt, eine genügend hohe Temp. erzeugt werden kann, um die Erzteilchen zusammenzusintern u. zusammenzubacken.

**Kl. 18b. Nr. 210809** vom 8/10. 1907. [10/6. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 197591 vom 15/7. 1906; vgl. C. 1908. I. 1750.)

**Eisenhütten-Aktien-Verein Düdelingen**, Düdelingen, Luxemburg, *Verfahren zur Behandlung heißgehender Einsätze in der basischen Bessemerbirne durch Zusatz von eisenoxydhaltigen Stoffen und Kalk zwecks Abkürzung des Nachblasens*. Bei Ausführung des Verfahrens des Hauptpat. hat sich gezeigt, daß man einen Teil der Eisenoxyde in der zuzusetzenden Mischung vorteilhaft durch *Oxyde des Mangans* ersetzen kann. Die Wirkung ist die, daß ein kleiner Teil der Manganoxyde durch den Phosphor des Eisenbades reduziert wird, während der größere Teil von der Schlacke aufgenommen wird. Da die Schlacke hierdurch dünnflüssiger wird, so wird durch den Zusatz von Manganoxyden die Entphosphorung des Eisenbades noch weiter erleichtert.

**Kl. 80b. Nr. 210085** vom 6/1. 1907. [22/5. 1909].

**Carl Caspar**, Stuttgart, *Verfahren zur Herstellung von für Schmelzgefäße u. dgl. geeigneten Massen*. Zur Herst. von für Schmelzgefäße u. dgl. geeigneten MM. aus reinem, amorphem *Aluminiumoxyd* und *Bindeton*, gegebenenfalls unter Zusatz von gebranntem *Magnesit*, *Dolomit* o. dgl., bedarf es eines besonderen *Aluminiumoxyds*; ein solches wird nach vorliegendem Verf. dadurch erhalten, daß reines, amorphes *Tonerdehydrat* durch Zusatz von W. zu kleineren Stücken geformt wird, welche getrocknet und dann in geschlossenen Gefäßen allmählich auf hohe *Weißglut* (1600°) erhitzt und in dieser Hitze mindestens  $1\frac{1}{2}$  Stdn. belassen werden, worauf man sie unter *Luftabschluß* abkühlen läßt, pulverisiert und mit dem *Bindeton*, gegebenenfalls unter Zusatz der basischen Stoffe, vermischt.

## Bibliographie.

- Arndt, K.**, Bedeutung der Kolloide für die Technik. Dresden 1909. 8. Mark 1.
- Artus, W.**, Grundzüge der Chemie für Gewerbetreibende. 2., neubearbeitete und vermehrte Auflage von **E. Nicolas**. Wien 1909. 8. 432 SS. mit 62 Figuren. Mark 6.
- Baker, T. Th.**, The Spectroscope; its uses in General Analytical Chemistry. London 1908. 8. 138 pg. with col. plate and 63 illustrations. Mark 5,50.
- Clarke, F. W.**, The Data of Geochemistry. Washington 1908. roy. 8. 716 pg. Mark 15.
- Ekecrantz J.**, Läröbok i Farmaceutisk Kemi. Del I. Stockholm 1909. 8. Mark 15.
- Guttman, O.**, 20 Jahre Fortschritte in Explosivstoffen. Berlin 1909. 8. 104 SS. mit 1 farbigen Tafel und 11 Figuren. Mark 3.
- Hill, L.**, Recent Advances in Physiology and Biochemistry. With contributions by **B. MOORE**, **A. P. BEDDARD** and others. 2. impression. London 1908. 8. 753 pg. with figures. cloth. Mark 18,50.
- Hinrichsen, F. W.**, Die Untersuchung von Eisengallustinten. Stuttgart 1908. gr. 8. 140 SS. mit 7 Figuren. Mark 4,40.
- Ingalls, W. B.**, Lead and Zinc in the United States of America, with Economic History of Mining and Smelting. New-York 1908. roy. 8. 378 pg. w. illustr. bd. Mark 20.