

Chemisches Zentralblatt.

1909 Band II.

Nr. 13.

29. September.

Apparate.

Hermann J. Reiff, *Druckregler für die Vakuumdestillation*. Der Vf. hat die Vorrichtung von BERTRAND (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29. 776; C. 1903. II. 611) derart abgeändert, daß der Einfluß des äußeren Druckes der Luft für die Einstellung des Hg im Gabelrohr eliminiert wird, dadurch, daß das bewegliche Hg-Gefäß gegen die Atmosphäre abgeschlossen ist. Dadurch wird zugleich der App. niedriger, und die Gummiverbindung kann wegfallen. — Das Gabelrohr GRG' (vgl. Fig. 40) mündet am unteren Teil von R in einen Konus, in welchen ein umgebogenes, geschlossenes Rohr V , drehbar um die Achse des Konus, eingeschliffen ist. V wird, ebenso wie ein Teil von R mit Hg gefüllt. Steht V senkrecht, u. wird an G die Pumpe u. an G' der Destillierapp. angeschlossen, so sinkt bei Erreichung eines gewissen Druckes das Hg in V und steigt in R , bis es die Gabelung absperrt. Der Druck, bei welchem $G G'$ abgesperrt ist, kann dadurch verändert werden, daß man dem Rohr V eine Drehung um die Achse des Konus erteilt. Je mehr sich V über die Gabelung erhebt, um so größer ist der Druck, bei welchem $G G'$ abgesperrt ist. E ist ein eiserner Fuß, W darauf ein Stahlwürfel, in welchem sich der Konus bewegt, in W ist Gabelrohr GRG' eingekittet oder eingeschliffen. Zeiger Z zeigt auf der Skala S die Neigung von V ; durch Einstellung des Zeigers auf den für einen gewissen Druck erprobten Stand der Skala wird stets wieder derselbe Druck erreicht. In den Kugeln K und K' befinden sich gerade über der Mündung von G und G' Glasglocken F und F' , um ein Überspritzen von Hg aus G oder G' zu verhindern. A sind die Schlauchansätze. — Gesetzlich geschützt und zu beziehen von ARTHUR PFEIFFER in Wetzlar. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1360—61. 2/7. [1/5.] Wetzlar.) BLOCH.

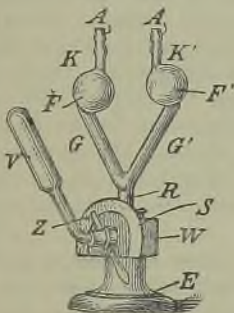


Fig. 40.

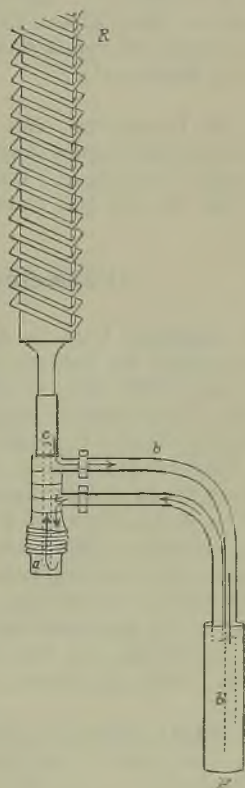


Fig. 41.

G. Magnanini, *Vulkanisator mit kochender Flüssigkeit*. Zum Reparieren kleiner Brüche u. Risse bei Gummigegegenständen aller

Art benutzt Vf. den in der Fig. 41 abgebildeten App. Als Fl. dient *Tetrachloräthan*, Kp. etwa 130° , oder eine Fl. von analogem Kp., wie z. B. Gärungsamylalkohol. Das Gefäß *F* wird etwa zur Hälfte mit *Tetrachloräthan* angefüllt und erhitzt. Die sd. Dämpfe gehen dann in der Pfeilrichtung durch das Rohr *c* und das Diaphragma *i* nach dem Rückflußkühler *R*, von wo die Fl. durch *b* u. *b'* in das Gefäß *F* zurückkehrt. Die Wand *a*, welche im Innern während der Tätigkeit des App. ständig von sd. Dampf umhüllt ist, wird außen von dem zu vulkanisierenden Gegenstand bedeckt, der in der üblichen Weise mit Mastix etc. vorbereitet ist. Natürlich kann die Wand *a* jede beliebige Form, entsprechend dem zu behandelnden Gummgegenstand, annehmen. — Der App. wird von der Firma BENDER & HOBEIN in München geliefert. (Gaz. chim. ital. 39. I. 676—77. 13/7. 1909. [Juli 1908.] Modena. Allgem. Chem. Lab.)

ROTH-Cöthen.

Max Iklé, *Ältere und neuere, weniger bekannte Hilfsmittel für das physikalische Laboratorium.* (Vgl. W. KAUFMANN, Physikal. Ztschr. 8. 748; C. 1907. II. 1957.) Die Zusammenstellung, die reich mit Abbildungen versehen ist, enthält vieles, auch für Chemiker Nützliche (Stative, Filtrierringe, Klötze, Schlittenführungen, Schlauchverbindungsstücke, Brenner, Dunkelkammerbeleuchtung, Skalenbeleuchtung, Lötmittel, Schnurkontakte, Quecksilbernapfe, Kontaktklemmschrauben und -klammern, Isoliermittel, Emailedraht, Kitte und Klebmittel, Ventilwasserluftpumpe, Apparate zum Sammeln von verschüttetem Quecksilber etc.). (Physikal. Ztschr. 10. 594—607. 1/9. [9/7.] Zehlendorf.)

W. A. ROTH-Greifswald.

J. W. Turrentine, *Ein modifiziertes Sauerstoff-Wasserstoffgascoulometer*, dem WALTER-NEUMANN'schen App. nachgebildet, sucht dessen Fehler zu vermeiden. Einzelheiten im Original. Den Vertrieb hat EIMER & AMEND. (Journ. of Physical Chem. 13. 349—54. Mai. CORNELL Univ.)

LEIMBACH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

H. Landolt, *Über die Erhaltung der Masse bei chemischen Umsetzungen.* Zusammenfassung der früheren Arbeiten (vgl. Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1906. 266; 1908. 354; C. 1906. I. 1131; 1908. I. 1442; II. 1962). Diskussion ähnlicher Versuchsreihen anderer Forscher. — Der Vf. prüft die Angaben von ZENGHELIS (Ztschr. f. physik. Ch. 65. 341; C. 1909. I. 614), daß Jod die Glaswand durchdringen könnte, nach. Er kann ZENGHELIS Angabe nicht bestätigen (vgl. auch STOCK u. HEYNEMANN, S. 73. D. Red.). Bei gutem Schutz der Silberfolie gegen die Außenluft waren der Glanz und die Farbe des Silbers nach $2\frac{1}{2}$ -monatlichem Verweilen neben einem mit Jod gefüllten Gefäß unverändert. Die Schlußdiskussion aller glaubwürdigen, vom Vf. 1891 bis 1907 ausgeführten Verss. ergibt, daß bei allen 15 untersuchten Umsetzungen keine Änderung des Gesamtgewichts der Körper hat konstatiert werden können. Die maximalen Versuchsfehler betragen dabei $\pm 0,030$ mg. Es liegt kein Grund vor, an der Konstanz der At.-Geww. zu zweifeln. (Abh. d. Dtsch. BUNSEN-Ges. f. angew. physik. Ch. Nr. 1. 47 SS.)

W. A. ROTH-Greifswald.

G Nagel, *Über die Bildung fester Oberflächen auf Flüssigkeiten.* Es ist bekannt, daß viele Fl. die Eigenschaft haben, feste Oberflächen auszubilden. Die vorliegende Unters. beschäftigt sich mit der Natur dieser festen Häute und den Einfluß der Luft auf ihre Ausbildung. Es ergab sich, daß ein solcher bei der B. fester Schichten auf *Fuchsinlagg.* nicht vorhanden ist. In allen untersuchten Lagg., nämlich *Farbstofflagg.*, *Metallsalzlagg.*, *Kolloiden*, *Saponin* und ähnlichen Fl., wie

Milch, besteht die Schichtsubstanz aus einem veränderten, in der Fl. unl. Stoff. Dieser bildet sich entweder in Form fein suspendierter Teilchen in der Fl. u. ballt sich alsdann an der Oberfläche zusammen, oder die unl. Substanz ist das Prod. chemischer Wrkgg. an der Oberfläche.

Schon in früheren Arbeiten ist die *Scherfestigkeit* der Schichtsubstanz untersucht worden; aber man konnte bisher nur das Prod. aus Scherfestigkeit u. Dicke bestimmen. Es wurde zum ersten Male die Dicke der Schicht selbst mittels der Methode der NEWTONSchen Farbenringe gemessen. Es ergab sich als oberer Grenzwert für die molekulare Wirkungssphäre für Kobaltlsgg. $\rho \leq 6 \mu$. (Ann. der Physik [4] 29. 1029—56. 10/8. [8/6.] Heidelberg. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Bouloueh, *Über eine Demonstration der Phasenregel*. Vf. zeigt, daß die von MULLER (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 866; C. 1908. I. 1914) ohne Hinzuziehung der Thermodynamik gegebene Ableitung der GIBBSschen Phasenregel nicht einwandfrei ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 449—50. [30/8.*]) LÖB.

J. Amann, *Ultramikroskopische Untersuchungen und Beobachtungen*. 1. Die Ultramikroskope. Vf. hat gefunden, daß eins der praktischsten Systeme das Paraboloid von WENHAM ist. — 2. Einige falsche Lösungen, die in der Apotheke Verwendung finden. Bei der ultramikroskopischen Unters. haben sich folgende Präparate als falsche Lsgg., d. h. als kolloidale, herausgestellt: Ferrum dialysatum Bravais, Ferrum oxydat. dialys. solutum. Eine große Zahl von Stoffen gab typische falsche Lsgg.: Ferrum aceticum, formicium, albuminatum, arseniatocitric., citric. c. ammon., glycerinophosphoricum, lacticum, manganopeptonatum, manganotartaric., peptonatum, phospholactic., pyrophosphoric. ammoniat., pyrophosphoric. c. ammon. citrico, c. Magnes. et Natrio citric., c. natr. pyrophosphoric., tartaric. ammon.; Chinin. et Strychnin. ferro-citric. etc. Ferner wurde festgestellt, daß die therapeutische Wirksamkeit dieser Prodd. in einem direkten Verhältnis zu dem Zustand der falschen Lsgg. zu stehen scheint, und allem Anscheine nach wird durch eine Beeinflussung des Lösungszustandes auch die physiologische Wrkg. eines Stoffes verändert. — 3. Gewisse in Wasser unlösliche Stoffe werden durch Kolloide löslich gemacht. Die falsche Lsg. von Eieralbumin löst in genügend langer Zeit (mehrere Tage) Trioxymethylen. Die so erhaltene falsche Lsg. hält sich unbestimmte Zeit, ohne sich zu verändern. Sie wird durch Erwärmen nicht koaguliert, durch A. im Überschuß und durch Essigsäure entsteht ein Nd., der letztere ist im Überschuß der S. wieder l., Mineralsäuren erzeugen auch Ndd., die aber nicht mehr l. sind. — 4. Ultramikroskopische Studie einer Reaktion, bei welcher sich eine falsche Lösung bildet. Es werden die ultramikroskopischen Beobachtungen beschrieben, die beim Versetzen einer CuSO_4 -Lsg. mit NH_3 gemacht werden. Eine frisch bereitete ammoniakalische CuSO_4 -Lsg. macht unter dem Ultramikroskop den Eindruck einer falschen Lsg. (kolloidalem) von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in einer wahren Lsg. Nach dem Versetzen dieser Lsg. mit A. erhält man nach dem Abfiltrieren bei Einhaltung gewisser Bedingungen ein farbloses Filtrat, das sich als falsche Lsg. erweist (Alkoholosol). Des weiteren wird gezeigt, in welcher Weise die ammoniakalischen Doppelsalze des Cu falsche Lsgg. bilden. Die färbenden Eigenschaften (Beizenfarbstoffe) dieser Salze stehen wahrscheinlich in Beziehung zu der Fähigkeit, falsche Lsgg. in gleicher Weise wie die direkt färbenden Stoffe zu erzeugen. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 47. 439—43. 10/7. 1909. [März 1908.] Lausanne. Lab. d. Vfs.) HEIDUSCHKA.

Wendell G. Wilcox, *Die Gültigkeit von Faradays Gesetz bei niedrigen Temperaturen*. Aus Verss. mit Lsgg. von Silbernitrat in Pyridin bei Temp. bis —55°

wird geschlossen: 1. daß das elektrochemische Äquivalent von der Temperaturänderung während der *Elektrolyse* unabhängig ist, und 2. daß FARADAY'S Gesetz für niedrige Temp. gilt, vorausgesetzt, daß man sekundäre Änderungen, wie hier z. B. die Zers. des Pyridins, mit in Betracht zieht. (Journ. of Physical Chem. 13. 383—87. Mai. Univ. of Wisconsin. Lab. of Physical Chemistry.) LEIMBACH.

G. Reoul, *Entladungen in verdünnten Gasen und Oberflächenwirkungen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 617; C. 1909. I. 1378.) Die früheren Verss. bezogen sich auf Hg und Luft bei gewöhnlichem Druck. Der Vf. hat jetzt ähnliche Verss. mit verdünnter Luft angestellt. Es wird gezeigt, daß beim Übergang einer elektrischen Entladung von dem Gas zum Hg eine Änderung der *Capillarkonstante* eintritt. Die Resultate sind wesentlich verschieden, je nach der Intensität der Entladung (dunkle Entladung — GEISSLER'SCHE leuchtende Entladung — disruptive Entladung mit Bogen). Eingehend untersucht wird ferner, welchen Einfluß eine Veränderung der Oberfläche auf die Entladung im Gase ausübt, und welche Rolle möglicherweise die Oberfläche der Elektrode bei elektrischen Entladungen in Vakuumröhren spielt. Hierbei bespricht der Vf. die Hypothese einer elektrischen Doppelschicht an der Trennungsoberfläche zwischen Metall und Gas, die u. a. auch die Verschiedenheit der Entladungen erklärt, die man beobachtet, je nachdem das Metall Kathode oder Anode ist. (Le Radium 6. 209—15. Juli. [25/6.] Paris. Fac. des Sciences. Lab. LIPPMANN.) BUGGE.

A. Leduc, *Eine neue Form der charakteristischen Gleichung der Gase*. Um den mittleren Fehler seiner Beobachtungen, den die Gleichung von VAN DER WAALS nicht zum Ausdruck bringt, wiederzugeben, stellt Vf. die Formel auf:

$$\left[P + \frac{F(\Theta)}{\varphi(V)} (V-h) \right] = k \Theta,$$

wobei h u. k numerische Konstanten sind. Als Grenzwert des Fehlerkoeffizienten bei sehr niedrigem Druck ergibt sich der Ausdruck:

$$A_0 = \frac{hk\Theta - F}{k^2 \Theta^2},$$

den Vf. aus seinen früheren Angaben (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 407. 548. 832; C. 1909. I. 1377. 1378. 1735; II. 673) auswertet u. an Hand weiterer mathematischer Entw. u. seiner Beobachtungen diskutiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1670—73. [21/6.*]) LÖB.

E. Valenta, *Photochemie und Photographie*. Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiet im Jahre 1908. (Chem.-Ztg. 33. 933—35. 4/9. 942—43. 7/9.) BUSCH.

A. P. H. Trivelli, *Beitrag zu einer Theorie des Prozesses der Reife der Halogensilbersalze*. Die mkr. Unters. gereifter Bromsilbergelatineemulsionen lehrt, daß die reifen Bromsilberkörner Krystalle des kubischen Systems darstellen, welche Doppelbrechung aufweisen. Man kann daher annehmen, daß die Reife des Halogensilbersalzes beginnt mit einer Umwandlung des in der Gelatine in kolloider Form niedergeschlagenen Salzes in ein Krystalloid, wobei Spannungen auftreten, die bewirken, daß das Halogensalz jetzt weniger beständig ist und durch Licht leichter zersetzt wird als das nicht gereifte Silbersalz. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 14. 339—46.) HENLE.

J. Stark, *Über Röntgenstrahlen und die atomistische Konstitution der Strahlung*. Die Röntgenstrahlen sind von den Lichtstrahlen nicht im Prinzip, sondern

nur in der Wellenlänge ($\lambda = 1 \cdot 10^{-7}$ bis $1 \cdot 10^{-9}$ cm) verschieden. Aus dem Vergleich der Eigenschaften beider Strahlenarten schließt der Vf., daß die chemischen Elemente im Spektrum der Röntgenstrahlen Eigenfrequenzen besitzen, in denen die Absorption primärer Röntgenstrahlen die Emission negativer Elektronen (Kathodenstrahlen) u. die Emission einer intensiven selektiven sekundären Röntgenstrahlung kleinerer Frequenz zur Folge hat. Diese Feststellung ist eine neue Stütze für die Ansicht, daß die Röntgenstrahlung oszillatorische elektromagnetische Energie ist, die sich im leeren Raum mit Lichtgeschwindigkeit fortpflanzt. Ihre Energie stammt von der kinetischen Energie der primären Kathodenstrahlen. Auf Grund der Lichtquantenhypothese wird gefolgert: Die mittlere freie Zeitlänge der Röntgenstrahlung ist sehr groß, verglichen mit der Periode eines Röntgenstrahlquantums; die Emission von Röntgenstrahlquanten erfolgt in ungeordneter zeitlicher Schwankung; der Fall der zeitlichen Koinzidenz mehrerer Röntgenstrahlquanten ist sehr selten, verglichen mit der Emission eines einzelnen Quantums. Man kann ihrer hohen Frequenz und somit ihrer großen Energie halber bereits wenige Röntgenquanten in ihrer Wrkg. experimentell fassen, was bei einzelnen Lichtquanten nicht möglich ist.

Wenn der Umsatz der Energie an den einzelnen Resonatoren (Elektronen) dem Lichtquantengesetz folgt, ist die *atomistische Struktur der Strahlung* unabweisbar. Die Lichtquanten- und die Ätherwellenhypothese werden eingehend miteinander verglichen. Der Vf. gibt eine Versuchsordnung an, mit der eine experimentelle Entscheidung zwischen den beiden Theorien für Röntgenstrahlen möglich sein dürfte. Daß die von einem Elektron ausgestrahlte oder absorbierte Energiemenge und somit die Amplitude der Beschleunigung eines Elektrons nicht beliebig klein ist, sondern einen von der Frequenz abhängigen Grenzwert hat, ist mehrfach experimentell gezeigt worden; also spricht die Erfahrung für die Lichtquantenhypothese. Daß die elektromagnetische Strahlungsenergie einer Frequenz in Strahlungsenergie anderer Frequenzen verwandelt werden kann, ist auch aus der Lichtquantenhypothese zu erklären.

Die Vorstellung des *Lichtäthers*, die der Lichtquantenhypothese hinderlich ist, ist experimentell nicht faßbar, unnötig u. störend. (Physikal. Ztschr. 10. 579—86. 1/9. [Juli.] Aachen. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

M. Levin und B. Ruer, *Zur Kenntnis der Radioaktivität der gewöhnlichen Materie*. Vgl. Physikal. Ztschr. 9. 248; C. 1908. I. 1825. Die untersuchten Präparate werden auf Seidenpapier in kleine Messingrahmen gelegt, die sich auf den in schwarzes Papier eingeschlagenen (HAUFF-)Platten befinden. Die Substanzen werden etwa $\frac{1}{3}$ Jahr auf den Platten belassen, wobei zur Kontrolle jede Platte auch mit einer leeren Messingschablone beschickt ist. Bei gutem Schutz gegen Licht sind die Platten unter den leeren Schablonen absolut nicht geschwächt, so daß jedenfalls zwischen einer eventuellen Aktivität des Messings und der Luft kein Unterschied besteht. Die Verss. erlauben nur die Messung der β - und γ -Aktivität. Die Vf. schätzen, daß unter den innegehaltenen Bedingungen noch eine Aktivität nachweisbar ist, die höchstens ein Millionstel der Aktivität der α -Strahlen des Urans beträgt. — *Lithium, Natrium, Kupfer, Silber und Gold*, bezw. ihre Salze beeinflussen die Platte nicht, hingegen alle *Kaliumsalze* und die zwei untersuchten *Rubidiumsalze*. *Caesiumnitrat* und *Ammoniumsals* sind inaktiv. Die untersuchten K-Salze stammen aus Tirol, Südrußland und Chile. Diese und gereinigte käufliche Präparate zeigen sämtlich eine Aktivität, die etwa $\frac{1}{1000}$ der β -Aktivität des Urans ist. Die Rb-Präparate sind stärker. Die gleichmäßige Stärke der Aktivität u. ihr Fehlen beim Caesium spricht gegen EBLERS Anschauung, daß die Aktivität der Alkalisalze nur durch Spuren eines unbekanntes sechsten Alkalimetalls hervor gebracht ist. Aus der zweiten Gruppe zeigten sich nur *Berylliumsalze* aktiv, aber

verschieden stark; das stärkste Präparat war Ra-haltig. Eine spezifische Aktivität müßte erheblich kleiner sein als die des Kaliums. Aus der dritten Reihe erwiesen sich nur *Lanthan*präparate als aktiv. Die Präparate waren Ra-frei. Bei dem stärkeren ließ sich das Vorhandensein einer schnell zerfallenden Emanation feststellen, deren Halbwert dem des Th ähnlich ist. *Kohlenstoff, Silicium, Titan, Germanium, Zirkon und Zinn* sind inaktiv. *Cer* scheint ebenfalls inaktiv zu sein; die von den Vf. beobachtete Aktivität der untersuchten Präparate ist war höchstwahrscheinlich einem kleinen Th-Gehalt zuzuschreiben. *Blei*präparate, aus 100 Jahre altem Harzblei und aus antikem Blei (Pompeji) dargestellt, waren inaktiv. Blei besitzt also sicher keine eigene Aktivität. *Phosphor, Vanadin, Arsen, Wismut, Gadolinium, Samarium, Praseodym, Schwefel, Selen, Tellur, Chrom, Molybdän und Wolfram* sind inaktiv, ebenso *Fluor* (als CaF_2 , untersucht) u. die anderen Halogene (als Na-Salze). Inaktiv sind ferner *Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Platin, Palladium, Iridium und Rhodium*. Osmium und Iridium griffen die Platten chemisch an. Bei *Antimon, Niob und Tantal* kann eine geringe Aktivität vorhanden sein, die aber beim Niob nur etwa $\frac{1}{10}$ von der des K ist u. beim Tantal noch geringer sein muß. Je ein Präparat von *Erbium* und *Neodym* war schwach aktiv; doch waren sie wahrscheinlich Th-haltig. (Physikal. Ztschr. 10. 576—79. 1/9. [29/7.] Göttingen. Inst. f. physik. Chemie.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. E. Trevor, *Die Logik des ersten thermodynamischen Gesetzes*. In streng logischer Weise wird das erste thermodynamische Gesetz entwickelt und in folgender Fassung aufgestellt: Die algebraische Summe der mechanischen Energie und der Wärme, die einen Körper bei einer Änderung seines thermodynamischen Zustandes (beim Übergang von Zustand a in Zustand b) zugeführt wird, ist gleich der damit zusammengehenden Änderung im Wert einer Energiemenge E des Körpers, welche auf verschiedene Weise in verschiedenen Zustandsgebieten, aber fortlaufend und in jedem Gebiet gleichartig bestimmt worden ist und eine willkürliche Konstante enthält:

$$\begin{aligned} M_{ab} + Q_{ab} &= (E_x + E_c) \Big|_a^b \\ &= E_b - E_a \end{aligned}$$

(Journ. of Physical Chem. 13. 355—82. Mai.)

LEIMBACH.

Hans Schmidt, *Prüfung der Strahlungsgesetze in der Bunsenflamme*. Bei den üblichen Temperaturbestimmungen der Bunsenflamme wurde ein Thermolement in die Flamme gebracht. Hierbei tritt jedoch durch die Strahlung des Thermolements ein Energieverlust ein, u. man erhält eine zu tiefe Temperatur. Zur Vermeidung dieses Fehlers hat BERKENBUSCH (Ann. der Physik [3] 67. 649) folgende Methode eingeschlagen: Das Element erreicht die Flammentemperatur, wenn der durch Strahlung bewirkte Energieverlust durch elektrisch zugeführte Energie gerade gedeckt wird. Er bestimmte zunächst die Strahlung des Elements in der Flamme und heizte dann elektrisch, bis es die gleiche Strahlung zeigte. Der Vf. benutzt diesen Gedankengang, verwendet jedoch kein Thermolement, sondern schwer schmelzbare Metalldrähte, deren Temp. mit dem optischen Pyrometer bestimmt wurden. Es ergaben sich für den Saum der Flamme (für den heißesten Teil) Temp. von ca 1800°, für die Mitte etwa 1600°.

Im zweiten Teil der Abhandlung werden die Strahlungsgesetze des schwarzen Körpers für die Bunsenflamme geprüft, d. h. ihre Emission und Absorption im Ultrarot bei den Banden 2,7 und 4,4 μ bestimmt. Zur Strahlungsmessung diente ein verbessertes BOYSSches Radiomikrometer. Es ergab sich die Gültigkeit des KIRCHHOFFSchen Gesetzes; hieraus kann man jedoch noch nicht mit Sicherheit

folgern, daß die Strahlung der Bunsenflamme eine reine Temperaturstrahlung ist. Vielmehr ist es möglich, daß die Erregung der Strahlung durch Luminescenz erfolgt, aber ihre Stärke durch die Temp. der Umgebung bestimmt wird. (Ann. der Physik [4] 29. 971—1028. 10/8. [11/6.] Berlin. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

A. Eucken, *Über die Bestimmung spezifischer Wärmen bei tiefen Temperaturen.* Der Vf. arbeitet eine im Prinzip von NERNST angegebene Methode aus, bei der eine genau bekannte Energiemenge elektrisch zugeführt wird, die Substanz selbst das Calorimeter sein soll, der Heizdraht aus Platin zugleich das (Widerstands-) Thermometer ist, und der Wärmeaustausch mit der Umgebung sehr gering gemacht ist. Das Aufnahmegefäß für die Substanz hängt an langen Drähten in einem sehr gut evakuierten und innen versilberten Raum, dessen oberer Teil noch durch ein stanniolbelegtes Glimmerblatt abgeschlossen ist. Das Gefäß steht in einem DEWARschen Gefäß und kann somit auf beliebige Temp. abgekühlt werden. Der Widerstand und die Wärmeleitung des Aufhängerabtes sind zu vernachlässigen. Das Aufnahmegefäß besteht aus dünnem, außen versilbertem u. poliertem Cu-Blech und ist durch Lamellen untergeteilt. Wie üblich wird vor und nach dem Heizen der „Gang“ bestimmt. Die Wärmekapazität des Aufnahmegefäßes (35—90% der Gesamtkapazität) stimmt mit der aus der spezifischen Wärme des Cu berechneten gut überein. Der Vf. arbeitet mit *Mercurchlorid*, *Bleichlorid* und *Silberchlorid* zwischen -170 und $+18^{\circ}$. Die Molekularwärmen sind:

HgCl		PbCl		AgCl	
+17,5°	11,43	+17,5°	18,32		
-67,5°	10,70	-67,5°	17,41	-65,5°	11,81
-168,2°	9,46	-166,5°	14,90	-157°	10,34.

(Physikal. Ztschr. 10. 586—89. 1/9. [28/7.] Berlin. Physik. Chem. Inst. d. Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

G. Ter Gazarian, *Revision des Atomgewichts des Phosphors und der absoluten Dichte des Phosphorwasserstoffgases.* (Journ. de Chim. physique 7. 337—61. 19/7. — C. 1909. II. 104.) DÜSTERBEHN.

G. Tschermak, *Über die Kieselsäuren.* (Vgl. VAN BEMMELEN, Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 225; 62. 1; C. 1909. I. 258. 1308.) Vf. bespricht die Grundlagen seiner Methode (cf. Ztschr. f. physik. Ch. 53. 349; C. 1905. II. 1408), resümiert seine und seiner Schüler Beobachtungen (TSCHERMAK, Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 112. 1; C. 1906. I. 587; Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 255; C. 1908. I. 1919; HILLEBRANDT, Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 115. 697; C. 1906. II. 552; HIMMELBAUER, Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 115. 1177; C. 1907. I. 292; FOGY, Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 115. 1081; C. 1907. I. 293; BRUCKMOSEER, Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 116. 1653), teilt ergänzende Verss. an Wasserglas mit u. diskutiert die Resultate VAN BEMMELENS. Vf. betont, daß nach seiner (dynamischen) Methode die Verdampfungs- u. Entwässerungsgeschwindigkeiten des W. in der Kieselsäure oder die zeitlichen Veränderungen bestimmt werden, während VAN BEMMELEN eine Reihe von Zuständen darstellte u. die Tensionen derselben bestimmte (statische Methode). Die Tensionskurve VAN BEMMELENS folgt vor dem Umschlag einem anderen Gesetz als die Kurve für die Entwässerungsgeschwindigkeit vor dem Knickpunkt; nach dem Umschlage, bzw. dem Knick-

punkte folgen beide ähnlichen Gesetzen. Der Umschlagspunkt ist darum nicht mit dem Knickpunkt identisch; der Wassergehalt hängt in diesen Punkten nicht bloß von der Tension ab. Dies läßt sich deutlich an der aus SiCl_4 dargestellten Kieselsäure erkennen. Die feuchten aus Gallerten entstandenen Kieselsäuren zeigen im Gegensatz zu den feuchten pulverigen keine bestimmten Knickpunkte in der Kurve der Verdampfungsgeschwindigkeit; dies gilt namentlich für die aus *Wasserglas* hergestellte *Kieselsäure*. Nach dem Knickpunkt zeigen alle Kieselsäuren ein ähnliches Verhalten. Das absol. Gewicht beeinflußt die Geschwindigkeit der Entwässerung u. die Bestimmbarkeit des Knickpunktes (Vf. verwendet Substanzmengen mit 1—1,5 g SiO_2).

Vf. findet im Gegensatz zu LE CHATELIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 660; C. 1908. II. 1768), daß Kieselsäuregel durch längeres Erwärmen schon bei 80° verändert wird; der Knickpunkt der Trocknungskurve verschiebt sich, die Partikelchen erscheinen etwas runzelig und schwach getrübt und werden von Methylenblau weniger als vorher gefärbt. Die Härte des *Kieselsäuregels* nimmt mit dem Verlust an W. zu (von 1,5—3). Auch die D.D. der Kieselsäuren weisen darauf hin, daß verschiedene Verb. vorliegen, da bei der Berechnung der hypothetischen D. des amorphen SiO_2 aus den D.D. der aus verschiedenen Mineralien hergestellten Kieselsäuren sehr verschiedene Werte erhalten werden (2,329—2,441). — Die geglühte Wasserglaskieselsäure bildet beim Zusammenbringen mit W. nur allmählich ein Hydrat zurück, die über H_2SO_4 getrocknete rasch unter Wärmetw.; jedoch wird der ursprüngliche Zustand nicht wieder hergestellt. Gegenüber Natronlauge zeigen die verschiedenen Kieselsäuren ebenfalls eine ungleiche Reaktionsgeschwindigkeit.

Das Verhalten der verschiedenen Kieselsäurepräparate wird am besten erklärt, wenn man die B. von Hydraten und Adsorptionsverb. gleichzeitig annimmt. Die Tension ist nicht bloß von dem Wassergehalt, sondern auch von dem Verhältnis zwischen chemisch gebundenem und durch Absorption haftendem W. abhängig. Bei der Deutung der *Konstitution der aluminiumhaltigen Silicate* sind auch die Erfahrungen an Aluminaten zu berücksichtigen. Vf. unterscheidet hier 3 Klassen: Aluminiumsilicate, die dem Hydrat $\text{Al}(\text{OH})_3$ entsprechen; Alumosilicate (z. B. Anorthit), die sich von der Alumosiliciumsäure, OSiO_2AlOH , ableiten; Aluminatsilicate (Grossular), die als Verb. von Aluminaten mit anderen Silicaten anzusehen sind. (Ztschr. f. anorg. Ch. 63. 230—74. 16/8. [28/6.] Wien.)

GROSCHUFF.

Harold Hartley und William Henry Barrett, *Natriumsulfit und sein Gleichgewicht mit Wasser*. Bei Gelegenheit des Studiums der Krystallisation von Lösungsgemischen von Na_2SO_3 u. K_2SO_3 stellten die Vf. Natriumsulfit rein dar, studierten die Eigenschaften des wasserfreien Salzes, die Löslichkeit in W. und die spontane Krystallisation übersättigter Lsgg. Es existiert in zwei stabilen Modifikationen, $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und Na_2SO_3 und einem Umwandlungspunkt in der Nähe von 22° (auch dilatometrisch bestimmt). Das zuerst von MUSPRATT beschriebene Dekahydrat konnten die Vf. nicht isolieren. Die wasserfreie Modifikation bleibt so lange nicht oxydiert, als sie trocken ist. Zur Darst. derselben wurden 40 g reines Na_2CO_3 in 120 g luftfreiem W. gelöst, ein Strom von SO_2 eingeleitet, bis die Zunahme des Gewichts den Übergang in NaHSO_3 angezeigt hatte, dann die gleiche Menge Na_2CO_3 zugesetzt, die Lsg. rasch in einen mit H gefüllten Filtriertrichter gebracht und durch Glaswolle in eine Kugel filtriert, welche in einem Bad mit Salzwasser stand. Das Salzwasser wurde durch eingeblasenen Dampf auf über 100° erhalten. In der Kugel schieden sich Krystalle von wasserfreiem Salz aus und wurden nach einigen Stunden von der durch ein Rohr ablaufenden Lauge durch ein Glasventil getrennt. Alle Operationen geschahen im H-Strom. Durch Ein-

dampfen der Lsg. im H-Strom kann die Ausbeute gesteigert werden. — Das hydratische Salz kristallisiert monoklin, das wasserfreie in kurzen, hexagonalen (hohedriscchen), durch basische Endflächen und Pyramiden begrenzte Prismen. Achsenverhältnis $a : c = 1 : 1,1246$. Dichten (bestimmt mit dem Gemisch von Xylol und Acetylentetrabromid) von $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ D.¹⁵₄ 1,5939, von Na_2SO_3 D.¹⁵₄ 2,6334. — Für die Löslichkeit, bestimmt nach HARTLEY, THOMAS (Proceedings Chem. Soc. 22. 59; Journ. Chem. Soc. London 89. 1016; C. 1906. I. 1615; II. 954) sind für beide Salze die Kurven angegeben:

Na_2SO_3		$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
Tle. auf 100H ₂ O	Temp.	Tle. Na_2SO_3 auf 100H ₂ O	Temp.
2,15	-0,76°	44,08	37,2°
4,21	1,37°	34,99	29,0°
9,44	2,77°	20,01	10,6°
12,48	3,51°	17,61	5,9°
17,91	4,50°	14,82	2,0°
		13,09	-1,9°

Kryohydratische Temp. -3,5°. Vom Umwandlungspunkt ab bleibt die Löslichkeit des wasserfreien Salzes fast unabhängig von der Temp. (auf 100H₂O 28,01 Tle. Na_2SO_3 bei 37°, 28,26 Tle. bei 84°). Das Volumen von 1 Grammmolekül des wasserhaltigen Salzes beträgt 158 ccn, das des gleichen Gewichtes wasserfreien Salzes mit W. 178 ccn; die Zers. des wasserhaltigen Salzes ist also mit einer Volumenvermehrung verknüpft. Die Übersättigungskurven von Eis u. $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wurden nach HARTLEY, JONES, HUTCHINSON (Journ. Chem. Soc. London 93. 825; C. 1908. II. 287) bestimmt, Eis kristallisierte bei -1,0° in Abwesenheit, bei -0,6° in Anwesenheit von Glas. Für $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ erstreckte sich die metastabile Region über etwa 30°, die größte bis jetzt für eine Salzlsg. festgestellte. Ein hypertektischer Punkt wurde bei -9,2° beobachtet. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1178 bis 1185. Juni. Physik.-chem. Lab. Balliol and Trinity Coll. Oxford.) BLOCH.

Clarence Arthur Seyler und Percy Vivian Lloyd, *Untersuchungen über die Carbonate*. Teil I. *Das Gleichgewicht zwischen Calciumcarbonat und Kohlensäure*. (Vgl. BODLÄNDER, Ztschr. f. physik. Ch. 35. 32; C. 1900. II. 934) Vff. untersuchten das Gleichgewicht zwischen Calciumcarbonat und Kohlensäure in Ggw. von Salzlsgg., die den natürlichen Wässern ähnlich zusammengesetzt waren, indem sie nach Einstellung des Gleichgewichts das gel. Carbonat mit $\frac{1}{20}$ -n. Säure in Gegenwart von Methylorange und die freie CO₂ mit $\frac{1}{30}$ -n. Na_2CO_3 in Gegenwart von Phenolphthalein (ELLS, BENEKER, Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 405; C. 1901. II. 557) titrierten. Für das Gleichgewicht gilt das Gesetz: $\text{HCO}_3^- \times \text{Ca}/\text{H}_2\text{CO}_3 = F \times 10^{-6}$, wenn F eine Konstante ist, deren Wert für Calcit ca. 113 ist. Sie ist ein Kriterium der Sättigung eines W. in Berührung mit Kalkstein und kann „Sättigungsfaktor“ genannt werden; ist sie <113, so ist das W. ungesättigt, ist sie >113, so ist das W. übersättigt. Die Formel gilt in Ggw. von CaCl_2 , CaSO_4 , NaHCO_3 , NaCl , Na_2SO_4 und MgSO_4 , wenn diese Salze in Mengen vorliegen, wie diese in natürlichen frischen Wässern vorkommen. Für Mineral- oder Meerwasser würde der Faktor wachsen. Nach dieser Formel ist für ein Wasser, das in Berührung mit Kalkstein mit diesem im Gleichgewicht ist — wenn seine Härte durch Kalksalze bedingt, und eine Korrektur für die Ionisation angebracht ist — das Quadrat der Alkalinität direkt proportional der freien Kohlensäure und umgekehrt proportional der Gesamthärte. Liegt außer der durch den gel. Kalkstein hervorgerufenen Härte oder Alkalinität keine andere vor, dann ist die dritte Potenz

der temporären Härte (gel. Kalkstein) direkt proportional der freien Kohlensäure. Bei vorhandener permanenter Härte (Kalk) ist das Quadrat der temporären Härte (gel. Kalkstein) der freien Kohlensäure direkt, der Gesamthärte umgekehrt proportional. Fehlt die permanente Härte, und sind andere Dicarbonate im W. enthalten, dann ist die Härte (gel. Kalkstein) der freien Kohlensäure direkt, dem Quadrat der Alkalinität umgekehrt proportional. Die Konstante F ist dem Löslichkeitsprod. des festen CaCO_3 und dem Quadrat der Löslichkeit von Calcit und Aragonit proportional. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1347—52. Juli. Swansea. Public Analyst's Office.)

FRANZ.

Wl. Mostowitsch, *Das Verhalten des Schwerspats bei hohen Temperaturen und seine Reaktion gegen einige hüttenmännisch wichtige Körper*. Schwerspat hat hüttenmännische Bedeutung als Gangart oder Lagerart von Erzen u. als gelegentlicher, absichtlicher Zuschlag beim Schmelzen. Die meisten Hüttenleute sind darin einig, daß Schwerspat bei der Röstung der Erze unverändert bleibt, und daß er bei Schmelzprozessen teils sich dissoziiert, teils aber reduziert wird. Der Vf. erhitzte reines BaSO_4 teils für sich allein, teils mit SiO_2 u. mit Fe_2O_3 , mit C u. CO. Das BaSO_4 stellte er aus reinstem Ba(OH)_2 und reinstem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dar, als SiO_2 verwendete er Quarz von 99,96% SiO_2 , Eisenoxyd stellte er durch Glühen von MOHR'schem Salz dar, als Kohle verwendete er im N-Strom ausgeglühte Rohrzuckerkohle, das Kohlenoxydgas enthielt 0,21 Vol.-% O. Zur Heizung diente ein Platinwiderstandsofen von HERAEUS für 11 Ampère und 220 Volt mit einem Heizrohr von 40 cm Länge, 30 mm lichter Weite u. einer Platinwicklung von 40 cm Länge. Im Ofen lag ein 65 cm langes Rohr aus englischem, milchigem Quarz von 16 mm lichter Weite und einer Wandstärke von 1,5 mm. Die Substanz befand sich im Platinschiffchen von 56 mm Länge, 6 mm Tiefe, 9 mm Breite und 0,2 mm Wandstärke, die Reduktionsverss. wurden in unglasierten MARQUARDT'schen Schiffchen vorgenommen. Die Temp. wurde mittels Platin-Platinrhodiumelement (geschützt durch ein Quarzrohr) in Verb. mit dem Millivoltmeter von SIEMENS & HALSKE gemessen. Das Erhitzen des BaSO_4 für sich oder mit SiO_2 oder Fe_2O_3 geschah im Strom reiner, trockener Luft. Die Druckluft lieferte ein kleines Wasserstrahlgebläse in Verb. mit einem Heber (so sind Drucke von 50—70 cm Wassersäule mit nur geringem Wasserverbrauch einfach zu erzeugen). Zur Prüfung der Zersetzungsprod. (SO_2 u. SO_3) diente eine BaCl_2 -Lsg. (1 : 20), die mit etwas HCl und Br versetzt war. Der Ofen soll bis 1000° langsam (während einer Stunde) geheizt werden, bis sich die ganze Isolierung durch und durch erwärmt hat. Temp. von 1000 — 1450° sind dann binnen 40—50 Min. zu erreichen. Zur Vermeidung des zu großen Wärmeverlustes durch Strahlung bedeckt der Vf. den Ofen lose mit einer 1—2 mm dicken Asbestpappe. Um die Lebensdauer des Ofens zu verlängern, ist es nötig, die Pole des Ofens bei jedem Anheizen zu wechseln, besser einige Male im Tage. Die Enden des Einlegerohres kühlt man durch Anhängen von Fließpapierstreifen, auf welche W. tropft.

Die experimentellen Ergebnisse sind die folgenden: *Reines Bariumsulfat*, an reiner, trockener Luft während 15—30 Min. erhitzt, bleibt bis 1400° unverändert, bei 1500° ist die erste Dissoziation in BaO und SO_2 , bzw. SO_3 u. O nachweisbar. Es schm. beim schnellen Erhitzen gegen 1580° unter Zers. Das Schmelzprod. besteht aus BaO u. BaSO_4 . Nach der Analogie mit CaSO_4 läßt sich sagen, daß die Zus. des Schmelzprod. von der Temp. und Dauer des vorausgegangenen Erhitzens abhängt. — *Kieselsäure* u. *Eisenoxyd* zers. BaSO_4 bei höheren Temp. Die Zers. des reinen BaSO_4 durch reine SiO_2 beginnt bei 1000° und vollzieht sich in fest bleibenden Mischungen des BaSO_4 mit SiO_2 unter B. von entsprechenden Silicaten nach der allgemeinen Gleichung: $n\text{BaSO}_4 + m\text{SiO}_2 = n\text{BaO} \cdot m\text{SiO}_2 + n(\text{SO}_2 + \text{O})$.

Die Sesqui-, Bi- und Trisilicatmischungen sintern bei 1350° und schm. gegen 1400°. Die geschm. Silicate bilden Gläser, die neben BaO auch unzers. BaSO₄ in Lsg. enthalten. Die zersetzende Wrkg. des SiO₂ wächst bei gleichbleibender Zeitdauer mit der Temp. des Erhitzens und dem SiO₂-Gehalt der Mischung. — Eisenoxd fängt bei 1000° an, BaSO₄ zu zers. Diese Zers. verläuft ganz gleichartig u. mit derselben Regelmäßigkeit, wie die durch SiO₂, nur wirkt Fe₂O₃ viel schwächer als SiO₂ (etwa 3—4-mal so schwach). Die Zers. vollzieht sich unter Bildung von *Bariumferriten* nach $n\text{BaSO}_4 + m\text{Fe}_2\text{O}_3 = n\text{BaO} \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3 + n(\text{SO}_2 + \text{O})$. Bei diesem Vorgang bildet sich aus BaO u. Fe₂O₃, wenn diese im entsprechenden Verhältnis vorhanden sind, derjenige Ferrit, der bei der gegebenen Temp. am leichtesten schw. Dieser Ferrit löst neue Mengen von Fe₂O₃ u. BaSO₄ unter Zers. des letzteren. Die Mischungen von BaSO₄ : Fe₂O₃, von BaSO₄ : 2Fe₂O₃ u. BaSO₄ · 3Fe₂O₃ bilden bei 1350—1400° dünnfl. Schmelzen, die krystallinisch erstarren.

BaSO₄ wird durch feste Kohle und durch CO-Gas leicht zu BaS reduziert. Die Reduktion durch Kohle beginnt praktisch bei 600° und ist praktisch bei 800° vollendet. Das praktische Temperaturintervall beträgt 200°. Die Reduktion vollzieht sich bei niedrigeren Temp. hauptsächlich nach $\text{BaSO}_4 + 2\text{C} = \text{BaS} + 2\text{CO}_2$, bei höheren Temp. teilweise unter B. von CO nach $\text{BaSO}_4 + 4\text{C} = \text{BaS} + 4\text{CO}$ nach der prozentualen Zus. der Reduktionsgase. Die Reduktion durch CO-Gas beginnt praktisch bei 650° und ist bei 800° fast vollendet. Das Prod. nach der Reduktion ist *Bariumsulfid*. Dieses bleibt bis 1000° unverändert und verliert bei 1200° einen geringen Teil seines S-Gehaltes, ohne jedoch zu sintern oder sich äußerlich zu verändern.

Benutzt man diese Ergebnisse zur Erklärung des Verhaltens des Schwerspats bei hüttenmännischen Vorgängen, so ist zu bedenken, daß es sich dort nicht um reine Stoffe, sondern um eine Vielheit von solchen handelt. Bei der Röstung schwerspathaltiger Erze bei Temp. von nicht über 1000° verändert sich dieser nicht, wie auch in der Praxis meist festgestellt wurde. Bei der Verblaseröstung der sulfidischen Blei- und Kupfererze kann der Schwerspat, wenn die Temp. über 1000° steigt, durch SiO₂ und Fe₂O₃ aus der Beschickung teilweise zerlegt werden. Die dabei entstehende SO₂ reichert die Röstgase an. Das freiwerdende BaO bildet mit SiO₂ Silicate, mit Fe₂O₃ Ferrite. Die weitere Diskussion der Ergebnisse für die Praxis muß im Original nachgesehen werden. (Metallurgie 6. 450—67. 22/7. Metallhüttenmännisches Lab. d. Techn. Hochschule Berlin.)

BLOCH.

O. Carrasco, Über einige Magnesiumperoxyde. Durch Einw. von fast wasserfreiem H₂O₂ in äth. Lsg. auf frisch geglähtes MgO erhielt Vf. Verb. der Formeln a) 2MgO, 2MgO₂, 3H₂O, b) 3MgO, 2MgO₂, 3H₂O, c) 4MgO, 2MgO₂, 3H₂O und d) 5MgO, 2MgO₂, 3H₂O, sämtlich weiße, leichte Pulver, noch durch geringe Mengen von CO₂ verunreinigt, beim Erhitzen sich lebhaft zers.; auch k. W. greift die Verb. an; behandelt man sie in geringen Mengen mit W. von 15°, so entsteht nach etwa 12 Stdn. an den Gefäßwänden eine starke Inkrustierung von Magnesiumhydrat. Wahrscheinlich handelt es sich bei diesen Verb. um Doppelverb. zwischen 2 Mol. Peroxyhydrat und Magnesiumhydraten der Formel (MgO)_n·H₂O, um Verb. vom Schema: (MgO)_n·H₂O, 2Mg(OOH)(OH). — Ein Doppelsalz von Magnesiumperoxyd mit Chlorkalium der Formel MgO(OH)₂·KCl, schweres, weißes, beständiges Pulver, wurde aus den genau berechneten Mengen MgO und KCl durch Behandlung mit äth., 10% ig. H₂O₂-Lsgg. erhalten. Das Peroxyd MgCl₂·MgO₂·aqua, wurde durch Zusammenreiben von MgO in der Wärme mit der berechneten Menge von in seinem Krystallwasser geschmolzenem KCl, rasches Pulvern der harten M. und sofortiges Behandeln derselben mit äth. 15% ig. H₂O₂-Lsg. gewonnen. Ziemlich harte, horn-

artige M., sehr hygroskopisch, ziemlich beständig, l. in W. (Gaz. chim. ital. 39. II. 47—55. 10/8. [21/4.] Mailand. Lab. der Fabriken CARLO ERBA di Devgano.)

ROTH-Cöthen.

E. Kohn-Abrest, *Bemerkungen über die Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Aluminium. Verfahren zur Bestimmung des metallischen Aluminiums.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 207; C. 1909. I. 1309.) Trocknes, reines HCl-Gas wirkt auf Al-Pulver in der Kälte kaum ein, dagegen ist die Einw. nach einigen Minuten eine weit lebhaftere, wenn das Metall zuvor in einem H-Strom auf 300° erhitzt worden war. Der Rückstand und das Sublimat sind völlig frei von Si; das im Al enthaltene Si und SiO₂ scheinen sich bei 220—300° vollständig zu verflüchtigen. Der Rückstand enthält Aluminiumoxyd und eine geringe Menge eines neutralen, in W. l. Chlorids; das Aluminiumoxyd scheint in der Form eines schwer zu entwässernden Hydrats vorhanden zu sein, dessen Hydratwasser beim Erhitzen durch das Al-Pulver unter Entw. von H zers. wird. — Wird das Al im HCl-Strom auf 500—600° erhitzt, so beobachtet man nach der Sublimation des AlCl₃ die B. einer minimalen Menge kleiner, schwerflüchtiger Blättchen. Bei 1100° ist die Einw. der HCl auf das Al eine sehr lebhaft; der Rückstand enthielt in diesem Falle eine merkliche Menge von CaCl₂. — Erhitzt man *Eisen* in einem Strom von H und HCl auf 300°, so bilden sich beträchtliche Mengen von FeCl₂ neben FeCl₃. Wird ein äquimolekulares Gemisch von Al u. Fe in der gleichen Weise behandelt, so beobachtet man, daß zunächst das Al verflüchtigt und darauf erst das Fe unter B. von perlmutterglänzenden Blättchen angegriffen wird. Im Rückstand findet sich kein Al mehr vor; die als Chlorid verflüchtigte Fe-Menge ist eine sehr geringe. Ist das Fe im Al nur in geringer Menge als Verunreinigung enthalten, so genügt ein Erhitzen im HCl-Strom von 25 Min., um das gesamte Fe zu verflüchtigen.

Zur *Best. des metallischen Al* im Al-Pulver oder in Al-Schnitzeln bringt man etwa 0,3 g der betreffenden Probe in ein Porzellanschiffchen u. dieses in die Mitte einer ziemlich weiten Glasröhre. Letztere verbindet man mit einem doppelt tabulierten Kolben und diesen mit einer mit H₂SO₄ beschickten Waschflasche. Man erhitzt die Röhre 10 Min. im H-Strom auf 300°, darauf 25 Min. im HCl-Strom, läßt sie im H-Strom 10 Min. erkalten u. wägt den Rückstand, dessen Chlorgehalt man volumetrisch bestimmt. Man erhält so die Menge an Aluminiumoxydhydrat, welche im Al-Pulver präexistiert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 768—75. 20/7.)

DÜSTERBEHN.

G. Wyroubow, *Über die Chromsäure.* Die Widersprüche in der Literatur hinsichtlich des Zustandes der Chromate u. Dichromate in wss. Lsg. führt Vf. darauf zurück, daß man den Begriff der Basizität der S. mit dem Zustande der hydrolytischen Dissoziation, in welchem dieselbe sich befinden kann, vermengt hat. Die Basizität der Chromsäure läßt sich sehr leicht dadurch bestimmen, daß man die wss. Lsg. mit einer unl. Base oder einem unl. Carbonat, welche l. Chromate und Polychromate bilden, im Überschuß zusammenbringt und das Reaktionsprod. analysiert. Am besten eignen sich hierzu die Carbonate des Ca, Sr, Zn, Cu, Ce u. La; man findet stets das Verhältnis CrO₃ : M'O = 2 : 1. Bei den Sesquioxiden Fe₂O₃ und Al₂O₃ ist die Rk. weniger glatt, weil diese Oxyde sich außerordentlich leicht polymerisieren. Chromhydrat liefert unl. Chromichromate von wechselnder Zus. Die physikalisch-chemischen Methoden sind zur Best. der Basizität einer S. völlig ungeeignet. — Die Chromsäure ist eine sehr schwache S. u. existiert nur in Verb. mit Basen. Wird die Chromsäure aus ihren Verb. in Freiheit gesetzt, so kondensiert sie sich zu einer Polychromsäure, welche in Ggw. von starken Basen in den monomeren Zustand zurückkehrt. Wenn die gel. Chromsäure bereits eine Polychromsäure ist, so trifft dies für die kristallisierte S. in noch weit höherem Grade zu. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 765—67. 20/7.)

DÜSTERBEHN.

P. Rohland, *Die Löslichkeit des Eisenoxys.* Calciumhydrocarbonat wirkt, wie Vf. nachwies (Stahl u. Eisen 29. 408; C. 1909. I. 1441), lösend auf Eisenoxyd, besonders bei Ggw. von H_2SO_4 -Ionen, z. B. durch Zusatz von $KHSO_4$ oder $CaSO_4$. Die letztere Wrkg. ist vielleicht eine katalytische. (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 629. Okt. Stuttgart. Inst. f. Elektrochemie und techn. Chemie d. Techn. Hochschule.) DITTRICH.

F. Wüst, *Über die Entwicklung des Zustandsdiagramms der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen.* (Vergl. Metallurgie 6. 3; C. 1909. I. 826.) Nach einer historischen Entw. der bisherigen Anschauungen über das Fe-C-Diagramm legt Vf. seine Auffassung der Erstarrungs- und Umwandlungsvorgänge auf Grund neuerer in seinem Institut ausgeführter Arbeiten dar. Für das Eutektikum (Mischkristalle + Zementit) mit 4,2% C bei 1130° schlägt Vf. den Namen *Ledeburit* vor. Flüssiges Eisen enthält Kohlenstoff als Carbidgebiet. Die B. des Garschaumes, bezw. des Graphits beruht auf Zers. des auskristallisierten Carbids. Die Einw. der Fremdkörper auf die B. von Graphit, resp. Temperkohle ist eine direkte [indem sie einen Bestandteil des Carbids selbst ausmachen u. die Zerlegungsgeschwindigkeit desselben vergrößern (Si, Ni, Al) oder verringern (Mn, Cr, Wo) können] u. eine indirekte (indem die Löslichkeitslinien des Eisencarbids im festen oder fl. Eisen verschoben werden). In der festen Legierung erfolgt durch Wärmezufuhr Zers. des Carbids. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original und seine Diagramme und Photogramme verwiesen werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 565—84. 15/8.; Metallurgie 6. 512—31. 22/8. [24/5.*] Aachen. 16. Hauptvers. d. Deutsch. BUNSEN-Gesellsch. für angew. physik. Chem. u. Eisenhüttenmännisches Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

E. Gumlich, *Die Messung hoher Induktionen. Einige physikalische Eigenschaften von Eisen-Silicium-Legierungen.* Die Bestimmung hoher Induktionen geschah nach der „Isthmus“-Methode von EWING (kritische Einzelheiten siehe im Original). Die Werte $4\pi J$ für die magnetische Sättigung nehmen von 0—4,5% Si proportional dem Si-Gehalt ab, u. der spezifische elektrische Widerstand proportional zu. Bei höheren Si-Gehalten (5,4 und 8,3%) treten Abweichungen vom linearen Gange auf. Die Verbesserung der Legierungen (in magnetischer Beziehung) durch Si-Zusatz dürfte auf die Beseitigung oder Verringerung des schädlichen Einflusses anderer Verunreinigungen zurückzuführen sein. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 597 bis 599. 15/8. [24/5.*] Aachen und Charlottenburg. 16. Hauptversammlung der Deutsch. BUNSEN-Gesellsch. f. angew. physik. Chemie und Physik-Techn. Reichsanstalt.) GROSCHUFF.

B. Szilard, *Über eine neue Abscheidungsmethode von Uran X und über die relative Aktivität dieses Körpers.* (Vgl. Le Radium 6. 80; C. 1909. I. 1535.) Ausgehend von früheren Beobachtungen hat der Vf. eine Methode zur Abscheidung von Uran X ausgearbeitet, die auf der Fällung von $Fe(OH)_3$ in der U-Lsg. beruht. Am besten verfährt man, wenn man eine Lsg. von Ferri- und Uranylacetat in der Wärme zersetzt; der größere Teil des UX der U-Lsg. ist dann in dem Nd. enthalten. 30 g Uranylacetat werden in 1 l lauwarmem, destilliertem W. gelöst; die Lsg. wird mit Fe-Acetat, Ammoniumacetat und Essigsäure versetzt und einige Minuten gekocht. Zur Konzentrierung von UX löst man den hierbei erhaltenen, mit warmem W. ausgewaschenen Nd. wieder in Essigsäure und wiederholt die Fällung. Eine noch bessere Methode besteht darin, daß man den Nd. in HCl löst und die Lsg. mit viel A.-freiem Ä. schüttelt; hierbei geht der größere Teil des Fe in den Ä.; UX wird in wenig W. gelöst. Man kann auf diese Weise mit einer einzigen Operation aus 1 g Uran ein Prod. erhalten, das in einem zylinderförmigen Kon-

densator einen Ionisationsstrom liefert, der 0,03 g im Gleichgewicht befindlichem U entspricht.

Mit Hilfe dieser Methode wurde das Verhältnis des *Ionisierungsvermögens* von UX zu dem des *Urans* bei radioaktivem Gleichgewicht ermittelt. Berücksichtigt man, daß stets Spuren von U mit in die Ndd. gehen, so ergibt sich als mittlerer Wert von 2 Messungsreihen, daß der Ionisationsstrom, den das im Gleichgewicht mit 1 g U befindliche UX erzeugt, gleich der Ionisation ist, die 0,237 g U im radioaktiven Gleichgewicht hervorrufen. Unter der Annahme, daß die Anzahl der zerfallenden Uranatome pro g u. Sekunde ca. ein Zweimillionstel der dem Radium entsprechenden Zahl beträgt, ergibt sich, daß 1 g Uran im Gleichgewicht ca. $2,10^{-11}$ g UX enthält, dessen Gesamtaktivität gleich der von 0,237 g im Gleichgewicht befindlichem U ist. Das Uran X ist also in reinem Zustande 10 Milliarden mal so aktiv als das U im radioaktiven Gleichgewicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 113—15. [12/7.*])

BUGGE.

H. Geiger, *Die von einem α -Teilchen hervorgerufene Ionisation*. Die Werte N (die Zahl der von 1 g Radium pro Sekunde ausgestoßenen α -Teilchen) und e (die von einem α -Teilchen mitgeführte Ladung; vgl. RUTHERFORD und GEIGER, Proc. Royal Soc. London Serie A. 81. 162; C. 1908. II. 1853) ermöglichen eine genaue Best. von Z , der Zahl der Ionen, die von einem α -Teilchen längs seiner ganzen Bahn erzeugt werden. Als Strahlungsquelle wurde *Radium C* benutzt.

Die einfachste Best. von Z ist die, daß man die auf einer Platte abgeschiedene Menge RaC bestimmt u. zugleich den Sättigungsstrom mißt, welcher der vollständigen Absorption aller von der aktiven Platte ausgehenden α -Teilchen entspricht. Diese Methode ist aber deshalb nicht genau, weil unter den obwaltenden Versuchsbedingungen eine vollständige Sättigung (infolge der „anfänglichen Wiedervereinigung“ der Ionen) nicht zu erreichen ist. Man muß daher eine indirekte Methode anwenden. Die Ionisation durch die gesamte Zahl der α -Teilchen aus einer bekannten Menge RaC wird bei niederem Druck gemessen, wobei nur ein kleiner Teil des Bereiches der α -Partikel in Betracht kommt. Das Verhältnis aus der Ionisation, die innerhalb dieses Teilbereiches erzeugt wird, zur Ionisation, die längs des Gesamtbereiches vor sich geht, wird durch andere Verss. ermittelt.

Die Menge RaC auf einer kleinen Metallscheibe wurde mittels ihrer γ -Aktivität bestimmt. Die Metallplatte (3 qmm) hing an einem feinen Faden im Zentrum eines Glasballons, dessen innere versilberte Wand auf ein beliebiges Potential gebracht werden konnte. Der Druck im Ballon konnte vermindert u. genau gemessen werden.

Die Gestalt der Kurve, welche die Ionisation eines α -Teilchens für verschiedene Punkte seiner Bahn darstellt, ist aus Verss. von BRAGG, KLEEMAN u. a. bekannt. Für die vorliegende Best. der Ionisationsänderung längs des Bereiches der α -Partikel müssen folgende Versuchsbedingungen verwirklicht werden: es muß ein Bündel von homogenen, praktisch parallelen α -Strahlen zur Anwendung kommen; das Ionisationsgefäß darf nur eine geringe Tiefe besitzen, und die Sättigung muß dadurch erreicht werden, daß man den Ionisationsstrom bei vermindertem Druck mißt. Einzelheiten über die sich hieraus ergebende Methode, sowie über den verwendeten App. müssen im Original nachgelesen werden. Als mittlerer Wert für die Anzahl Ionen, die in Luft von einem α -Teilchen aus RaC längs seines ganzen Weges erzeugt werden, ergab sich die Zahl $2,37 \times 10^6$. Eine Tabelle gibt für jeden cm des Bereiches die Zahl der Ionen an.

Zwischen Ionisation und Geschwindigkeit eines α -Teilchens scheint keine einfache Beziehung zu bestehen. Allem Anscheine nach sind die α -Partikel aus verschiedenen aktiven Substanzen in bezug auf Masse und Ladung identisch, unterscheiden sich aber durch ihre Anfangsgeschwindigkeit. Man darf daher annehmen

daß alle α -Teilchen dieselbe Ionisation bei gleicher Geschwindigkeit hervorrufen. Wenn also der Gesamtbereich eines α -Teilchens bekannt ist, kann man die Gesamtzahl der von ihm produzierten Ionen aus der für RaC gültigen Kurve berechnen. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde experimentell für die α -Teilchen aus *Polonium* nachgewiesen. Tabellarisch werden ferner die berechneten Werte für *Radium*, *Emanation*, *Radium A*, *C* und *F* mitgeteilt. Der für Ra erhaltene Wert ($1,53 \times 10^6$) stimmt mit dem von RUTHERFORD gefundenen ($1,18 \times 10^6$) genügend überein.

Bemerkung zur Bestimmung kleiner Mengen von Radium. Kleine Mengen von *Radium* oder anderen radioaktiven Substanzen können mit großer Genauigkeit dadurch bestimmt werden, daß man den Ionisationsstrom bei niederem Druck in einem Gefäß ermittelt, das etwas kleiner als das oben beschriebene ist. Aus der vom Vf. aufgestellten Kurve läßt sich die Zahl der von einem α -Teilchen produzierten Ionen auffinden. Die Best. des Ionisationsstromes im Ballon gibt dann die Gesamtzahl der α -Teilchen. Bei zu hoher Spannung tritt Ionisation durch den Zusammenstoß der Ionen ein, was zu vermeiden ist. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 82. 486—95. 31/7. [17/6.*] Manchester. Univ.; Le Radium 6. 196—200. Juli. [18/7.]) BUGGE.

H. Geiger und E. Marsden, *Über eine diffuse Reflexion der α -Teilchen*. Wenn β -Strahlen auf eine Oberfläche treffen, geht von dieser eine neue Strahlung aus, die nach neueren Anschauungen keine eigentliche Sekundärstrahlung darstellt, sondern aus primären, im Innern der Materie stark zerstreuten β -Teilchen besteht. Eine analoge Erscheinung haben die Vf. bei den α -Strahlen beobachtet. Fallen diese auf eine Metallplatte, so ändern sie zum Teil ihre Richtung so beträchtlich, daß sie auf der Einfallseite wieder heraustreten. Es wurde zunächst der relative Betrag der Reflexion aus verschiedenen Metallen (Pb, Au, Pt, Sn, Ag, Cu, Te, Al) ermittelt. Hierbei fand die bekannte Szintillationsmethode Anwendung. Als Strahlungsquelle diente eine spitz ausgezogene und mit Emanation gefüllte Glasröhre, deren eines Ende (Quarzfensterchen!) die α -Strahlen leicht durchließ. Die angewandte Emanationsmenge entsprach 20 mg RaBr₂, der Druck betrug einige cm. Die Zahl der reflektierten α -Teilchen erwies sich als unabhängig vom Einfallswinkel. Wie aus der im Original beigelegten Tabelle hervorgeht, nimmt das Verhältnis aus dem betreffenden At.-Gew. zur Zahl der Szintillationen pro Minute mit abnehmendem At.-Gew. ab. Von dieser Regel macht nur das *Blei* eine Ausnahme.

Ferner wurde der relative Betrag der Reflexion von einem Metall für verschieden dicke Schichten untersucht. Als Reflektoren wurden dünne Au-Blättchen gewählt, von denen jedes 0,4 mm Luft entsprach. Die erhaltene Kurve ähnelt sehr der für die Reflexion von β -Teilchen erhaltenen. Es geht aus ihr hervor, daß kein Oberflächen-, sondern ein Raumeffekt vorliegt. — Endlich wurde festgestellt, wie viele von den auffallenden α -Teilchen reflektiert werden. Strahlungsquelle war eine kleine Menge RaC, die auf einer Platte niedergeschlagen u. durch ihre γ -Aktivität gemessen wurde. Die vom RaC ausgesandten α -Teilchen wurden einem ZnS-Schirm gezählt. Auch in diesem Fall wurde keine erhebliche Änderung ihrer Zahl bei verschieden großem Einfallswinkel beobachtet. Es zeigte sich, daß etwa von 8000 einfallenden α -Teilchen einer reflektiert wird. Wahrscheinlich hängt die Zahl der reflektierten α -Teilchen auch von der Geschwindigkeit der α -Teilchen ab, die auf den Reflektor fallen. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 82. 495—500. 31/7. [17/6.*]; Le Radium 6. 201—3. Jul. [18/7.] Manchester. Lab. RUTHERFORD.) BUGGE.

W. Herz und Alfred Bulla, *Gleichgewichtsreaktionen mit Wismuthydroxyd*. (Vgl. S. 420.) HERZ u. MUSS hatten bereits früher (Ztschr. f. anorg. Ch. 39. 115;

C. 1904. I. 1061) vermutet, daß das bei der Umsetzung von BiOCl , bezw. BiOBr mit KOH gebildete *Wismutmetahydrat*, BiOOH , durch höhere Konzentrationen der Laugen eine Veränderung erfährt. Die von MOSER (Ztschr. f. anorg. Ch. 61. 379; C. 1909. I. 1147) gegebene Methode zur Reindarstellung von Wismutortho-, bezw. -metahydrat veranlaßten die Vf., die von HERZ und MUSS bearbeiteten Gleichgewichte dadurch näher zu studieren, daß sie versuchten, die betreffenden Gleichgewichte von der anderen Seite aus zu erreichen, indem sie Wismutmetahydrat mit Alkalisalzen reagieren ließen. Gleichgewichtskonstante für $[\text{KOH}]/[\text{KCl}]$ 0,084; $[\text{KOH}]/[\text{KBr}]$ 0,55. Da diese Konstanten von den früher gefundenen abweichen, schließen Vf., daß es verschiedene Wismuthydrate gibt, die zu verschiedenen Gleichgewichten Anlaß geben. (Ztschr. f. anorg. Ch. 63. 282—84. 16/8. [15/7.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

N. Parravano, *Wasserfreie Wolframate*. Die Kenntnis dieser Salze weist noch manche Lücke auf. Ein Studium des Systems $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{WO}_3$, wobei Gemische von reinem, mehrmals umkristallisiertem MERCK'schem Natriumwolframat u. von aus Calciumwolframat durch HCl hergestellter Wolframsäure im Platintiegel im HERAUS-schen elektrischen Ofen geschmolzen wurden, ergab — bezüglich der tabellarisch und graphisch wiedergegebenen Resultate sei auf das Original verwiesen —, daß nur das *Wolframat*, $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, existiert, und daß das Vorhandensein eines *Triwolframats*, $\text{Na}_3\text{W}_3\text{O}_{10}$, auszuschließen ist. Natriumwolframat, F. 698° , erleidet nach BOEKE (Ztschr. f. anorg. Ch. 50. 359; C. 1906. II. 1305) bei 588 u. 564° zwei Umwandlungen; durch WO_3 wird der F. des Wolframats zuerst bis zum Eutektikum B bei 626° erniedrigt; bei wachsenden Mengen von WO_3 steigt die Schmelzkurve bis zu 731° an, um dann zu fallen. Das Maximum entspricht der B. der Verb. von $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{WO}_3$, d. h. einer Konzentration von etwa 56% Wolframat und 44% WO_3 , Theorie für $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 55,9% Na_2WO_4 und 44,1% WO_3 . Unter 626° bis zu 588° bestehen die Gemische zwischen Na_2WO_4 u. $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, bestehend aus $\alpha\text{-Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, unterhalb 588 bis zu 564° aus $\beta\text{-Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ und unterhalb 564° aus $\gamma\text{-Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$. Nach $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ (731°) fällt die Schmelzkurve sehr langsam herab bis zu einem neuen Eutektikum bei 723° u. steigt dann wieder, wobei bei 761° vielleicht eine Verb. $\text{Na}_3\text{W}_3\text{O}_{10}$ (berechnet 24,06% Wolframat) anzunehmen wäre, doch ist diese Formel nicht als erwiesen anzusehen. (Gaz. chim. ital. 39. II. 55—60. 10/8. [13/4.] Rom. K. Chem. Inst.) ROTH-Cöthen.

P. N. Degens, *Zinn-Blei-Legierungen*. (Vgl. namentlich WIESENBRUND, Ann. der Physik [3] 52. 777; KAPP, Ann. der Physik [4] 6. 754; CHARPY, Bull. Soc. d'Encouragement, Paris 1901. 220; STOFFEL, Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 137; C. 1907. I. 1310.) Die in der Literatur noch vorhandenen Widersprüche haben Vf. zu einer eingehenden Nachprüfung des Systems Sn-Pb veranlaßt. Die thermische Unters. geschah nach der Methode von TAMMANN mit ca. 160 g Metall (reines Bankzinn und silberfreies Blei von MERK) unter Verwendung von Hg -Thermometer oder Thermolement mit Spiegelgalvanometer und wurde durch dilatometrische und metallographische Unters. (vgl. Gefügebilder im Original) kontrolliert und ergänzt. Da Öl mit den Legierungen bei $150\text{--}200^\circ$ unter Gasentw. reagierte, verwendete Vf. ein Luftdilatometer mit Hg als Sperrflüssigkeit; um das Luftvolumen möglichst zu verkleinern, war der überschüssige Raum nach Einfüllen der Legierung mit Glaskugeln etc. aufgefüllt; der O_2 der eingesperrten Luft wurde durch längeres Erhitzen auf $200\text{--}250^\circ$ durch Oxydation verbraucht (weitere Einzelheiten siehe im Original). Für die metallographischen Verss. wurden die Legierungen teils langsam abgekühlt, teils bei bestimmter Temp. in Eiswasser abgeschreckt. Die Schiffe wurden mit Amaryllpapier und Wiener Kalk poliert und mit h. NaOH -Lsg. oder

einer 5%ig. Lsg. von Essigsäure in A. behandelt. — Sn bildet Mischkrystalle von 0—0,21 At.-% Pb, ebenso Pb von 0 bis mindestens 12 At.-% Sn. Eutektikum bei 181° und 24,4 At.-% Pb. Im festen Zustand zeigen sich zwei Umwandlungen bei ca. 161° und bei 146°. Die erste gibt sich durch eine plötzliche Volumenänderung und ein tickendes Geräusch zu erkennen und wird auf die Umwandlung von rhombischem Sn in tetragonales Sn zurückgeführt. Bei 146° wurden thermisch u. dilatometrisch Haltepunkte (Maximum bei etwa 57 At.-% Pb) gefunden, welche durch die B. einer chemischen Verb. (beim Abkühlen) veranlaßt werden; da aber nach mkr. Beobachtungen die Umwandlung nicht vollständig ist, konnte kein Schluß auf die Zus. der Verb. gezogen werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 63. 207—24. 16,8. [6/6.] Delft. Physik.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

Georges Baume und F. Louis Perrot, *Über die absolute Dichte des Methans und Äthans; Atomgewicht des Kohlenstoffs.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1909. I. 634.) Nachzutragen ist folgendes. Das Gewicht eines Normalliters Äthan beträgt 1,3562 g; das Äthan wurde durch Zers. von C_2H_5MgJ mittels W. gewonnen. Das At.-Gew. des Kohlenstoffs berechnet sich aus dem Äthan nach der Methode von LEDUC zu 11,996, nach derjenigen von D. BERTHELOT zu 12,004, nach derjenigen von GUYE zu 12,036. (Journ. de Chim. physique 7. 369—74. 19/7. [Juni.] Genf. Lab. f. theoret. Chem. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

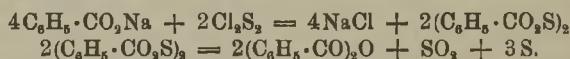
Thomas Slater Price und Douglas Frank Twiss, *Über die Darstellung von Disulfiden.* V. Mitteilung. *Diäthylester der Dithiodibuttersäure, der α -Dithiodiisobuttersäure und der α -Dithiodiisovaleriansäure.* (IV. Mitteilung vgl. Journ. Chem. Soc. London 93. 1645; C. 1908. II. 1994.) Die Vf. dehnten ihre Darstellungsmethode nun auf die Ester aus, die sich von α -Brombuttersäure-, α -Bromisobuttersäure- und α -Bromisovaleriansäureäthylester ableiten. Die so erhaltenen Dithiosäureester sind Fl., schwerer als W. und destillieren unter vermindertem Druck ohne Zers. Die Ester der α -Dithiodibuttersäure, $S_2(CH_2CH_2CH_2CO_2C_2H_5)_2$, und α -Dithiodiisovaleriansäure, $S_2[CH(CH_3)CO_2C_2H_5]_2$, zeigen den erwähnten, für diese Dithioester charakteristischen, nicht unangenehmen Geruch, der Ester der α -Dithioisobuttersäure, $S_2[CH(CH_3)CO_2C_2H_5]_2$, riecht dagegen unangenehm, widrig. Kommen diese Ester, auch in Spuren, mit der Laboratoriumseinrichtung, den Händen oder Kleidern in Berührung, so zers. sie sich nach einiger Zeit, und es tritt der höchst unangenehme und anhaftende Geruch der Mercaptanester auf. Diese Mercaptanester bilden sich neben den Dithioestern auch während der elektrolytischen Reduktion. — Die Darst. der betreffenden SS. aus den Estern gelang vollständig nur bei α -Dithiodiisobuttersäure; α -Dithiodibuttersäure und α -Dithiodiisovaleriansäure konnten nicht rein erhalten werden. α -Dithiodibutter- und -diisobuttersäure zeigen eine bemerkenswerte Differenz in den Schmelzpunkten und gleichen darin den entsprechenden Mercaptan- und Brombuttersäuren. Überhaupt gehen in diesen drei Serien die Schmelzpunkte parallel (mit Ausnahme der Bromessigsäure). Bei den normalen Verb. dieser Serien gibt Substitution in der α -Stellung zum Carboxyl eine Verb. von niedrigerem Schmelzpunkt als bei Substitution in β -Stellung, und dasselbe gilt für die β -Stellung im Vergleich zur γ -Stellung.

Experimentelles. α -Dithiodibuttersäurediäthylester, $C_{12}H_{22}O_4S_2$; aus 15 g α -Brombuttersäureäthylester, 23 g $Na_2S_2O_3$ mit 50 ccm W. und 50 ccm 90%ig. A. bei 4-stdg. Erhitzen über einer kleinen Flamme; zur Elektrolyse des erkalteten Gemisches im Kathodenraum einer geteilten Zelle fügt man 75 ccm W. und 8 g

KHCO₃ zu; Stromstärke 0,25 Amp. für 8½ Stdn.; nach etwa 3 Stdn. fügt man nochmals 3 g KHCO₃ zu; Ausbeute 63%; farblose, leicht bewegliche Fl.; Kp.₁₂ 187°; gibt beim Erhitzen mit wss. HCl nach 9 Stdn. die *freie Säure*, gelbe, viscosa, schwach unangenehm riechende M.; wl. in W.; gibt mit Bleiacetat einen in Essigsäure l. Nd., mit Zinkstaub und Essigsäure α-Thiolbuttersäure; bei der Verseifung des Esters mit wss.-alkoh. KOH oder Ba(OH)₂ entstehen Mercaptansäuren enthaltende Gemische. — α-Dithiodiisobuttersäureäthylester, C₁₁H₂₂O₄S₂; aus 15 g α-Bromisobuttersäureäthylester, 27 g Na₂S₂O₃, 80 cem A. und 80 cem W. nach 4 Stdn.; man elektrolysiert mit 8 g KHCO₃ und 2,75 Ampèrestunden (0,5 Amp. für 2½ Stdn. und 0,25 Amp. für den Rest); beim Stromwechsel fügt man nochmals 3 g KHCO₃ zu; Ausbeute 30%; farblose, bewegliche Fl.; Kp.₁₆ 165—166°; gibt mit alkoh. KOH die *freie Säure*, C₃H₁₄O₄S₂; farblose und geruchlose Platten (aus W.), F. 197—198°; swl. in W. — α-Dithiodiisovaleriansäureäthylester, C₁₄H₂₆O₄S₂; aus 12 g α-Bromisovaleriansäureäthylester, 25 g Na₂S₂O₃, 90 cem W. und 90 cem A. nach 9-stdg. Kochen; man elektrolysiert die Lsg. mit 7,5 g KHCO₃ mit etwa 2¼ Ampèrestunden (0,25 Amp.) und fügt während der Elektrolyse nochmals 3 g KHCO₃ zu; Ausbeute 45%; farblose Fl., Kp.₁₂ 173°; gibt mit HCl nach 12 Stdn. sehr wenig *freie Säure*, eine viscosa M., die mit Bleiacetat einen weißen, mit AgNO₃ einen weißen, sich beim Erwärmen schwärzenden Nd. gibt. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1050—55. Juni. Chem. Dep. Munic. Techn. School Birmingham.)

BLOCH.

William Smith Denham, *Über die Einwirkung von Schwefelchlorür (Schwefelmonochlorid) auf Salze organischer Säuren: eine bequeme Methode zur Darstellung von Anhydriden.* Nach HEINTZ (Jahresber. Chemie 1856. 569) bilden sich bei der Einw. von Schwefeldichlorid, SCl₂ (Chlorschwefel, SCl, nach der alten Bezeichnung), auf wasserfreie Salze organischer SS. Metallchlorid und -sulfat und S. Durch Einw. auf trockenes Natriumbenzoat bildete sich Benzoylchlorid, welches sich bei 150° mit überschüssigem Natriumbenzoat zu Benzoesäureanhydrid umsetzte. Der Vf. fand nun, daß die Na- oder besser Ag-Salze vieler einbasischer SS. mit S₂Cl₂ in Ggw. von Lösungsmitteln, wie PAe., Ä. oder Bzl., glatt reagieren unter B. von Metallchlorid u. unbeständigen Derivaten der SS., in welchen anscheinend Schwefel den H der OH-Gruppe ersetzt. Diese Verbb. zers. sich selbst in verschlossenen Röhren zu Säureanhydriden, SO₂ und freiem S:

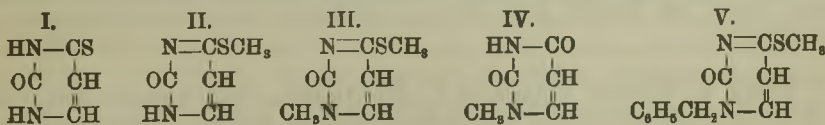


Derartige unbeständige Verbb. erhielt der Vf. von o-, m- und p-Toluylsäure, Essigsäure, Phenyllessigsäure u. Propionsäure; die Derivate der m- u. p-Toluylsäure sind anscheinend die beständigsten. Die rasche B. u. einfache Zers. dieser Verbb. (beide Rkk. verlaufen anscheinend quantitativ) gewähren eine bequeme und rasche Methode zur Darst. von Säureanhydriden. Mit den Silbersalzen der Salicyl-, Äthylsalicyl- u. o-Nitrobenzoesäure verläuft die Rk. komplizierter. Bei den zweibasischen SS. schienen von Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und den drei Phthalsäuren überhaupt nur die vier letzten gut zu reagieren, aber Zwischenprodd. wurden nicht gebildet, nur Anhydride. — Auch *Metallverbb. von Iminen*, z. B. *Phthalimidkalium*, reagieren mit S₂Cl₂; mit letzterem erhält man eine beständige Verb. C₆H₄(CO)₂NS, die auch aus Phthalimid selbst mit S₂Cl₂ in Ggw. von Pyridin entsteht.

Experimentelles. *Natriumbenzoat und S₂Cl₂.* Man kocht 2,9 g trockenes Na-Benzoat u. 20 cem PAe. mit 1,4 g S₂Cl₂, gel. in wenigen Tropfen PAe., 1½ Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß mit CaCl₂-Rohr (schwacher SO₂-Geruch), gibt 1 g frisch reduziertes Cu-Pulver zu (zwecks Zerstörung der letzten Anteile S₂Cl₂), kocht dann noch eine halbe Stunde und erhält nach dem Filtrieren aus der Lauge

die Verb. $C_{14}H_{10}O_4S_2 = (C_6H_5 \cdot CO_2S)_2$; entsteht rascher beim Schütteln von trockenem Silberbenzoat mit einer Lsg. von S_2Cl_2 in Ä.; farblose Krystalle, werden bald gelb und zers. sich in SO_2 , S und *Benzoessäureanhydrid*. Die Zers. erfolgt auch in CO_2 -Atmosphäre, augenblicklich mit warmem W.; die Verb. ist ll. in A., Ä., Bzl., CS_2 und Eg., weniger l. in PAe.; die Lsg. in Bzl. hält sich 1—2 Tage ohne Zers.; reagiert in der Petroleumlsg. mit NH_3 und Anilin. — *Silberacetat und S_2Cl_2* ; aus 2,5 g trockenem Silberacetat, 20 cem trockenem Ä. u. 0,4 cem S_2Cl_2 , gel. in wenigen cem Ä. entsteht beim Schütteln nach einer Minute die *Verbindung $C_4H_8O_4S_2 = (CH_3 \cdot CO_2S)_2$* ; gelbliche, viscöse, schwach stechend riechende Fl.; ist nach 3 Tagen zers. in SO_2 , S und *Essigsäureanhydrid*. — *Silberpropionat und S_2Cl_2* ; es entsteht wie beim Silberacetat die Verb. $C_6H_{10}O_4S_2 = (C_2H_5 \cdot CO_2S)_2$; Eigenschaften genau wie die der Acetverb. Zur *Darst. des Propionsäureanhydrids* fügt man zu 18,1 g trockenem Silberpropionat in 50 cem trockenem Ä. allmählich 4 cem S_2Cl_2 in 20 g Ä., schüttelt eine Minute, filtriert, dest. den Ä. ab u. erhitzt den Sirup 1—2 Stdn. auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Zers.; oder man kocht 9,6 g trockenes Na-Propionat 1 Stde. unter Rückfluß mit 4 cem S_2Cl_2 u. 4 cem PAe. u. fügt gegen das Ende wenig Cu-Pulver zu. Ausbeute 4,5 g. — *Silberphenylacetat und S_2Cl_2* ; die Verb. $C_{10}H_{14}O_4S_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2S)_2$ ist eine hellgelbe, viscose, schwach riechende Fl.; krystallisiert zum Teil beim Einstellen in Eis; zers. sich im Dampf-schrank nach wenigen Minuten in SO_2 , S und *Phenyllessigsäureanhydrid*, Krystalle (aus Bzl. + PAe.). — *o-toluylsaures Silber und S_2Cl_2* ; *Verbindung $C_{10}H_{14}O_4S_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2S)_2$* ; weißer, krystallinischer Körper (aus Bzl. + PAe. in Eis), zers. sich in 2—3 Stdn. in S, SO_2 und *o-Toluylsäureanhydrid*; die Lsg. in Bzl. ist beständiger. — *m-toluylsaures Silber u. S_2Cl_2* ; *Verb. $C_{10}H_{14}O_4S_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2$* ; viscoser, gelber, durchsichtiger, fast geruchloser Sirup; krystallisiert im zugeschr. Rohr und hält sich gut eine Woche unzers.; zerfällt in SO_2 , S und *m-Toluylsäureanhydrid*, $C_{10}H_{14}O_8$; zu seiner Darst. fügt man 2 cem S_2Cl_2 in 20 cem Ä. zu 12,5 g trockenem Silber-m-toluylat in 50 cem Ä., schüttelt, filtriert, dest. den Ä. ab, erhitzt die Schwefelverb. auf dem Wasserbad, bis plötzliche Zers. eintritt, und extrahiert nach vollständiger Zers. mit Ä.; Ausbeute fast theoretisch; Krystalle (aus PAe.), F. 71°; Kp. 117 230°; sl. in Ä., Bzl., Chlf. etc.; wird von W. oder NaOH nicht rasch angegriffen. — *p-toluylsaures Silber u. S_2Cl_2* ; *Verb. $C_{10}H_{14}O_4S_2$* ; weißes, krystallinisches Pulver; bleibt eine Woche lang weiß, zers. sich dann langsam unter Gelbfärbung in *p-Toluylsäureanhydrid*. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1235—42. Juni. Chem. Dep. The Glasgow and West of Scotland Techn. College.) BLOCH.

Henry L. Wheeler und Treat B. Johnson, *Untersuchungen über Pyrimidine. Die Darstellung von 3-Methyl- und 3-Benzyluracil*. 43. Mittlg. (42. Abh. vgl. S. 545.) Die früheren Unterss. über die Alkylierung von 2-Mercapto-6-oxypyrimidin haben gezeigt, daß analoge Salze mit dem gleichen Haloid verschiedene Resultate geben, u. daß bei Verwendung verschiedener Haloide gleiche Salze in verschiedenen Stellungen alkyliert werden können. Durch weitere Unterss. soll der Alkylierungsverlauf bei Isomeren des 2-Mercapto-6-oxypyrimidins geprüft und festgestellt werden, welchen Einfluß es ausübt, wenn das O-Atom und die Mercaptogruppe miteinander vertauscht werden. Vf. fanden, daß *2-Oxy-6-methylmercaptopyrimidin* (II.) bei Einw. von KOH und Methyljodid oder Benzylchlorid in alkoh. Lsg. das 3-Alkylderivat gibt. Wenn überhaupt isomere Prodd. entstehen, so kann deren Menge nur sehr



gering sein. Die 6-Mercaptoderivate spalten, wie die 2-Mercaptoderivate, beim Kochen mit HCl Mercaptan ab und gehen glatt in Uracilderivate über. Das neue 3-Methyluracil (IV.) vervollständigt die Liste der theoretisch möglichen Monomethyluracile. Es gibt im Gegensatz zu dem isomeren 1-Methyluracil (vgl. JOHNSON, CLAPP, Journ. of Biol. Chem. 5. 163; C. 1908. II. 1872) mit Diazobenzolsulfosäure keine Rotfärbung.

2-Oxy-6-methylmercaptopyrimidin wurde aus 6-Thiouracil (I.) (WHEELER, LIDDLE, Amer. Chem. Journ. 40. 547; C. 1909. I. 447) durch Methylieren dargestellt. 3-Methyluracil löst sich in Alkali und wird durch HCl aus der alkal. Lsg. unverändert ausgefällt.

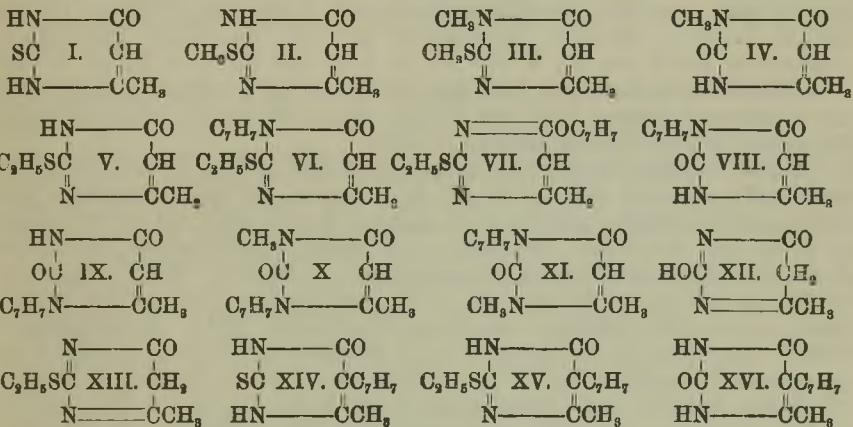
Experimentelles. 2-Äthylmercapto-6-thiopyrimidin wurde in einer Ausbeute von über 90% der Theorie erhalten, als statt der $2\frac{1}{2}$ -fachen berechneten Menge [vgl. WHEELER, LIDDLE (l. c.)] die vierfache berechnete Menge KSH auf 2-Äthylmercapto-6-chlorpyrimidin einwirken gelassen wurde. Kocht man 2-Äthylmercapto-6-thiopyrimidin zu lange mit konz. HCl, so tritt vollständige Entschwefelung ein, u. es entsteht Uracil. 6-Thiouracil erhält man dagegen in einer Ausbeute von über 90% der Theorie, wenn man 9,6 g des Mercaptopyrimidins mit einem Gemisch aus je 50 cem konz. HCl und W. versetzt, auf dem Dampfbade zur Trockne verdampft und den Rückstand aus W. krystallisiert. Zur Überführung in 2-Oxy-6-methylmercaptopyrimidin, $C_8H_8ON_2S$ (II.), setzt man 6,1 g 2-Thiouracil zu einer Lsg. von 1,1 g Na in 25 cem Methylalkohol, fügt 10 g CH_3J und weitere 25 cem Methylalkohol hinzu, erwärmt bis zu neutraler Rk., verdampft den Alkohol u. krystallisiert den Rückstand aus W. Lange Nadeln oder Prismen, ll. in h. W., F. 205° ohne Aufbrausen. — 2-Oxy-3-methyl-6-methylmercaptopyrimidin, $C_8H_8ON_2S$ (III.), entsteht, wenn man 10,5 g 6-Thiouracil zu einer Lsg. von 4,4 g Na in 100 cem absol. A. zufügt, durch Erwärmen löst, die wieder erkaltete Lsg. mit 28 g Methyljodid und weiteren 100 cem absol. A. versetzt, einige Stunden lang bis zur neutralen Rk. erwärmt, den A. zuerst auf dem Dampfbade, dann im Vakuum abdampft und den Rückstand mit Chlf. extrahiert. Nadeln (aus Bzl.), F. 124° ohne Aufbrausen, sl. in k. W., A., Chlf., sd. Essigester. Kocht man dieses Mercaptopyrimidin mit konz. HCl und verdampft die S. im Vakuum, so entsteht 3-Methyluracil, $C_8H_8O_2N_2$ (IV.). Rechtwinkelige Prismen (aus absol. A.), Nadeln (aus W.), F. 232° ohne Aufbrausen, ll. in sd. W. u. sd. A., in k. W. ist es schwerer l., als 1-Methyluracil. Mit Bromwasser u. $Ba(OH)_2$ gibt es purpurfarbigen Nd. — 2-Oxy-3-benzyl-6-methylmercaptopyrimidin, $C_{12}H_{12}ON_2S$ (V.). B. 2 g 2-Oxy-6-methylmercaptopyrimidin und 1,8 g Benzylchlorid löst man in ca. 30 cem A., fügt 0,8 g KOH hinzu, erwärmt bis zu neutraler Rk., filtriert vom KCl ab und läßt erkalten. Prismen, F. 148–149° ohne Aufbrausen. Ausbeute 90% der Theorie. Geht beim Kochen mit HCl quantitativ in 3-Benzyluracil (JOHNSON, DERBY, Amer. Chem. Journ. 40. 444; C. 1909. I. 85) über.

Bei Wiederholung der Verss. von JOHNSON und HEYL über die Einw. von CH_3J auf 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin (Amer. Chem. Journ. 37. 633; C. 1907. II. 449) konnte festgestellt werden, daß nicht nur das 1-Methyl-, sondern auch das 3-Methylderivat gebildet wird. Eine auch nur annähernd quantitative Trennung des Gemisches aus 1-Methyl- und 3-Methyluracil, das aus dem Reaktionsprod. beim Kochen mit HCl entsteht, konnte nicht bewirkt werden, weil beide Methylderivate in W., A. und anderen Lösungsmitteln annähernd in den gleichen Verhältnissen l. sind, doch scheint das 1-Methylderivat in größerer Menge zu entstehen. (Amer. Chem. Journ. 42. 30–37. Juli. [April.] New-Haven. Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.)

ALEXANDER.

Henry L. Wheeler und David F. Mc Farland, Untersuchungen über Pyrimidine. Über die Darstellung des 1,4-Dimethyluracils und der Monobenzylderivate

des 4-Methyluracils. 44. Abhandlung. (43. vgl. vorstehendes Referat.) Nach LIST (LIEBIGS Ann. 236. 12) wird 2-Thio-4-methyluracil (I.) leicht am S methyliert zu 2-Methylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin (II.). Die Vff. zeigen, daß sich das K-Salz von II. fast vollständig in der 1-Stellung weiter methylieren läßt zu 1,4-Dimethyl-2-methylmercapto-6-oxypyrimidin (III.). Es sind Anzeichen vorhanden, daß sich bei dieser Rk. etwas 2-Methylmercapto-4-methyl-6-methoxyypyrimidia nebenbei bildet. Da Alkylmercaptopyrimidine beim Kochen mit HCl leicht Mercaptan abgeben und die entsprechenden Uracilverb. bilden, so ist diese Methode die beste Darstellungsweise für 1,4-Dimethyluracil (IV.). — Acetessigester kondensiert sich mit Thioharnstoff u. Na-Äthylat quantitativ zu LISTs 2-Thio-4-methyluracil (I.); das ist die beste Darstellungsweise desselben. Mit Äthylpseudothioharnstoff kondensiert sich Acetessigester leichter als Formylessigester und Formylpropionsäureester. — Bei der Benzilyerung gibt 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin (V.) ein Gemisch von 1-Benzyl-2-äthylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin (VI.) und 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-benzylloxypyrimidin (VII.), welches durch Dest. unter vermindertem Druck nicht geschieden werden kann. Beim Kochen des Gemisches mit HCl entsteht ein neues Benzyl-4-methyluracil (F. 194°) zusammen mit 4-Methyluracil. Das von HAGEN (LIEBIGS Ann. 244. 9; C. 88. 518) beschriebene in BEILSTEINs Handbuch als 1-Benzyl-4-methyluracil (VIII.) angegebene Benzylderivat ist in Wirklichkeit 3-Benzyl-4-methyluracil (IX.), was aus nachstehendem hervorgeht: 1,4-Dimethyluracil (IV.) gibt bei der Benzilyerung 1,4-Dimethyl-3-benzyluracil (X.) vom F. 85—86°; HAGENs Benzylmethyluracil, das zusammen mit dem Isomeren vom F. 194° bei der Benzilyerung von 4-Methyluracil entsteht, gibt bei der Methylierung das gleiche 1,4-Dimethyl-3-benzyluracil vom F. 85—86° (X.). Das 1-Benzyl-4-methyluracil (VIII.) gibt bei der Methylierung das isomere 1-Benzyl-3,4-dimethyluracil vom F. 164° (XI.).



Bezüglich der Alkylierung der Pyrimidine in 5-Stellung ist darauf hinzuweisen, daß Barbitursäure oder 2,4,6-Trioxypyrimidin in 5-Stellung alkyliert werden, und daß 4-Methyluracil oder 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin in den tautomeren Formen (XII. und XIII.) reagieren und 5-Derivate bilden könnten. Benzylacetessigester kondensiert sich mit Thioharnstoff und Na-Äthylat zu 2-Thio-4-methyl-5-benzyluracil (XIV.). Zu dessen Entschwefelung führt man es in 2-Äthylmercapto-4-methyl-5-benzyl-6-oxypyrimidin (XV.) über, das beim Kochen mit HCl 4-Methyl-5-benzyluracil (XVI.) liefert. Da diese Verb. (F. 249—250°) verschieden ist sowohl von den oben erwähnten Benzylmethyluracilen, so folgt, daß bei der Alkylierung der Pyrimidinverb. aus Acetessigester unter den angegebenen Bedingungen das

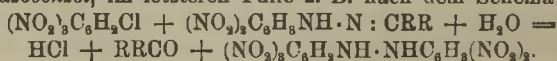
Benzyl nicht in die 5-Stellung eintritt, und daß die verschiedenen Benzylverb. den nun angegebenen Formeln entsprechen. Die isomeren Benzyloxyppyrimidine würden beim Kochen mit HCl nicht beständig sein und sind deswegen ausgeschlossen.

Experimentelles. *2-Thio-4-methyluracil* (I); aus 30 g Acetessigester, 10,6 g Na in 200 ccm absol. A. und 17,5 g Thioharnstoff nach $\frac{1}{3}$ -stdg. Erwärmen; das Na-Salz ist ll. in W. Das *2-Thio-4-methyluracil* (30 g) gibt mit 35 g KOH in 150 ccm absol. A. und 94 g CH_3J nach 2 Tagen, dann nach 6-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad in verd. NaOH unl. *1,4-Dimethyl-2-methylmercapto-6-oxypyrimidin*, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}$ (III); seidenglänzende Nadeln (aus W.), F. 94°; ll. in A. und h. W.; all. in Ä., Chlf. und Bzl., zwl. in PAe.; sublimierbar, leicht flüchtig mit Wasserdampf; gibt beim Kochen mit HCl *1,4-Dimethyluracil* (β -*Dimethyluracil*), F. 260 bis 261°. — *2-Äthylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin* (V); aus Acetessigester und Äthylpseudothioharnstoff in wss.-alkal. Lsg.; gibt (20 g) mit 2,95 g Na in 60 ccm A. und 16,2 g Benzylchlorid auf dem Wasserbad nach 4 Stdn. 2 Körper, von denen der eine unter 22 mm Druck bei etwa 227–228°, der andere bei 228–260° dest. Mit konz. HCl gekocht, gibt die zweite Fraktion *1-Benzyl-4-methyluracil*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$ (VIII), farblose, rhombenähnliche Krystalle, F. 194°, ll. in k. Chlf., l. in h. A., zwl. in h. W. Die Hydrolyse der ersten Fraktion ergibt gleiche Teile von *4-Methyluracil* u. *1-Benzyl-4-methyluracil*. — *3-Benzyl-4-methyluracil*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$ (IX); aus $5\frac{1}{2}$ g *4-Methyluracil* mit 2,44 g KOH in 50 ccm absol. A., 50 ccm A., 28 ccm W. und 6 g Benzylchlorid nach 3 Stdn. auf dem Wasserbad; perlformige, diamantglänzende Platten (aus A.), F. 233–235°; swl. in h. A. und h. W.; fast unl. in k. Chlf.; in der Mutterlauge findet sich das in Chlf. l. isomere *1-Benzyl-4-methyluracil* (VIII). — *1,4-Dimethyl-3-benzyluracil*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ (X); aus 1,6 g *3-Benzyl-4-methyluracil*, gel. in 90 ccm Methylalkohol, mit 3 Mol.-Gew. KOH u. 3,25 g Methyljodid nach 3 Stdn.; aus 2,85 g *1,4-Dimethyluracil* und 1 Mol.-Gew. KOH in 120 ccm 95%ig. A. mit 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid auf dem Wasserbad; durchsichtige, prismatische Tafeln (aus Ä.), F. 85–86°; all. in A. und Bzl., l. in Ä., wl. in PAe. — *1-Benzyl-3,4-dimethyluracil*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ (XI); aus 1,45 g *1-Benzyl-4-methyluracil* und molekularen Mengen KOH und CH_3J in 50 ccm 95%ig. A. nach etwa 4-stdg. Erwärmen; farblose Prismen (aus A.), F. 164°.

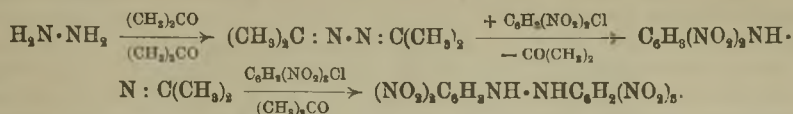
2-Thio-4-methyl-5-benzyluracil, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{S}$ (XIV); aus 10 g Benzylacetessigester und 4 g Thioharnstoff mit 3 g Na gel. in 75 ccm A. auf dem Wasserbade nach 4 Stdn.; farblose Platten oder Schuppen (aus A.); F. 257–258°; swl. in W., leichter l. in A.; gibt mit 1 Mol. Na-Äthylat und wenig überschüssigem Äthylbromid *2-Äthylmercapto-4-methyl-5-benzyl-6-oxypyrimidin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{S}$ (XV); prismatische Nadeln (aus k. A.), F. 166°; fast unl. in W.; gibt mit konz. HCl auf dem Wasserbade nach 24 Stdn. *4-Methyl-5-benzyluracil*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$ (XVI); diamantglänzende Platten (aus verd. A.), F. 249–250°. — *2-Benzylmercapto-4-methyl-5-benzyl-6-oxypyrimidin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{S}$; aus 2 *Thio-4-methyl-5-benzyluracil* mit Benzylchlorid und Na-Äthylat in alkoh. Lsg.; weiße, lange, filzige Nadeln (aus A.), F. 194°; fast unl. in W.; wird nicht durch HCl, wohl aber durch HBr hydrolysiert zu *4-Methyl-5-benzyluracil*. (Amer. Chem. Journ. 42. 101–15. August. [Mai.] New-Haven. Conn.)

BLOCH.

B. Ciusa, *Über aromatische Nitroderivate*. (Forts. von CIUSA u. AGOSTINELLI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. II. 238; C. 1906. II. 1249, sowie Vf., Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 133; C. 1907. II. 1063.) Wie mit Azinen, reagiert Pikrylchlorid auch mit aliphatischen *Phenyl-*, *p-Nitrophenyl-* und *1,4-Dinitrophenylhydrazonen* unter B. von *2,4,6-Trinitro-*, *2,4,6,4'-Tetranitro-* u. *2,4,6,2',4'-Pentanitrohydrazobenzol*, im letzteren Falle z. B. nach dem Schema:



Dieses Pentanitroderivat läßt sich aus dem Hydrazin direkt in folgender Weise synthetisieren:

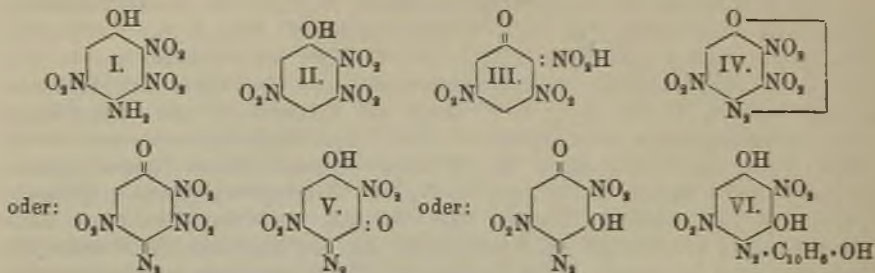


Das Dikaliumsalz des *Tetranitrohydrazobenzols*, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_6\text{K}_2$, dunkle Nadelchen, liefert mit konz. HNO_3 , D. 1,42, *Tetranitroazobenzol*, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N} : \text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, dunkelgelbe Nadeln (aus konz. HNO_3), F. 163—164°, weit löslicher als das entsprechende Dihydroderivat. — *Cyclohexanonazin*, aus Cyclohexan und Hydrazinhydrat bereitet, F. 35°, Kp.₃₅ 165°, liefert mit Pikrylchlorid das entsprechende *Trinitrophenylhydrazon*, rote Nadeln, F. 133°. Zum Vergleich wurde noch in üblicher Weise aus Cyclohexanon das für dieses charakteristische *Mononitrophenylhydrazon*, gelbe Nadeln, F. 146°, unl. in W., und *Dinitrophenylhydrazon*, goldgelbe Nadeln, F. 145°, bereitet. Unterss. über die Rkk. von Pikrylchlorid mit Benzaldoxim, sowie andererseits von Benzylchlorid mit dem Hydrazon des Propionaldehyds sind noch im Gange. — Im Verfolg der Unters. der Verhaltens aromatischer Polynitroderivate fand Vf., daß das *Trinitroseudocumol*, $(\text{CH}_3)_3^{1,4,5}\text{C}_6(\text{NO}_2)_3^{2,3,6}$, in sd. Ameisensäure stark dissoziiert ist (Mol.-Gew. ber. 255, gef. bei $k = 34$, ermittelt mit Benzil u. Triphenylmethan, 128,4—151). Die von G. BRUNI aufgestellte Regel, „daß, damit ein aromatisches Nitroderivat dissoziiert ist, ein bewegliches H-Atom im Kern erforderlich ist“, ist nach Vf. dahin zu erweitern, „daß entweder ein freies H-Atom im Kern oder aber eine Nitrogruppe in o-Stellung zu einer anderen Nitrogruppe nötig ist“. Dissoziation dürfte auch eintreten, wenn in o-Stellung zur NO_2 -Gruppe sich ein Halogen oder überhaupt ein negatives Radikal befindet. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 64—69. 18/7. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

Raphael Meldola und James Gordon Hay, *2,3,5-Trinitro-4-aminophenol und Derivate*. (Vgl. S. 518.) Zur Darst. von *2,3,5-Trinitro-4-acetylaminophenol* löst man 30 g 3-Nitro-4-acetylaminophenol bei 0° allmählich in 100 cem rauchender HNO_3 (D. 1,5), gießt die Lsg. auf Eis und sammelt das Prod. so schnell wie möglich, das aus Eg. kristallisiert wird. Die große Empfindlichkeit der 3-Nitrogruppe gegen Alkalien macht eine direkte Darstellung von Salzen unmöglich; das K-Salz, $\text{K}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_4 + \text{H}_2\text{O}$, scheidet sich in roten Nadeln, sl. in h. W., aus der w. Lsg. der Trinitroverb. in wss. KCN oder Kaliumacetat aus. Zur Hydrolyse löst man die Acetylverb. in überschüssiger konz. H_2SO_4 und erhitzt die Lsg. kurze Zeit im sd. Wasserbad, bis ein Tropfen der Lsg. mit W. einen roten Nd. gibt, worauf man schnell abkühlt und die Lsg. auf Eis gießt; *2,3,5-Trinitro-4-aminophenol*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7\text{N}_4$ (I), tiefrote Nadeln aus Eg., zers. sich bei ca. 145°, ist schwach basisch; die Salze mit starken Basen sind violett und sehr unbeständig; eine Ersetzung der 3-Nitrogruppe durch Aminreste, ähnlich wie bei seiner Acetylverb., gelingt nicht, weil stets nur harzige Prodd. erhalten werden. Die Diazotierung des Trinitroaminophenols erfolgt beim Eintragen von festem NaNO_2 in die mit wenig W. verd., k. Lsg. der Substanz in konz. H_2SO_4 ; diese Diazolsg. liefert beim Kochen mit A. *2,3,5-Trinitrophenol* u. beim Verdünnen mit W. *2,3,5-Trinitrochinondiazid*. *2,3,5-Trinitrophenol*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_5$ (II), gelbe Nadeln aus W., F. 119—120°, ll. in A., Eg., Bzl., wl. in sd. W.; färbt Seide mehr orange als Pikrinsäure; kann nicht gut methyliert oder acetyliert werden. $\text{K}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_5$, rote Nadeln aus der sich abkühlenden Lsg. des Phenols in h., wss. K_2CO_3 . Da die Lsgg. des Phenols viel stärker gefärbt sind als die feste Substanz, so dürfte in den Lsgg. wie auch in den Salzen die

Isonitroform (III.) vorhanden sein. — 2,3,5-Trinitrochinondiazid, $C_6HO_3N_5$ (IV.), gelbbraune Prismen aus Eg., sehr explosiv, wird durch Alkalien u. Alkalicarbonaten verharzt; kuppelt mit β -Naphthol nur sehr schwierig, erleidet aber gleichzeitig weitere Veränderungen; sd. A. scheint die 3-Nitrogruppe durch $\cdot OC_2H_5$ zu ersetzen. Sd., konz., wss. Natriumacetat verwandelt das Trinitrochinondiazid in Dinitrooxychinondiazid, $C_6H_5O_3N_4$ (V.), goldne Schuppen aus der h., mit HCl versetzten Lsg. des Na-Salzes; ist sehr explosiv, was für die p-chinoide Form zu sprechen scheint;



liefert mit alkal. β -Naphthol den Azokörper $C_{18}H_{10}O_7N_4$ (VI.), dunkelrote Nadeln aus Eg., die bei ca. 240° anfangen schwarz zu werden, aber bis 320° nicht schm.; die blaue Lsg. in verd. NaOH wird durch mehr Alkali rot; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist rötlichviolett. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1378–86. Juli. Finsbury. Technical College.) FRANZ.

N. Parravano und G. Tommasi, *Salze der Phenylthioglykolsäure*. Die bereits bekannte Phenylthioglykolsäure stellten Vff., ausgehend vom Mandelsäurenitril dar, indem sie dieses mit einer bei 0° gesättigten HCl-Lsg. bei 120 – 130° erhitzen, nach Zusatz von $CaCO_3$ mit W. extrahierten, aus der wss. Lsg. durch HCl die Chlorphenylessigsäure abschieden und diese S. dann mit 15%ig. KSH-Lsg. (2 Mol.) mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzen. Die Phenylthioglykolsäure, $C_6H_5CHSHCOOH$, Mol.-Gew. gefunden in Essigsäure 160, berechnet 163,1, zeigte die bekannten Eigenschaften. Na-Salz, $C_6H_7O_2SNa$, sehr hygroskopisch, ist in wss. Lsg. in $C_6H_5\cdot CHSH\cdot COO$ und Na gespalten. Die Lsg. des Na-Salzes gibt mit $CoCO_3$ das Salz $C_{12}H_{12}O_4S_2CoNa_2$, $2H_2O$, wohl das neutrale Na-Salz der zweibasischen S. $COOH\cdot CH(C_6H_5)S\cdot Co\cdot S(C_6H_5)CH\cdot COOH$, glänzende, rotbraune, fast schwarze Krystalle; Mol.-Gew. gefunden kryoskopisch in wss. Lsg. 153,9, berechnet 437,3; auch Leitfähigkeitsbest. bestätigten die Dissoziation dieses Salzes. — Durch die vorliegenden Unterss. wird der Einfluss dargetan, den der Schwefel auf die B. komplexer Salze ausübt. (Gaz. chim. ital. 39. II. 60–64. 10. 8. [13/4.] Rom. K. Chem. Inst.) ROTH-Cöthen.

E. Puzeddu, *Kondensation der Aminoxyssäuren mit Aldehyden der aromatischen Reihe*. III. Mitteilung. (Forts. von Gaz. chim. ital. 39. I. 121; C. 1909. I. 1233). I. 6-Amino-m-oxycbenzoesäure, in der bekannten Weise aus der entsprechenden Oxazoverb. durch Phenylhydrazin bereitet, gibt folgende Kondensationsprodd. a) mit o-Nitrobenzaldehyd. 5 g der S. und 5 g Aldehyd liefern mit 150 ccm A. in theoretischer Ausbeute die Verb. $C_{14}H_{10}O_5N_2$, gelbe prismatische Nadeln (aus sd. konz. Essigsäure), bei 220° sich zers., unl. in W., fast unl. in Lg., Ä., Chlf., Bzn., swl. in k. A. u. Essigsäure, all. in verd. NaOH u. Na_2CO_3 ; spaltet sich mit verd. HCl in seine Bestandteile, Chlorhydrat der Amino-m-oxycbenzoesäure, $C_7H_5O_2Cl$, und o-Nitrobenzaldehyd, während bei kurzem Erhitzen mit konz. rauchender HCl das Chlorhydrat des Kondensationsprodd., $C_{14}H_{11}O_5N_2Cl$, Nadeln, l. in W., beim Erhitzen

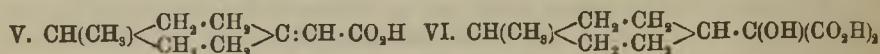
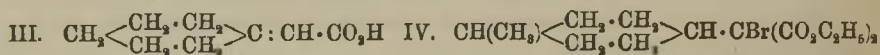
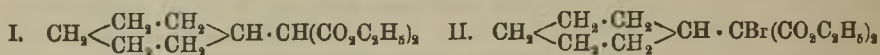
sich leicht zers., l. in A., unl. in Ä., erhalten wurde. b) mit m-Nitrobenzaldehyd. Die Rk. verläuft langsam unter B. der Verb. $C_{14}H_{10}O_6N_3$, kleine Prismen. (aus sd. Essigsäure), über 240° sich zers.; verhält sich wie die isomere o-Verb c) p-Nitrobenzaldehyd. In sehr schneller Rk. entsteht die Verb. $C_{14}H_{10}O_6N_3$, gelbgrünliche Nadeln (aus konz. sd. Essigsäure), über 240° sich zers. d) Salicylaldehyd. Sofort entsteht die Verb. $C_{14}H_{11}O_4N$, gelbe Nadeln (aus sd. konz. Essigsäure), bei 248° sich zers., unl. in W., fast unl. in Ä., Bzn, Chlf., l. in w. Essigsäure und A., l. in Acetalhydraten und -carbonaten, ll. in verd. HCl. e) p-Oxybenzaldehyd. Dabei entsteht sofort in sehr guter Ausbeute ein Prod., das anscheinend aus 2 Isomeren, gelb, bezw. rot gefärbten Krystallen besteht. f) Anisaldehyd. Gelbe Nadeln, $C_{15}H_{13}O_4N$ (aus etwas verd. A.), F. $227,8^\circ$, unl. in W. u. fast allen organischen Solvenzien, l. in w. A., l. in Natriumcarbonat und w. HCl. g) Protocatechualdehyd. Braunes, nicht näher untersuchtes Krystallpulver. h) Vanillin. Dabei entsteht anscheinend ebenfalls ein Gemisch Isomerer der Zus. $C_{15}H_{13}O_5N$, F. 267° unter Zers.

II. 5-Aminosalicylsäure bildet mit a) o-Nitrobenzaldehyd, je 5 g der beiden Verb. mit 150 cem A. das Kondensationsprod. $C_{14}H_{10}O_6N_3$, gelbe Nadeln (aus A.), bei 223° sich zers., ll. in HCl; aus der konz. Lsg. scheidet sich das Chlorhydrat, farblose Nadelchen, ab. b) p-Oxybenzaldehyd. Nach einigen Tagen wurde das Kondensationsprod., $C_{14}H_{11}O_4N$, rote Nadeln, bei 240° sich verändernd u. bei 260° sich zers., fast unl. in Ä., Lg., Bzn., Chlf. erhalten. c) Anisaldehyd. Gelbrote M. d) Protocatechualdehyd. Nach einigen Tagen entsteht eine gelbrote Masse, $C_{14}H_{11}O_6N$. e) Vanillin, rote M. — III. Amino-m-kresotinsäure gibt mit o-Nitrobenzaldehyd das bereits beschriebene Kondensationsprod. (l. c.), das mit verd. HCl hydrolysiert wird unter B. des Chlorhydrats der Säure $C_8H_{10}O_6NCl$, F. 263° unter Zers., das zum Vergleiche auch direkt aus der S. durch Erhitzen mit wenig verd. HCl dargestellt wurde. (Gazz. chim. ital. 39. II. 21—32. 10/8. [9/2.].) ROTH-Cöthen.

E. Puxeddu, *Kondensation der Amino-oxyssäuren mit Aldehyden der aromatischen Reihe*. IV. Mitteilung. (Vgl. vorsteh. Ref.) Die vorliegende Arbeit enthält zusammenfassende Betrachtungen über die in den früheren Mitteilungen beschriebenen Kondensationen der 5-Aminosalicylsäure, der 6-Amino-m-oxybenzoesäure sowie der o- und m-Kresotinsäuren mit Benzaldehyd, p-Toluylaldehyd, o-, m- und p-Nitrobenzaldehyd, Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, Anisaldehyd, Protocatechualdehyd, Vanillin, Piperonal und Zimtaldehyd. Zur Rk. wurden immer gleiche Mengen Aldehyd und S. in alkoh. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. gebracht, wobei gefärbte hochschm., bezw. sich zers., häufig fluoreszierende Kondensationsprodd. erhalten wurden, die mit verd. HCl sich in ihre Komponenten spalten. Bei den Aldehyden scheint die Ggw. negativer Gruppen die Kondensationsfähigkeit zu erhöhen; von den 3-Nitrobenzaldehyden reagierte der o-Aldehyd am besten; von den SS. ist die 6-Amino-m-oxybenzoesäure am reaktionsfähigsten, die auch in o-Stellung die NH_2 -Gruppe zum Carboxyl enthält. Wegen der weiteren theoretischen Betrachtungen, auch über etwaige Isomerien der erhaltenen Verb., sei auf die früheren Abhandlungen und das Original verwiesen. (Gaz. chim. ital. 39. II. 32—43. 10/8. [9/2.].) ROTH-Cöthen.

Edward Hope und William Henry Perkin jun., *Die Einwirkung von Bromcyclohexan und von 4-Brom-1-methylcyclohexan auf Natriummalonester*. Der aus Bromcyclohexan u. Natriummalonester entstehende Cyclohexylmalonester (I.) liefert bei Einw. von Brom α -Bromcyclohexylmalonester (II.), der ein geeignetes Material zur Darst. der Cyclohexylidoneessigsäure sein sollte. Es zeigte sich aber, daß die Abspaltung von HBr

mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist, da Diäthylanilin u. Pyridin reduzierend wirkende Prodd. erzeugen, die zur B. von Cyclohexylmalonester Veranlassung geben, u. methylalkoh. NaOH oder Natriumalkoholat nur die α -Alkoxy-cyclohexylmalonester entstehen lassen; erst beim Digerieren des Esters wurde neben dem auch hier auf-tretenden Reduktionsprod. Cyclohexylidenessigsäure (III.) erhalten. Bei der Hydrolyse des α -Brom-1-methylcyclohexyl-4-malonesters (IV.), der der nicht methylierten Verb. sehr ähnlich ist, mit Barytwasser erhält man die 1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäure (V.) (PERKIN, POPE, Journ. Chem. Soc. London 93. 1076; C. 1908. II. 509) ebenfalls nur in schlechter Ausbeute, da 1-Methylcyclohexyl-4-tartronsäure (VI.) als Nebenprod. entsteht.



Experimentelles. *Bromcyclohexan* erhält man beim Erhitzen von 100 g Cyclohexanol mit 200 g einer bei 0° gesättigten Lsg. von HBr in Eg. während $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade, Eingießen des Prod. in W., Ausziehen des Öles mit Ä. und Waschen der äth. Lsg. mit Na_2CO_3 , Kp.₁₅₀ 113—116°. — *Cyclohexylmalonsäureäthylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (I.), aus Natriummalonester (8,7 g Na und 60 g Malonester) in 150 ccm A. und 62 g Bromcyclohexan bei 24 stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade, farbloses Öl, Kp.₃₀ 163—165°; liefert wahrscheinlich ein Na-Derivat, doch kann keine zweite Cyclohexylgruppe eingeführt werden. — *Cyclohexylmalonsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$, aus dem Ester beim Digerieren mit methylalkoh. KOH und Zers. des in W. gelösten K-Salzes mit HCl, Prismen aus Ameisensäure, F. 176—178° (Zers.), wl. in w. W., Chlf., ll. in Ä., fast unl. in Bzl., PAe.; zerfällt bei 180° in CO_2 u. *Cyclohexylessigsäure*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$, Tafeln aus Ameisensäure, F. ca. 28—29°. — α -*Bromcyclohexylmalonsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br}$, aus 1 g Cyclohexylmalonsäure in trockenem Ä. und 0,4 ccm Br, rhombische Tafeln aus Ameisensäure, F. 154—156°, sl. in Ä., wl. in Chlf., swl. in W., Bzl. — α -*Bromcyclohexylmalonsäureäthylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{Br}$ (II.), aus 21 g Cyclohexylmalonester und 4,7 ccm Brom, Kp.₃₀ 183—185°. — α -*Methoxycyclohexylmalonsäureäthylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_6$, aus 23 g α -Bromcyclohexylmalonester beim Digerieren mit 40 g KOH in Methylalkohol und Einleiten von HCl in die Suspension des Rückstandes der eingedampften methylalkoh. Lsg. in A., Öl, Kp.₃₀ ca. 165°. — α -*Äthoxycyclohexylmalonsäureäthylester*, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_6$, aus 16 g α -Bromcyclohexylmalonester bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit einer Lsg. von 3,5 g Na in 45 ccm A., Öl, Kp.₃₀ 165°. — Bei 5-stdg. Digerieren von 15 g α -Bromcyclohexylmalonester mit einer konz., wss. Lsg. von 45 g Baryt und Zusatz von Eis u. S. zur filtrierten Lsg. erhält man *Cyclohexylidenessigsäure*, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ (III.), Krystalle aus verd. Methylalkohol, F. 89—90° (vgl. WALLACH, LIEBIG'S Ann. 365. 261; C. 1909. I. 1817); dem Filtrat von dieser S. entzieht Ä. Cyclohexylmalonsäure.

4-*Brom-1-methylcyclohexan*, aus 1-Methyl-4-hexanol und HBr in Eg., Kp.₁₅₀ 124 bis 126°. — 1-*Methylcyclohexyl-4-malonsäureäthylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_4$, aus 11,6 g Na, in 200 ccm A. gel., 80 g Malonester und 90 g 4-Brom-1-methylcyclohexan, Kp.₃₀ 163 bis 165°. — 1-*Methylcyclohexyl-4-malonsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$, F. 177—178° unter Zers. in CO_2 u. 1-*Methylcyclohexyl-4-essigsäure*, Tafeln aus Ameisensäure, F. 73°. — α -*Brom-1-methylcyclohexyl-4-malonsäureäthylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{Br}$ (IV.), aus 20 g 1-Methylcyclohexyl-4-malonester und 4,2 ccm Brom, farbloser Sirup, Kp.₃₀ 182—185°. — α -*Brom-1-methylcyclohexyl-4-malonsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Br}$, aus 1-Methylcyclohexyl-4-malonsäure u.

Brom, Prismen aus Ameisensäure, F. 149—151°. — α -Methoxy-1-methylcyclohexyl-4-malonsäureäthylester, $C_{15}H_{26}O_5$, entsteht beim Verestern des Prod. der Einw. von methylalkoh. KOH auf α -Brommethylcyclohexyl-4-malonester mit alkoh. HCl, Öl, Kp_{30} 168—173°. — 1-Methylcyclohexyl-4-tartronsäure, $C_{10}H_{18}O_5$ (VI), aus 15 g α -Brom-1-methylcyclohexyl-4-malonester bei 5—6-stdg. Kochen mit einer konz. Lsg. von 45 g Baryt und Zers. des wl. Ba-Salzes mit HCl, rhombische Tafeln aus Ameisensäure, zers. sich bei 160° in CO_2 und ein Gemisch von α -Oxy-1-methylcyclohexyl-4-essigsäure, $C_9H_{16}O_3$, Krystalle aus Ameisensäure, F. 143°, u. 1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäure, das durch Wasserdampfdestillation zerlegt werden kann; das bei der Hydrolyse entstehende l. Ba-Salz enthält ebenfalls 1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäure. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1360—69. Juli. Manchester. Univ. The SCHUNCK Lab.) FRANZ.

Alexander Findlay und Evelyn Marion Hickmans, *Die partielle Racemie des r-Mandelsäurementhylesters* (vgl. Journ. Chem. Soc. London 91. 905; C. 1907. II. 237). Durch Löslichkeitsbest. nach dem Verf. zur Ermittlung der Existenz von Doppelsalzen, nämlich durch Best. der isothermen Löslichkeitskurven der partiell racemischen Verb. und jedes der beiden Antipoden für sich allein u. der Gemische der racemischen Verb. mit jedem der beiden Antipoden bei 35, 25, 10 u. 0° wurde gefunden, daß bei diesen Temp. der *r-Mandelsäure-l-menthylester* beständig ist. Krystallisationsverss. bei —15° ergaben dann weiter, daß der Umwandlungspunkt der partiell racemischen Verb. noch unterhalb dieser Temp. liegt. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1386—92. Juli. Birmingham. Univ. Chem. Department.) FRANZ.

Thomas Martin Lowry und Cecil Henry Desch, *Studien über dynamische Isomerie. Teil IX. Die Beziehung zwischen Absorptionsspektren und Isomerisation. Absorptionsspektren von Sulfoderivaten des Camphers*. Die spektroskopische Unters. von Sulfocampherderivaten (LOWRY, MAGSON, Journ. Chem. Soc. London 89. 1042; C. 1906. II. 784) bestätigte die kürzlich (S. 28) gemachte Erfahrung, daß die Umlagerungen dieser Verb. ohne Zusammenhang mit der Anwesenheit oder dem Fehlen von Absorptionsbändern erfolgen. So zeigt α -bromcampher- π -sulfosaures Ammonium, obwohl es durch Alkali nicht isomerisiert wird, unter diesen Bedingungen ein starkes Absorptionsband; dasselbe Band zeigt auch α -Bromcampher- π -sulfamid, das durch eine Spur Alkali partiell umgelagert wird, schon in neutraler Lsg. und sein Acetylderivat, dem nun wieder die Möglichkeit einer Isomerisierung fehlt. Die Absorptionsspektren der K-Salze der α -Chlor- und α -Bromcampher- β -sulfosäure, die in neutraler Lsg. beständig sind, durch Alkali aber in Stereoisomere umgelagert werden, erleiden gerade bei Zusatz von Alkali eine Abschwächung; genau ebenso verhält sich auch die Campher- β -sulfosäure, obwohl hier nun die Möglichkeit zur B. von Stereoisomeren wieder fehlt. In der Gruppe der Salze, Amide, Anhydramide und disubstituierten Amide der Campher-, α -Methylcampher-, α -Chlorcampher-, α -Bromcampher-, α,α' -Dichlorcampher-, α,α' -Dibromcampher- β -sulfosäure erweist sich das Auftreten eines Absorptionsstreifens als abhängig von der Substitution. Die Anilide der Campher- β -sulfosäuren besitzen in Ggw. von Alkali ein sehr intensives Absorptionsband im Ultraviolett; die beiden Formen der Piperidide der β -Sulfosäuren unterscheiden sich in ihrer Absorption, indem die höher schm. Form des Camphersulfopiperidids keine selektive Absorption besitzt, die niedriger schm. des Bromcamphersulfopiperidids aber das Band des Bromcamphers zeigt. Wegen der Absorptionskurven muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1340—46. Juli. Westminster. Glasgow. Univ.) FRANZ.

Roure-Bertrand Fils, *Beiträge zum Studium der Ruchstoffe produzierenden Pflanzen und der ätherischen Öle*. Die vorliegende Abhandlung enthält eine Be-

schreibung des morphologischen u. anatomischen Baues von *Michelia Champaca* L., *Plumiera acutifolia* u. *Schinus molle* L., sowie die Ergebnisse der Unters. des äth. Öles der letztgenannten Pflanze und des Grasser Pfefferminzöles. *Michelia Champaca* und *Plumiera acutifolia* sind in ihren natürlichen Farben abgebildet. — Äth. Öl von *Schinus molle*: Öl I. u. II. stammen aus Algier; Öl I. ist aus den Zweigen, Blättern, holzigen Teilen und Früchten destilliert, Öl II. dagegen durch Dest. der Blätter allein gewonnen, Öl III. ist aus in Grasse kultivierten Pflanzen nach Art von I. hergestellt.

	I.	II.	III.
D. ¹⁵	0,8634	0,8658	0,8696
Drehungsvermögen bei 15° .	+50°54'	+65°20'	+46°13'
Löslich in 90%ig. A. . . .	5 Vol.	3 Vol.	trübe in 10 Vol.
SZ.	0	0,7	2,1
Gesamte VZ.	5,5	4,1	10,3
Wirkliche VZ.	5,5	3,4	8,2
Ester, als Linalylacetat ber.	1,9	1,2	2,8
VZ. des acetylierten Öles .	29,4	40,4	43,4

Ausbeute 0,33 und 0,24%. Bei der fraktionierten Dest. konnten Pinen und Phellandren abgeschieden werden; außerdem scheint das Öl auch Sesquiterpene zu enthalten. Der Pinengehalt war im französischen Öle am größten.

Grasser Pfefferminzöl: Das Grasser Pfefferminzöl krystallisiert selbst bei -17° noch nicht (C. 1909. I. 921). Diese Beobachtung veranlaßte die Vff. zunächst zu einer Unters. der alkoholartigen Anteile des Öles, wozu das l. c. genannte Rohöl von 1907 (SZ. 0,2, gebundenes Menthol 10,6%, Menthon 6,4%) benutzt wurde. Das durch einen geringen Überschuß von alkoh. KOH verseifte Öl lieferte bei der Fraktionierung Isovaleraldehyd, *Isoamylalkohol*, l-Pinen, einen KW-stoff vom Kp. 165–167°, i-Cineol u. sekundäres l-Menthol. Aus den nicht alkoh. Anteilen wurde d-Menthon, Kp. 208°, $[\alpha]_D = -26^{\circ}50'$, isoliert. (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND FILS [2] 9. 29–44. April. Grasse.) DÜSTERBEHN.

J. Wallace Walker und Vernon K. Krieble, Die Hydrolyse des Amygdalins durch Säuren. Teil I. CALDWELL u. COURTAULD (Journ. Chem. Soc. London 91. 666; C. 1907. II. 69) erhielten bei der Hydrolyse des *Amygdalins* durch verd. HCl l-Mandelsäurenitrilglucosid, während WALKER (Journ. Chem. Soc. London 83. 472; C. 1903. I. 1116) fand, daß konz. HCl zuerst die Nitrilgruppe des *Amygdalins* zum Carboxyl hydrolysiert. Hiernach mußten die verschiedenen hydrolysierenden Agenzien verschiedene Punkte der Molekel angreifen. Wie nun vergleichende Vers., bei denen die unter dem Einfluß verschiedener SS. bei verschiedenen Konzentrationen eintretenden Änderungen des Drehungsvermögens bestimmt wurden, ergeben haben, handelt es sich bei diesen Unterschieden nicht nur um Wrkkg. der Konzentration der hydrolysierenden S., sondern gleichzeitig um eine spez. Wrkg. der einzelnen SS. selbst. Denn während konz. HCl zuerst l-Amygdalinsäure entstehen läßt, erhält man bei Einw. von H_2SO_4 entsprechender Konzentration fast quantitativ l-Mandelsäurenitril; sehr wahrscheinlich verhält sich H_2SO_4 aller Konzentrationen ähnlich wie verd. HCl, was auch für konz. wss. Oxalsäure gilt. Trichloressigsäure greift aber das *Amygdalin* unter Bedingungen, die bei HCl zu einer völligen Hydrolyse führen, überhaupt nicht an. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1369–77. Juli. MC GILL Univ. Macdonald Chemistry and Mining Building.) FRANZ.

L. Marchlewski, Zur Nomenklaturfrage in der Chlorophyllchemie. In einer Besprechung des Buches: „Die Chemie der Chlorophylle und ihre Beziehung zur

Blutfarbstoffchemie“ hatte WILLSTÄTTER (Chem.-Ztg. 33. 674) die Vorschläge bezüglich der Nomenklatur nicht gebilligt. Der Vf. erläutert nun, warum er dem Namen Phäophytin eine Berechtigung abspricht. Dieses Prod. sei identisch mit Chlorophyllan und Phyllogen. Auch gibt er den Grund dafür an, daß er für das Alkaliumwandelungsprod. des Chlorophylls den Namen Alkachlorophyll beibehält und nicht die WILLSTÄTTERSche Bezeichnung Chlorophyllin einführt. Schließlich geht er auf die geäußerten Ansichten bezüglich der Beziehungen zwischen Blatt- und Blutfarbstoff ein. (Chem.-Ztg. 33. 871. 17/8.) BLOCH.

J. Szreter, *Wirkung des reinen Wasserstoffperoxyds auf das kristallisierte Oxyhämoglobin*. In einer früheren Arbeit (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 203; C. 1907. II. 816) war durch Oxydation von Oxyhämoglobin mit physiologischer H_2O_2 -Lsg. ein farbloses, Fe-haltiges Abbauprodukt des Oxyhämoglobins erhalten worden. Die vorliegende Wiederholung dieses Vers. schließt Nebenrk., bedingt durch NaCl-Gehalt der zum Waschen verwendeten physiologischen NaCl-Lsg. und HCl-Gehalt des H_2O_2 , aus. Wird dreimal kristallisiertes Pferdehämoglobin (1,45 g in 100 ccm W.) mit H_2O_2 (Perhydrol MERCK) (40 ccm) versetzt, so entfärbt sich die Fl. nach 12 Stdn. Nach 5 Tagen wird von einem geringen Nd. abfiltriert. Das klare Filtrat hinterläßt ein weißes, hygroskopisches, Fe-haltiges Prod. 0,4070 g gaben 0,0054 g Asche, die ausschließlich aus Fe_2O_3 bestand. Verwendet man völlig reines, katalasehaltiges Oxyhämoglobin (SESTER, Ztschr. f. physik. Ch. 44. 257; C. 1903. II. 453), so wird die Oxydation des Oxyhämoglobins durch die H_2O_2 zers. Wrkg. der Katalase gehemmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1776—79. [28/6.*]) GUGGENH.

Henry John Horstman Fenton und Fred Robinson, *Homologe des Furfuraldehyds*. (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 24; C. 1907. II. 849.) *Chlormethylfurfuraldehyd* liefert mit Bzl. in Ggw. von $AlCl_3$ Benzylfurfuraldehyd. Bei der Oxydation der Cl-Verb. mit HNO_3 entsteht Furan-2,5-dicarbonsäure, was ein weiterer Beweis für die ω -Stellung des Halogens ist. Zur Darst. kleiner Mengen *Chlormethylfurfuraldehyd* mischt man Lävulose mit 2 Tln. $CaCl_2$, verreibt das Gemisch mit konz. HCl zu einer dünnen Paste, erwärmt das Ganze kurze Zeit auf dem Wasserbade, kühlt vor eintretender Verharzung schnell ab, stumpft die freie S. mit festem Na_2CO_3 ab u. zieht mit Chlf. aus; ähnlich, event. unter Verwendung von KBr, erhält man Brommethylfurfuraldehyd. — *Benzylfurfuraldehyd*, $C_{12}H_{10}O_2$ (I),

I. $O < \begin{matrix} C(CH_2 \cdot C_6H_5): CH \\ | \\ C(CHO) = CH \end{matrix}$ aus 10 g Chlormethylfurfuraldehyd, 7 g $AlCl_3$ u. 25 ccm Bzl. bei 2-stünd. Erhitzen, Zers. des Prod. mit Eis und Übertreiben des Aldehyds mit Wasserdampf, farblose Prismen aus einem Gemisch von Ä. und PAe., F. 30,5—31°, fast unl. in k. W., ll. in A., Bzl., Ä., PAe., Eg.; reduziert in der Wärme ammoniakalische Ag-Lsg. und FEHLINGSche Lsg. — *Phenylhydrazon*. Krystalle aus einem Gemisch von A. und Toluol, F. 199—204°. — *Phenylbenzylhydrazon*, $C_{25}H_{22}ON_2$, aus Benzylfurfuraldehyd und Benzylphenylhydrazin beim Erwärmen in Eg., Krystalle aus PAe., F. 133°. — *anti-Oxim*, $C_{12}H_{11}O_2N$, aus 2 g Benzylfurfuraldehyd, in wenig Ä. gel., beim Schütteln mit dem Gemisch der Lsgg. von 3,14 g NaOH in 20 ccm W. und 1,1 g Hydroxylaminchlorhydrat in 5 ccm W. unter Einleiten von CO_2 , farblose Krystalle aus PAe., F. 99°, unl. in W., ll. in organischen Solvenzien. Beim Einleiten von HCl in die äth. Lsg. des anti-Oxims und Erwärmen der beim Verjagen des Ä. erhaltenen Krystalle mit überschüssigem wss. NaOH während 5 Mia. erhält man das *syn-Oxim*, $C_{12}H_{11}O_2N$, Krystalle aus PAe., F. 124°. — Benzylfurfuraldehyd in A. gibt mit konz. H_2SO_4 eine blaue Färbung; mit Phloroglucin entsteht in Ggw. von konz. HCl eine orange Färbung; beim Erwärmen mit Harnstoff und HCl entsteht eine violette Färbung; Anilinetat ruft eine gelbe, in Rot übergehende Farbe hervor.

— Die Oxydationen des Aldehyds zur *Benzylbrenzschleimsäure*, F. 167–169°, geben nur sehr schlechte Ausbeuten. — *Tölylmethylfurfuraldehyd*, aus Toluol analog dem Benzylfurfuraldehyd dargestellt, F. 74,5°, fast unl. in W., ll. in organischen Fl. — *Furan-2,5-dicarbonensäure* (Dehydroscleimsäure), $C_6H_4O_6$, aus Chlormethylfurfuraldehyd beim Erwärmen mit HNO_3 (D. ca. 1,3) und Eindampfen der erhaltenen Lsg., Prismen aus W., welche beim Erhitzen zum Teil sublimieren. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1334–40. Juli. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

F. Angelico, *Umwandlungen der Diazopyrrole*. (Gaz. chim. ital. 39. II. 134 bis 142. — C. 1909. I. 445.) ROTH-Cöthen.

W. Osborne, *Unsere gegenwärtige Kenntnis der Pflanzenproteine*. Kurze Zusammenstellung der verschiedenen Proteingruppen, welche in Samen vorkommen, u. der bei der Hydrolyse von *Samenproteinen* erhaltenen Spaltungsprodd. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 32. 323–25. 22/7. Vortrag in der Amer. Chem. Society. New Haven. Conn.) BRAHM.

Thomas B. Osborne und D. Breese Jones, *Die Hydrolyse von Ochsenmuskeln*. Das zu den Unterss. benutzte Material wurde durch Extraktion des zerkleinerten Ochsenmuskels durch gesättigtes Toluolwasser, ferner durch öftere Extraktion mit 95%ig. A. und dann durch Extraktion mit absol. A. gewonnen. Bei der Hydrolyse wurden nachstehende Werte erhalten:

Glykokoll	2,06%	Serin	?
Alanin	3,72,,	Tyrosin	2,20%
Valin	0,81,,	Arginin	7,47,,
Leucin	11,65,,	Histidin	1,76,,
Prolin	5,82,,	Lysin	7,59,,
Phenylalanin	3,15,,	Ammoniak	1,07,,
Asparaginsäure	4,51,,	Tryptophan	vorhanden
Glutaminsäure	15,49,,	Total	67,30%

Aus der zusammenfassenden Übersicht der Resultate der Hydrolyse der Muskeln von Muscheln, Fisch, Ziegen, Ochsen und von Syntonin ist ersichtlich, daß die Werte für Phenylalanin, Asparaginsäure, Tyrosin, Arginin und Histidin annähernd gleich sind. Der Glutaminsäuregehalt des Fischmuskels ist dagegen erheblich niedriger. Glykokoll-, Alanin-, Valin-, Leucin- und Prolingehalt nehmen mit der höheren Tiergattung zu. Die bestehenden Unterschiede sind aber nicht so groß, als sie bei den verschiedenen pflanzlichen Proteinen gefunden wurden. (Amer. Journ. Physiol. 24. 437–46. 2/8. Connecticut Agricultural Experim. Stat. Lab.) BRAHM.

Physiologische Chemie.

C. Kinzelbach und A. Zimmermann, *Die Koagulation des Milchsaftes von Manihot Glaziovii durch Sisalsaft, Purub, wilde Citronen und angesäuerte Carbonsäure*. Die von den Vff. ausgeführten Koagulationsverss. führten zu dem Ergebnis, daß Kautschuk, der mit einer 1%ig. oder stärkeren Lsg. des unter dem Namen „Purub C“ in den Handel gebrachten Koagulationsmittels koaguliert worden ist, bessere Eigenschaften besitzt, als der mit den meisten anderen Koagulationsmitteln gewonnene. (Pflanzer 5. 17–26. 19/6.) ALEXANDER.

C. Kinzelbach und A. Zimmermann, *Über die Gewinnung des Kautschuks aus dem Milchsaft von Kickxia elastica*. Der Milchsaft von Kickxia elastica ver-

hält sich Koagulationsmitteln gegenüber ganz anders, als der Milchsaft von *Manihot Glaziovii* (vgl. das vorst. Ref.). Verss. mit *Purub* führten nicht zu günstigen Resultaten. Die beste Koagulationsmethode scheint darin zu bestehen, daß man die Milch mit W. verd., die sich ausscheidende weiße, milchartige M. von der allmählich sich bräunenden, klaren Fl. trennt u. die milchartige M. filtriert. Der Kautschuk bleibt dann auf dem Filter zurück. Bei einigen Verss. schied sich aus der verd. Milch eine flockige M. ab, die sich zu einer homogenen Kautschukmasse zusammenpressen ließ; doch konnten die genauen Bedingungen für die Herbeiführung der flockigen Ausscheidung nicht ermittelt werden. (Pflanzer 5. 33—37. 1/7.)

ALEXANDER.

V. Grafe und K. Linsbauer, *Über den Kautschukgehalt von *Lactuca viminea* Presl.* Die schon früher von LINSBAUER gemachte Beobachtung, daß *Lactuca viminea*, eine zweijährige Composite, die vornehmlich der pannonischen Flora angehört, aber im Donautale weit gegen Westen vordringt und in der Umgegend von Wien ziemlich häufig ist, einen auffallend konsistenten Milchsaft besitzt, veranlaßte die Vff., eine eingehende Prüfung dieser Pflanze auf ihren Kautschukgehalt vorzunehmen. Die Unters. führte zu dem Ergebnis, daß *Lactuca viminea* ca. 0,5% Reinkautschuk, auf Trockensubstanz bezogen, enthält. Sie steht damit unter den kautschukführenden, einheimischen Pflanzen an erster Stelle und übertrifft den relativen Kautschukgehalt der milchsafführenden, fremdländischen Kautschukpflanzen, da z. B. *Hevea brasiliensis*, die wertvollste Kautschukpflanze, nach Schätzungen von ALEXANDER u. BING (Der Tropenpflanzer 12. 57) nur ca. 0,3% Reinkautschuk auf Trockensubstanz bezogen, enthält. Da *Lactuca viminea*, ebenso wie die *Guayule*pflanze (vgl. ALEXANDER, BING, l. c.) zu den relativ kautschukreichsten Pflanzen gehört, dürfte es sich empfehlen, bei der Suche nach neuen Kautschukpflanzen den Compositen eine größere Aufmerksamkeit zu widmen, als bisher.

Zur Isolierung der Kautschuksubstanz wurde das im Stadium der höchsten Entw. befindliche Pflanzenmaterial getrocknet, mit Petroläther extrahiert, das Petrolätherextrakt durch 10%ig. alkoh. KOH von verseifbaren Stoffen befreit und dann mit CS₂ extrahiert. Aus dem den „Rohkautschuk“ darstellenden CS₂-Extrakt wurden die Harze durch Aceton extrahiert und dann der Reinkautschukgehalt direkt bestimmt. Bei der direkten Best. des Reinkautschukgehalts gaben die HARRIESCHE Nitrositmethode, die WEBERSCHE Stickstoffdioxydmethode und die von FENDLER und KUHN modifizierte BUDDISCHE Tetrabromidmethode ziemlich übereinstimmende Resultate. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 12. 126—41. März. Wien. Pflanzenphysiologisches Inst. der K. K. Univ.)

ALEXANDER.

Th. Peckolt, *Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens.* (Forts. von S. 137.) *Passifloraceae*: Diese Familie besteht in der Mehrzahl aus Schlingpflanzen, die sich durch schöne, wohlriechende Blüten auszeichnen und vorzugsweise Bewohner der Tropen sind. In Brasilien gibt es bis jetzt nur 5 Gattungen dieser Familie, darunter die Gattung *Passiflora* mit 92 Arten und 34 Varietäten. Die übrigen 4 Gattungen sind zusammen mit nur 10 Arten in Brasilien vertreten. Ausführliche chemische Analysen fehlen; officinell ist keine Art. — *Passiflora organensis* Gardn.: Die im Mittel 24,352 g schwere Pulpe mit Samen enthält 71,10% W., 5,987% Zucker und 22,906% Extrakt. Die getrockneten Samen enthalten 7,1% eines farblosen, dünnfl. Öles. — *Passiflora alata* Ait.: Die von den Samen befreite Pulpe enthält 81,326% W., 0,996% freie S., vorzugsweise Citronen- und Äpfelsäure, 0,607% Eiweiß, 5,952% Glucose, 9,380% Schleim etc., 1,739% Asche. Das weiße, apfelartig riechende Fruchtfleisch enthält 87,510% W., 0,08% Fett, 0,64% Eiweiß, 3,06% Glucose, 0,44% Stärke, 1,25% Extrakt, 9,05% Asche, aber

keine freie S. Die frischen, herb bitter schmeckenden Blätter enthalten 65,2% W., 3,0% Asche, 0,082% farblose Nadeln (Passiflorin?), 0,49% amorphes Maracugin, 0,08% Salicylsäure, 1,025% Harz, 0,375% α -, 1,120% β -Harzsäure, 0,32% Passiflor-tannoid. Die Wurzel enthält 63,5% W., 0,1277% kryet. Passiflorin, 0,1516% amorphes Maracugin, 0,652% Harz, 1,25% Harzsäure, 31,5% Extrakt etc., 2,625% Asche, dagegen keine Gerbsäure und Salicylsäure, möglicherweise aber ein flüchtiges Alkaloid. — *Passiflora edulis* Sims.: Die obstartig riechende Pulpe enthält 5,987% Fruchtzucker. Die frischen Blätter enthalten 79,0% W., 6,0% Asche, 0,196% amorphes Maracugin, 1,849% Harz, 0,833% Harzsäure, 1,477% Fett, F. 36,5, D.²⁵ 0,9452, geruchlos, von unangenehem Geschmack, 0,420% Passiflor-tannoid, aber kein kryet. Passiflorin. — *Passiflora edulis* var. δ pomifera Mast.: Die Pulpe enthält 7,740% Glucose, das Fruchtfleisch 89,863% W., 1,09% Glucose. — *Passiflora edulis* var. diaden Velloz: Die Pulpe enthält 70,044% W., 0,086% freie S., 8,644% Glucose, die Fruchtschale 87,507% W., 0,293% Fett, 0,278% Glucose. — *Passiflora amethystina* Mikan: Die Pulpe enthält 95,900% W., 0,752% freie S., 0,458% Eiweiß, 2,136% Glucose, 0,186% Harz, 1,776% Extrakt etc. — *Passiflora actinea* Hook: Die frischen Blätter enthalten 42,572% W., 0,005% Passiflorin, 0,119% amorphes Maracugin, 0,025% Salicyl-säure, 3,4% fettes Öl, D.²⁰ 0,8719, 0,925% Harz, 3,125% Harzsäure, 12,470% Extrakt etc., 7,928% Asche. — *Passiflora Eichleriana* Mast.: Die frischen Blätter enthalten 60,975% W., 0,05% Passiflorin, 0,5% amorphes Maracugin, 0,025% fettes Öl, 2,250% Harz, 3,066% Harzsäure, 0,02% Salicylsäure, 6,048% Asche. — *Passiflora setacea* DC.: Die Pulpe enthält 69,02% W., 0,45% freie S., 2,234% Glucose, die trockenen Samen 8% fettes Öl. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 19. 343—61. Rio.) DÜSTERBEHN.

E. Verschaffelt, Pflanzenstoffe und Ameisen. Es wurden Gemische von Fetten und Ölen mit verschiedenen pflanzlichen Stoffen hergestellt und die Anziehungskraft dieser Gemische gegenüber *Tetramorium guineense* F. beobachtet; da Fette und Öle den Ameisen als Nahrung dienen, so ließ sich auf diesem Wege entscheiden, ob die fraglichen Pflanzenstoffe die Ameisen fernhalten und demgemäß als Schutzmittel für die betreffenden Pflanzen zu betrachten sind. Es zeigte sich, daß äth. Öle und stark riechende aromatische Stoffe, wenn sie Fetten u. Ölen beigemischt wurden, diese Stoffe gegen Fraß durch die Ameisen schützten, wogegen mit Fett vermengte Pflanzenstoffe, die wir als bitter, scharf oder brennend bezeichnen, und teilweise sogar giftige Stoffe (Alkaloidsalze, Digitalin, Saponin, Senf-öle) gefressen wurden. (Pharmaceutisch Weekblad 46. 1002—9. 4/9.) HENLE.

J. C. G. Ledingham, Die Phagocytose sogenannter Neutralstoffe. Versuche mit Hippomelanin. Wenn man Hippomelanin Meerschweinchen injiziert, so kann dieses zur B. eines Antikörpers im Blutserum anregen, welcher die Eigenschaften eines Oponins besitzt. Agglutinine entwickeln sich nur in sehr geringem Grade. Nach Inaktivierung verliert das Immunserum einen großen Teil der opsonischen Substanz, aber die zurückbleibende tropische Wirkung ist noch viel größer als die des inaktivierten Normalserums. Wenn man dem inaktivierten Immunserum Komplement zufügt, so bekommt man phagozytische Werte, die die des frischen Immunserums übersteigen, ein Beweis, daß das letztere Ambozeptoren enthält, die durch frisches n. Serum komplementiert werden können. Die Verss. werden mit künstlichem Melanin (Wrkg. von Tyrosinase auf Tyrosin) fortgesetzt. (Ztschr. f. Immun.-Forsch. u. experim. Terap. I. Teil. 3. 119—29. 30/7. [2,6.] London. LISTER-Institut.) PROSKAUER.

K. Nunokawa, *Der Einfluß des Pneumokokkenaggressins auf die Phagocytose*. Es gelingt leicht, durch Pneumokokkenaggressin Kaninchen zu immunisieren; das Serum dieser Tiere besitzt bakteriotrope Eigenschaften. Die bakteriotrope Serumwrg. wird bei Anwendung einer Mischung von Immunserum und Aggressin unterdrückt. Diese Phagocytosehemmung durch Aggressin tritt bei Verwendung bereits sensibilisierter Kokken viel weniger hervor; das Aggressin scheint das Herantreten der Bakterotropine an die Kokken zu verhindern. (*Ztschr. f. Immun.-Forsch. u. experim. Therap. I. Tl. 3.* 172—80. 30/7. [1/7.] *Prag. Hyg. Inst. d. Dtsch. Univ.*)

PROSKAUER.

R. Kraus, *Über die Giftigkeit der Serumhämolytine und über Kriterien des anaphylaktischen Zustandes*. Serumhämolytine, intravenös injiziert, wirken akut giftig für Tiere, deren Blutkörperchen geschädigt werden. Die Erscheinungen, durch hämolytische Sera hervorgerufen, sind gleich denjenigen, die wir als anaphylaktische Erscheinungen kennen. Durch Vorbehandlung mit heterologem Serum, Bouillon, werden Tiere für Cholera-, Typhusgifte, Tuberkulin überempfindlich. Bei diesen Tieren führen Giftmengen, die bei nicht vorbehandelten Tieren gar nicht oder erst nach Stdn. giftig wirken, sofort schwere Erscheinungen und selbst den Tod herbei. Auch diese Erscheinungen könnten dem Verlauf nach als anaphylaktisch gedeutet werden. Die aktive und passive Anaphylaxie sind spezifische Phänomene, welche von den pseudoanaphylaktischen durch qualitative u. quantitative Prüfungen unterschieden werden müssen; auch die Antianaphylaxie bildet ein Kriterium des anaphylaktischen Zustandes. (*Ztschr. f. Immun.-Forsch. u. experim. Therap. I. Tl. 3.* 133—43. 30/7. [25/6.] *Wien. Staatl. serotherapeut. Inst.*)

PROSKAUER.

R. Doerr und **V. K. Russ**, *Studien über Anaphylaxie. III. Die anaphylaktischen Immunkörper und ihre Beziehungen zum Eiweißantigen* (vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 45. 1525; *Ztschr. f. Immun.-Forsch. u. experim. Therap. I. Tl. 2.* 199; *C. 1908* II. 1269; *1909*. I. 1826). Nur die Globuline, nicht aber die Albumine artfremder Sera vermögen die B. von spezifischem Eiweißantikörper hervorzurufen. Der Gehalt einer Eiweißlg. (eines artfremden Serums, einer Albumin- oder Globulinlg.) an Eiweißantigen steht in völligem Parallelismus zu dem Gehalt an präcipitabler Substanz u. umgekehrt entspricht die Menge an anaphylaktischem Immunkörper dem Gehalte der betreffenden Immunsera an Präcipitin. Präcipitabile Substanz u. anaphylaktisches Antigen, richtiger Eiweißantigen, sind völlig identisch. Die Präcipitate, die bei Einw. von Eiweißantigen u. Antikörper in vitro entstehen, sind giftig; dieses Gift löst die anaphylaktischen Erscheinungen aus. Bei Injektion der fertigen Verb. (gelöstes Präcipitat) verläuft die Vergiftung wegen der allmählichen Verankerung an die Organzellen langsam.

Die Ansicht FRIEDBERGERS (*Ztschr. f. Immun.-Forsch. u. experim. Therap. I. Tl. 2.* 208; *C. 1909*. I. 2000), daß die Anaphylaxie eine Vergiftung durch eine in den Organzellen erfolgende Präcipitirnk. sei, halten Vff. für nicht begründet. (*Ztschr. f. Immun.-Forsch. u. experim. Therap. I. Tl. 3.* 180—208. 30/7. [6/7.] *Wien. Bakteriolog. Lab. d. K. K. Militärsanit.-Kom.*)

PROSKAUER.

M. Sohma und **M. Wilenko**, *Über Mekoniumpräcipitine*. Mekoniumserum gibt Ndd. ohne quantitative Unterschiede mit Mekoniumextrakt u. Dünndarminhaltextrakt, eine schwächere oder spurenweise Rk. besteht gegen Säuglingskot und Menschenserum. Menschenkot Erwachsener reagiert nicht auf Mekoniumserum. Mekoniumextrakt gibt nur Ndd. mit Mekoniumpräcipitin, nicht dagegen mit anderen Darmpräcipitinen. Stuhl, entnommen bei demselben Individuum in verschiedenen Zeitabschnitten nach der Geburt, ändert seine Rk. in dem Sinne, daß der Inhalt, der in den ersten 2 Tagen nur mit Mekoniumserum reagiert, nicht aber mit Säuglings-

kot, vom 3. Tage die Rk. mit Säuglingskotsersum immer schwächer, mit Mekoniumserum immer stärker gibt. (Ztschr. f. Immun-Forsch. u. experim. Therap. I. Tl. 3. 1—8. 15/7. [9/6.] Wien. Staatl. serotherapeut. Inst.) PROSKAUER.

Kurt Meyer, *Über die Beziehungen der Immnhämolytine zu den Lipoiden.* Es wird von neuem gezeigt, daß die hämolytischen Immunkörper in Fettlösungsmitteln, wie Ä., PAc., Bzl., Chlf., unl. sind; sie besitzen daher keine Lipoidnatur. Sie sind ferner lipoidunl., da sie aus ihrer wss. Lsg. mit Olivenöl und Lecithin-Chlf. nicht ausgeschüttelt werden können. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 3. 114—18. 15/7. [25/6.] Stettin. Serobakteriol. Lab. d. Stadtkrankenhauses.) PROSKAUER.

T. Brailsford Robertson, *Über die chemischen Vorgänge, welche die Neutralität der Gewebe und Gewebsflüssigkeiten bedingen.* Eiweißkörper besitzen in hohem Maße die Fähigkeit, die neutrale Rk. der Lsgg., in denen sie vorkommen, vorherrschen zu lassen. 100 ccm einer 8 $\frac{1}{10}$ ig. Natriumcaseinatlg., die gegen Lackmus neutral ist, benötigen 24 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Alkali, um die Lsg. gegen Phänolphthalein neutral zu machen. Dagegen werden 63 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure verbraucht, bis die Lösung gegen Kongorot sauer reagiert, entsprechend einem Gehalt von $\frac{N}{500000}$

freier HCl. Aus Verss. von SPIRO und PEMSEL (PFLÜGERS Arch. der Physiol. 73. 422; C. 99. I. 207) u. LOEB (Ztschr. f. physiol. Ch. 26. 233; C. 98. II. 1271) wurde geschlossen, daß die Plasma- und Gewebeproteine eine große Rolle bei der Erhaltung der Neutralität spielen. Die Annahme HENDERSONS, daß die Eigenschaft der Eiweißkörper vermöge ihrer Alkalikomponenten die Neutralität in echten Lsgg. zu erhalten, sekundärer Natur sei, scheint der Ansicht des Vf. nach nicht haltbar zu sein.

In Übereinstimmung mit den Anschauungen von HOPPE-SEYLER, SERTOLI u. ZUNTZ glaubt Vf., daß durch die in den Lungen aus dem Blut ausgeschiedene freie CO₂ eine Na-Zufuhr zu den Plasmaproteinen stattfindet. Die Menge des durch die Proteine gebundenen Na ist wahrscheinlich mehr als ausreichend, um in dem venösen Blut den CO₂-Überschuß zu binden. (Journ. of Biol. Chem. 6. 313 bis 320. Aug. [10/5.] California. Univ. RUDOLPH SPRECKELS Physiol. Lab.) BRAHM.

A. J. J. Vandavelde, *Über die Wirkung der Erwärmung auf Proteolase.* Die Unterss. des Vf. zusammen mit H. de Waele (Biochem. Ztschr. 9. 264; C. 1908. I. 1940) hatten gezeigt, daß bei Mischungen von lackfarbenen gemachtem Blute und Antiserum eine Erwärmung auf 55° die Antiwrkg. verzögern kann, u. daß dadurch die Enzymwrkkg. beschleunigt werden. Die Verss., die Vf. über die Proteolase der Milch und des Serums angestellt hatte (Biochem. Ztschr. 7. 396; C. 1908. I. 748), veranlaßten ihn, mittels der Einw. der Wärme auf diese Fll. die Existenz einer *Antiproteolase* zu untersuchen. Das Erwärmen von Milch auf 55 u. 65° beschleunigt die Proteolyse; 45° übt wenig Einfluß aus. Bei Pferdeblut ergab es sich, daß durch Erwärmen auf 55 und 65° die Proteine leichter fällbar werden, schon mit 38 Vol.-% A.; die Proteolyse verlief schneller in den mit 38 Vol.-% A. gefällten Portionen. Die proteolytische Wrkg. des Rinderserums ist minder ausgesprochen als die von Milch und Pferdeserum; durch das Erwärmen wird die Wrkg. nicht beschleunigt, dagegen ein wenig geschädigt. Auch hier war zu beobachten, daß die mit 38 und 61 Vol.-% A. gefällten Proteine resistenter als die anderen Portionen sind.

Die proteolytische Wrkg. sieht Vf. als die Resultante der Wrkkg. eines Enzyms und eines Antienzyms an; bei den Enzymen können zwei Anteile unterschieden

werden: ein bei erhöhter Temp. beständiger u. ein labiler. Die Wrkg. der Enzyme ist ohne Erwärmung durch die Formel auszudrücken: $W = E_{\beta} + E_{\lambda} - A$, in der W die enzymatische Wrkg., E_{β} die Menge der beständigen Enzyme, E_{λ} diejenige der labilen Enzyme und A der Antienzyme bedeutet. Durch das Erwärmen (z. B. auf 55°) sind Antienzyme und labile Enzyme vernichtet, und die Formel entspricht allein der Wrkg. der beständigen Enzyme ($W_{\text{ss}} = E_{\beta}$). Wenn $A = E_{\beta} + E_{\lambda}$, so ist die enzymatische Wrkg. $W = 0$. Beim Rinderserum scheint die Antiproteolase nach der Erwärmung nicht und der labile Teil des Enzyms E_{λ} allein zu verschwinden.

Bei Mischungen von Kuhmilch mit Pferdeblutserum war eine Erhöhung der proteolytischen Wrkg. nicht mehr nachzuweisen; die Ggw. von Serum hatte die Milchproteolyse sehr stark verzögert, was von dem Vorhandensein einer Antiproteolase in jeder Fl. herrührt: die Antiproteolase der einen Fl. übt auf die Proteine der anderen einen größeren Einfluß aus, als auf die Proteine der eigenen Fl. In den Mischungen von Milch mit Rinderserum ist die Erwärmung der Proteolyse schädlich, und zwar sowohl bei erwärmter, als nicht erwärmter Milch. (Biochem. Ztschr. 18. 142—50. 2/6. [10/4.] Gent. Chem. und bakteriolog. Untersuchungsamt.)

PROSKAUER.

Xavier Rocques, *Über die Veränderung eines oxydierenden Fermentes während der Metamorphose einer Trichoptere (Limnophilus flavicornis Fabr.)*. Der Fettkörper und die Lymphe der Larve von *Limnophilus* enthalten eine Oxydase (*Tyrosinase*), welche an der Luft auf ein ebenfalls im Fettkörper und in der Lymphe vorkommendes Chromogen unter B. eines braunen bis schwarzen Pigmentes einwirkt. Das Fettgewebe des entwickelten Insektes besitzt dieses Ferment nicht. Sein Preßsaft schwärzt sich an der Luft erst nach Zugabe von Larven- oder Puppenlymphe. Die Menge des oxydierenden Fermentes scheint mit dem Alter des Insektes zu variieren. Am Ende des Larvenstadiums ist ein Maximum vorhanden. Dieses nimmt am Anfang des Puppenstadiums rasch ab und erhält während des Puppenstadiums eine neue Zunahme, die mit der Pigmentation zusammenfällt. Das entwickelte Insekt enthält keine Oxydase. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 418 bis 419. [9/8.*].)

GUGGENHEIM.

L. E. Walbum, *Studien über Toxinbildung*. Durch die Unterss. von MADSEN und WALBUM (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 40. 409) wurde in Pepton Witte eine alkohollösliche Substanz nachgewiesen, die stark neutralisierende Wrkg. auf das Tetanolysin besaß; im Chapoteaut Pepton ist diese Substanz nicht vorhanden. Vff. dehnten diese Verss. noch auf andere Lysine aus. Durch Zusatz von Pepton Witte oder Chapoteaut zu einem hämolytischen Staphylokokkenfiltrat wird die hämolytische Wrkg. bedeutend verstärkt; analoge Erscheinungen sind in Kulturen von *Bac. tetani*, *Megaterium*, *Vibrio Nasik* u. *El Tor* nachgewiesen. Es läßt sich denken, daß die Hämolysinbildung in einer Kultur derartig vor sich geht, daß die Mikroben einen Körper, das *Prolysin*, eine in physiologischer Beziehung unwirksame Substanz ausscheiden, die im Substrate durch die Peptonbestandteile alsbald zu Hämolysin „aktiviert“ wird. Die B. von Hämolysin hört auf, sobald die „aktivierende“ Substanz in der Kultur verbraucht ist, wogegen die Mikroben die „Prolysinbildung“ fortsetzen, weil das „Prolysin“ sich nach Aktivierung durch weiteren Peptonzusatz nachweisen läßt. Das Hämolysin darf folglich als ein Körper aufgefaßt werden, der durch Prozesse im Substrat außerhalb der Zelle entstanden ist. Diese Prolyesine können nicht als Zymogene aufgefaßt werden, wie z. B. das Pepsinzymogen, weil sie sich nicht durch verdünnte Säuren aktivieren lassen. Der Aktivierungsprozeß an sich ist wahrscheinlich auch nicht von enzymartiger Natur, weil sowohl das Prolysin (Staphyloprolysin), als auch die aktivierende Substanz

das Kochen ertragen. Die Beobachtung, daß sich in Kulturen mit einem großen Peptonüberschuß dennoch aktivierbare „Prolysine“ finden, kann vielleicht auf die Weise erklärt werden, daß die Mikroben die Prolysinbildung fortsetzen, nachdem die aktivierende Substanz im Substrat verbraucht ist.

Wenn Staphylokokken in Bouillon mit steigendem Peptongehalt gezüchtet werden, nimmt die Hämolyisinbildung nur bis zu einer gewissen Peptonkonzentration zu, die größte Hämolyisinkonzentration wird bei 5% Peptoninhalt erreicht. Bei größeren Peptonmengen wird die Hämolyisinbildung bedeutend schwächer, was wahrscheinlich durch das schlechte Wachstum in den konzentrierten Substraten verursacht wird. In allen Kulturen fanden sich bedeutende Mengen von Prolysin, im Maximum ebenfalls in 5% Pepton enthaltenden. Daß in den Kulturen mit 10 u. 20% Pepton ziemlich große Prolysinmengen vorhanden sind, die nicht aktiviert wurden, läßt sich nicht mit den geschilderten Annahmen in Einklang bringen.

Es läßt sich denken, daß das Hämolyisinmol. aus mindestens 2 Komponenten gebildet wird, und zwar der Bakterienkomponente (Prolysin) und der Peptonkomponente. Die Prolysine scheinen nicht als Antigene auftreten zu können und vermögen nicht das dem betreffenden Lysin entsprechende Antilysin zu binden. Das Prolysin dialysiert schneller als das Lysin. Durch fraktioniertes Aussalzen einer Staphylokokkenkultur mittels $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ war die Verteilung des Lysins und Prolysins auf die verschiedenen Fraktionen die folgende: Primäre Albumosen 53%, Prolysin, 77% Lysin, Deuteroalbumose A 35 bzw. 19%, Deuteroalbumose B 7 bzw. 4%. Es stimmt dies mit der Beobachtung überein, daß das Lysinmol. vorzugsweise durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ausgesalzen wird. — Bei Erwärmung folgen sowohl Prolysin wie Lysin denselben Gesetzen. Die Lysinkomponente im Pepton Witte erträgt das Kochen und Gefrieren (jedenfalls bis -80°) u. dialysiert verhältnismäßig leicht durch tierische Membranen u. Pergamentpapier.

Durch fraktioniertes Aussalzen mittels $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wurde das Wittepepton in Hetero-, Acro-, Prot-, Deuteroalbumose A, B und C, sowie Pepton A und B zerlegt. Bei der quantitativen Vergleichung der aktivierenden Eigenschaften dieser Gruppen stellte es sich heraus, daß ihre Wrkg. auf die verschiedenen Hämolyisine nicht ganz dieselbe war: *Staphyloprolysin* wird durch Hetero-, Prot- und Deuteroalbumose A und B, sowie von Pepton A aktiviert, wogegen Deuteroalbumose C und Pepton B neutralisierend auf das Lysin wirken. Für das *Tetanoprolysin* gilt dasselbe, nur daß die Deuteroalbumose C sich indifferent zu verhalten scheint. Das *Vibrioprolysin Nasik* verhält sich wie das Staphyloprolysin, doch scheinen die beiden Peptone indifferent zu sein. Die Acroalbumose übt keine Wrkg. auf die 3 erwähnten Lysine aus. Vf. nimmt an, daß bei der Umbildung des Prolysins in Lysin mehrere Atome dem Prolysinmol. hinzugefügt werden, weil das Lysinmol. wahrscheinlich größer und komplizierter ist als das Prolysinmol.; vielleicht handelt es sich hier um einen Additionsprozeß.

Die in A. 1. und Tetanolyisin neutralisierende Substanz im Pepton Witte (l. c.) neutralisiert außerdem das Staphylolysin und übt auch eine schwache Wrkg. auf das Vibriolyisin Nasik und El Tor, sowie auf Diphtherietoxin aus, während sie ganz unwirksam gegen Megatheriolyisin und Tetanospasmin ist; letzteres ist vielleicht mit Pepton B identisch. Außerdem ist im Pepton Witte auch noch ein anderes Antilysin beobachtet worden mit gleichen Eigenschaften wie Deuteroalbumose C, welche stark neutralisierend auf Staphylolysin, schwächer auf Nasik-, El Tor-Lysin und Diphtherietoxin wirkt, aber nicht auf Tetanospasmin und Tetanolyisin. Durch Züchten von Staphylokokken in Bouillon, welche zur Beseitigung des alkohol-löslichen Antilysinis mit alkoholextrahiertem Pepton zubereitet ist, war es möglich, eine stärkere Lysinbildung (ca. 50%) zu erreichen als in Bouillon mit nicht extrahiertem Pepton. Es gelang, in einem auf diese Weise zusammengesetzten

Substrate ein Nasik-Lysin ca. 286-mal und ein El Tor-Lysin ca. 100-mal stärker darzustellen als in Bouillon mit nicht behandeltem Pepton. Durch Züchtung von Staphylokokken in einer Bouillon, die statt mit WITTESchem Pepton mit verschiedenen aktivierenden Fraktionen aus demselben versetzt war, war eine 10 mal stärkere Hämolysinbildung zu erreichen als durch nicht behandeltes Peptonum Witte. (Ztschr. f. Immun.-Forsch. u. experim. Therap. I. Teil. 3. 70—97. 15/7. [12/6.] Kopenhagen. Staatl. Seruminst.) PROSKAUER.

E. Ranzi und H. Ehrlich, *Über die Wirkung von Toxinen und die Bildung von Antikörpern bei parabiologischen Tieren*. Nach 5-tägiger Vereinigung waren die dem einen der parabiologischen Tiere injizierten Stoffe, wie artfremdes Serum, Trypanosomen, auch im Serum des zweiten Tieres nachweisbar. Der Übergang erfolgt langsam auf dem Wege der Blutbahn oder wahrscheinlicher auf dem Wege der Lymphbahnen. Toxine u. lebendes Virus (Lyssavirus) mit spezifischer Affinität zum Nervensystem sind für das nicht injizierte Tier unwirksam. Dem einen Tier subcutan injiziertes Antigen (kleine Mengen) löst die B. der Antikörper nur im injizierten Tier aus, das zweite Tier wird erst nach längerer Zeit immun. (Ztschr. f. Immun.-Forsch. u. experim. Therap. I. Tl. 3. 38—49. 15/7. [11/6.] Wien. Serotherapie. Inst. u. I. Chirurg. Klin. d. Univ.) PROSKAUER.

E. Bataillon, *Die Rolle des Umgebungswassers und die ersten Entwicklungsstadien bei Rana fusca*. Eier von Rana fusca imprägnieren sich nicht in einer isotonischen Lsg. von NaCl u. MgCl₂ und sind nach 18 Stdn. noch befruchtungsfähig. Die Behandlung mit einer isotonischen Zuckerlsg. bewirkt Imprägnation und verhindert eine nachfolgende Befruchtung. Es werden ferner die Beziehungen zwischen der Imprägnation und der Membranbildung, der Segmentierung und der weiteren Entw. des Embryos diskutiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1418 bis 1421. [24/5.*].) GUGGENHEIM.

J. M. Albahary, *Kritische Studie über die tägliche Nahrungsaufnahme*. Vf. kritisiert die gegenwärtig gebräuchliche Art der Wasser- und Eiweißbest. und beschreibt sodann in großen Zügen die von ihm ausgearbeitete Methode, über welche bereits eingehend (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 336; C. 1908. I. 1425) berichtet worden ist. (Ann. des Falsifications 1. 93—96. Dez. 1908.) DÜSTERBEHN.

A. Biedl und J. Rothberger, *Die Volhardsche Methode der künstlichen Atmung*. Die von S. J. MELTZER und J. AUER (S. 725) beschriebene kontinuierliche Atmung ohne respiratorische Bewegungen wurde schon früher von VOLHARD empfohlen und ist mit Vorteil an asphyktischen Neugeborenen benutzt worden. Die VOLHARDSche Methode der konstanten O-Zufuhr ist mit dem Übelstand verbunden, daß hierbei die 2. Funktion der rhythmischen Respiration, die CO₂-Abgabe, nicht in genügendem Maße stattfindet. Intravenöse (auch intraperitoneale) Injektion von Glykokoll, namentlich aber von Glykokolläthylester, vermögen nach Verss. der Vf. die überschüssige CO₂ zu binden u. einzelne Symptome der CO₂-Anhäufung im Organismus (Pulsverlangsamung, Drucksenkung) zu beseitigen. (Zentralblatt f. Physiol. 23. 327—32. [17/8.] Wien. Inst. f. allg. u. exper. Pathol.) GUGGENHEIM.

Albert Rousselet, *Chemisches Verhalten der Nahrungsfette im Darmkanal*. Bei der Best. der Fette in den Faeces nach GAULTIER (Extraktion mit Ä.) werden die Seifen nicht extrahiert. Um diese auch zu gewinnen, werden die getrockneten Faeces nach Extraktion mit Ä. mit HCl-saurem A. behandelt und abermals mit Ä. ausgezogen. Die so gefundenen Ausnutzungswerte für Fette im normalen Organismus

mus stimmen überein mit den von NORDEN u. MÜLLER gefundenen Werten. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 60—66. 16/7.) GUGGENHEIM.

Lafayette B. Mendel, *Die Absorption von mit Sudan III. gefärbten Fetten.* Auf Grund seiner Verss. kommt Vf. im Gegensatz zu der Ansicht von WHITEHEAD (vgl. S. 48) zu der Annahme, daß ein Fett, das mit wasserunlöslichen Farbstoffen, z. B. Sudan III. gefärbt ist, nach der Verfütterung sofort samt dem unl. Farbstoff in die Lymph- und Blutbahn gelangt. Da nun die Pigmente sowohl in freien Fettsäuren als auch in Neutralfetten l. sind, so bildet deren Anwesenheit in der Lymphe keinen Anhaltspunkt für oder gegen die Annahme, daß die Fette vor der Absorption verdaut werden. (Amer. Journ. Physiol. 24. 493—96. 2/8. Yale Univ. SHEFFIELD Lab. of Physiolog. Chem.) BRAHM.

Emil Aberdalden und Casimir Funk, *Zur Frage nach der Neubildung von Aminosäuren im tierischen Organismus.* Mit Hinsicht auf das von HENRIQUES (S. 49) mit lysinfreiem (?) Gliadin erzielte N-Gleichgewicht betonen die Vff. an Hand eines ähnlichen Fütterungsvers. am Hund die Notwendigkeit einer genauen Prüfung der verfütterten Nahrung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 60. 418—25. 9/8. [28/5.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Emil Aberdalden und Karl Kautzsch, *Weitere Studien über das physiologische Verhalten von l- und d-Suprarenin.* IV. Mitteilung (III. Mitteilung: Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 129; C. 1909. I. 1663). Durch vorsichtige Zufuhr von d-Suprarenin in steigenden Dosen gelingt es, Mäuse gegen die 10—20-fache der anfangs letalen Dosis d-Adrenalin und gegen die 10-fache Menge der letalen Dosis l-Adrenalin resistent zu machen. Am besten erfolgt die Gewöhnung an d- und l-Adrenalin, wenn die Injektionen mit Unterbrechungen (jeden 2. Tag) vorgenommen wurden. Die durch subcutane Zufuhr von d-Suprarenin erzeugte relative Resistenz ist keine rasch vorübergehende. Mäuse, welche bereits größere Mengen von d- u. l-Suprarenin vertrugen, zeigten dieselbe Resistenz, nachdem sie 10 Tage ohne jede Zufuhr von d-Suprarenin geblieben waren. Nach wiederholten Injektionen von d-Suprarenin treten allmählich krankhafte Erscheinungen (Sinken der Körpertemp. und der Freßlust, Tod) auf. Nach wiederholter Injektion stieg in einigen Fällen die Körpertemp. zunächst an. Bei vorsichtiger Applikation gelingt es auch, mit l-Suprarenin eine relative Gewöhnung herbeizuführen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 119—23. 6/8. [27/6.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Ralph S. Lillie, *Die Beziehungen der Ionen zu den kontraktilen Prozessen.* IV. *Der Einfluß verschiedener Elektrolyte auf die wiederkehrende Muskelkontraktibilität nach dem Verlust derselben in Zucker- und Magnesiumchloridlösungen.* Im Anschluß an frühere Unterss. (Amer. Journ. Physiol. 24. 14—44; C. 1909. I. 1774) konnte Vf. feststellen, daß die Larven von *Arenicola cristata* vornehmlich in reinen, isotonischen Lsgg. von Nichtelektrolyten (Dextrose, Rohrzucker) ihre Muskelkontraktibilität verlieren, schneller geschieht dies in Mg-Salzlsgg. Die Wrkg. ähnelt einer Anästhesie, da die Kontraktibilität beim Einbringen in Seewasser oder in Lsgg. von Elektrolyten wieder auftritt. Reine Na-Salzlsgg. bewirken eine deutliche Kontraktion von Larven, die in Zuckerlsgg. gehalten waren, dagegen keine Kontraktion, die in $\frac{m}{2}$ -MgCl₂-Lsg. gehalten waren. Ein Zusatz von CaCl₂ zu NaCl Lsgg. beschleunigt die Fähigkeit, die normale Kontraktion wieder herzustellen, selbst in Verdünnungen bis $\frac{m}{25600}$.

Die Intensität der Reizwrkg. der Na-Salze steht in einem bestimmten Verhältnis zu dem Charakter des Anions. Eine Steigerung der Toxizität bedingt meistens auch eine Steigerung der Reizwrkg. Die Anionen ordnen sich in der Reihenfolge: $\text{CH}_3\text{COOH}\cdot\text{SO}_4 < \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_6 < \text{HPO}_4 < \text{Cl} < \text{NO}_3 < \text{ClO}_3 < \text{Br} < \text{J}$. Die Chloride des Na, Li, Cs stellen für kurze Zeit das normale Kontraktionsvermögen in Larven, die in Rohrzuckerlsgg. gehalten waren, wieder her. Rb und K wirken momentan und viel heftiger und zerstören die Kontraktilität sehr rasch. Die Alkalimetalle ordnen sich in der Reihenfolge: $\text{K} \text{ und } \text{Rb} < \text{NH}_4 < \text{Li} < \text{Cs} < \text{Na}$. In derselben Reihenfolge findet die Abnahme der Wrkg. dieser Salze als Fällungsmittel für Lecithin und Eialbumin statt. Die Salze der alkal. Erden haben keinen Einfluß, nur Ba zerstört sehr rasch das Kontraktionsvermögen. Der Giftigkeit nach ordnen sich diese Metalle $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$. Ganz schwache Säurelsgg. (HCl , $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{CH}_3\text{COOH}$) $\frac{N}{3200}$ bis $\frac{N}{12800}$ stellen für kurze Zeit die Kontraktionsfähigkeit wieder her bei in Zuckerlsgg. gehaltenen Larven. Alkali in Lsgg. von $\frac{1}{50}$ -n. hat keinerlei Einw. Die Wrkg. einer Salzlsg. auf die Larven hängt davon ab, in welcher Lsg. letztere aufbewahrt waren. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Amer. Journ. Physiol. 24. 459—92. 2/8. Woods Hole. Marine Biological Lab.)

BRAHM.

Jan Tur, *Über die Entwicklung von Eiern von Philine aperta L. unter der Wirkung von Radium*. 9 mg Radiumbromid wirkten durch eine dünne Glaswand während 6—20 Stdn. auf Eier der Gasteropode Philine aperta. In normale Verhältnisse zurückgebracht, entwickeln sich die bestrahlten Eier normal, bis der Embryo eine herzförmige Gestalt annimmt. Von diesem Stadium an zeigen sich weitgehende Anomalien. Nur der Rotationsapp. des Velums entwickelt sich in normaler Weise. Die Degenerationserscheinungen nehmen progressiv zu, am 9. bis 10. Tage sind die Larven abgestorben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 439—41. [23/8.*].)

GUGGENHEIM.

Marie Phisalix, *Mechanismus der Immunität der Schlange gegen das Salamandrin*. Nach früheren Unters. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 857; C. 1909. I. 1720) paralyisiert das Schlangenblutserum infolge seines Gehaltes *Echidnotoxin* die Giftwrkg. des *Salamandrins*. Ein Gemisch von Schlangenserum (2,25 ccm) u. Salamandrin (1 mg Chlorhydrat) ist nicht bloß für die Schlange, sondern auch für das Meer-schweinchen unschädlich. Substituiert man das Serum durch eine, seinem Echidnotoxingehalt äquivalente Menge (0,75 mg trockenes) Schlangengift, so wird die tödliche Wrkg. des Salamandrins in gleicher Weise paralyisiert. Wird die Giftlsg. vorher erwärmt, so verliert sie wie das Serum ihren schützenden Einfluß. Die Schutzwrgk. tritt nur auf, wenn das Salamandrin und die Giftlsg. sich in vitro oder in vivo mischen. Erfolgt die Injektion der beiden Komponenten an verschiedenen Orten, so heben sich die Wrkgg. der beiden Gifte gegenseitig nicht auf. Die gegenseitige Aufhebung der Giftwrk. ist keine chemische Neutralisation. Die beiden Komponenten bestehen in dem Gemenge unverändert nebeneinander. Die beobachteten Erscheinungen beruhen vielmehr auf einem physiologischen Antagonismus des paralyisierenden Schlangengiftes u. des konvulsivierenden Salamandrins. Das Salamandrin gleicht in mancher Beziehung dem Strychnin, welches therapeutisch als Gegengift gegen das Schlangentoxin verwendet wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1784 bis 1787. [28/6.*].)

GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Alb. Klöcker, *Zwei neue Arten der Familie der Saccharomyceten*. Ausführliche Beschreibung von *Debryomyces globosus* nov. spec. und *Schwanniomyces occidentalis* nov. spec., zweier Hefenarten, die in einer Erdprobe von der Insel St. Thomas gefunden wurden. Es sind die ersten Formen der Familie der Saccharomyceten, deren Sporenmembran nicht eben, sondern mit Höckerchen bedeckt ist. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (C. r. des travaux du Lab. de Carlsberg 7. 273—78; Ztschr. f. ges. Brauwesen 32. 386—88. 31/7.) BRAHM.

Alb. Klöcker, *Endomyces javanensis* nov. spec. Beschreibung der Wachstumsverhältnisse eines aus einer Erdprobe aus Java gezüchteten Pilzes *Endomyces javanensis* nov. spec., der in einer Dextroselsg. weder Gärung hervorzurufen, noch eine Saccharoselsg. zu invertieren vermag. Das makroskopische Bild der Vegetation dieses Pilzes ähnelt in Nährfl. demjenigen von Schimmelpilzen. Vf. beschreibt auch die Unterschiede zwischen *Endomyces fibuliger* und *Saccharomyces apiculatus* und *Endomyces javanensis*, mit denen letzterer eine gewisse Ähnlichkeit hat. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (C. r. des travaux du Lab. de Carlsberg 7. 267—72. Jan.; Ztschr. f. ges. Brauwesen 32. 400—2. 7/8.) BRAHM.

E. Salkowski, *Über das Invertin (Invertase) der Hefe*. 2. Mitteilung. Vf. faßt die Ergebnisse seiner Unters. in folgenden Punkten zusammen. Bei der Extraktion von *Preßhefe* mit W. bei möglichst niedriger Temp. gehen entgegen der gewöhnlichen Annahme erhebliche Mengen von *Invertin* in Lsg., die organische, feste Substanz derselben bildete in einer Stunde bei 40° das 160-fache ihres Gewichtes an Invertzucker. Diese Auszüge enthalten ebenso wie die entsprechenden Chloroformauszüge kein Eiweiß, dagegen kleine Mengen von Albumosen; sie enthalten ferner in der Regel Gummi, jedoch gelingt es, wenigstens mit Chloroformwasser, auch gummifreie Auszüge zu erhalten. Die Auszüge aus getrockneter, erhitzter Hefe mit W. oder Chloroformwasser enthalten etwas mehr Ferment, wie die mit frischer Hefe, da sie aber sehr reich sind an gel. Substanz, so ist das Verhältnis von fester (organischer) Substanz zu dem in einer Stde. gebildeten Invertzucker ein sehr ungünstiges, im besten Falle 1 : 21,8. — Auch die Auszüge aus getrockneter, erhitzter Hefe sind unter Umständen gummifrei. Das Invertin enthält kein Gummi im Molekül. — Das Invertin bleibt beim Faulen der Hefe unverändert, wird also durch Fäulnisbakterien nicht angegriffen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 124—38. 6/8. [29/6.] Berlin. Chem. Abt. d. patholog. Inst. d. Univ.) ROMA.

F. Schönfeld, *Die Eigenschaftsbeeinflussungen obergäriger Brauereihefen*. Vf. führt aus, daß die obergärigen Brauereihefen, namentlich solche, wie sie in den obergärigen deutschen Brauereien geführt wurden oder noch geführt werden, in ihren Eigenschaften sehr weitgehenden Änderungen unterliegen können, wie solche bei untergärigen Hefen noch nicht beobachtet wurden. Nach Ansicht Vfs. ist man imstande, gewisse Eigenschaften nach bestimmten, gewollten Richtungen hin zu beeinflussen, und zwar so, daß die entstandenen Umbildungen sich bei weiterer Züchtung unter gleichbleibenden Bedingungen verhältnismäßig konstant zu vererben vermögen. (Wchschr. f. Brauerei 26. 333—35. 3/7. [4/6.] Vortrag auf dem VII. internat. Kongreß f. angew. Chem. London.) BRAHM.

F. Schönfeld und W. Rommel, *Über die Wirkung verschiedener Pasteurisationstemperaturen auf obergärige, durch Milchsäurebakterien infizierte Biere*. An

der Hand ihrer Verss. konnten Vf. nachweisen, daß die Hefe A bei halbstündigem *Pasteurisieren* auffallend hohe Temp. zu überstehen vermag. Die mit verschiedenen Arten von Milchsäurebakterien aus Berliner Weißbier infizierte Hefe wird durch die Einw. dieser Bakterien im Wachstums- und Gärvermögen meistens geschwächt; trotzdem ist ihre Widerstandsfähigkeit so bedeutend, daß sie beim Wachstum in der Stichkultur noch bei 2 Bakterienarten höhere Temp. besser als diese vertragen. Die Hefe zeigt also hier größere Widerstandsfähigkeit als das Milchsäurebakterium. Die Schwächung des Gär- und Wachstumsvermögens tritt bei den angewendeten Organismen bei der von den Vf. gewählten Versuchsanstellung fast überall bei der gleichen Temp. auf. Sprossende Hefezellen, mit oder ohne Infektion durch Milchsäurebakterien, ertragen in allen Fällen höhere Temp., als etwa 4 Wochen lang der Vergärung ausgesetzte Zellen. Die mit *Bacillus ascendens* infizierte Hefe vermag nur, wenn sie sich in sprossendem Zustande befindet, bei Temp. bis zu 50° noch nachzugären, bei höheren Temp. wird die Hefe (alte Zellen schon bei 45°) von den Bakterien am Wachstum und an der Nachgärung gehindert. (Wechschr. f. Brauerei 26. 397—400. 14/8.)
BRAHM.

K. Altmann und J. H. Schultz, *Verwendung von Bakterienantiforminextrakten als Antigene bei der Komplementbindung*. Es gelingt mit Antiformin (UHLENHUTH u. KERSTEN, UHLENHUTH u. XYLANDER, S. 848. 849), Lsgg. von Bakterien herzustellen, die sich als Antigen bei der Komplementbindung verwenden lassen. Für *Typhusbacillen* von typischem Wachstum benötigt eine 24-stdg. Agarkultur 10 ccm 2%ig. Antiformin zur völligen Lsg., die am vorteilhaftesten in 30 Minuten bei 40—50° oder in 5 Minuten bei 75—100° geschieht. Zur Neutralisierung dient 5%ig. H₂SO₄. Die bei hohen Temp. hergestellten Extrakte (75—100°) sind bereits chlorfrei, aus den bei niederen Temp. (40—50°) hergestellten Extrakten wird das Chlor durch 5%ig. Na₂SO₃ entfernt. Als Indicator dienen Lackmus- und Jodkaliumstärkepapier. Mit diesen Extrakten gelingt der Nachweis von $\frac{1}{60000}$ Kultur, was ungefähr $\frac{4}{10000}$ mg Bakteriensubstanz entspricht. (Ztschr. f. Immun.-Forsch. u. experim. Therap. I. Teil. 3. 98—107. 15/7. [15/6.] Frankfurt a. M. Inst. f. experim. Therap.)
PROSKAUER.

L. Grimbert und Bagros, *Über den Mechanismus der Denitrifikation bei den indirekt denitrifizierenden Bakterien*. Indirekt denitrifizierende Bakterien sind solche, die zur Peptonlsg. zugefügte Nitrate zu Nitriten reduzieren. Die Nitrite reagieren dann sekundär auf gleichfalls vorhandene Aminosubstanzen unter Freiwerden von gasförmigem N. Sind neben dem zugefügten Nitrat nur Kohlenhydrate (Glucose, Glycerin, Saccharose, Milch-, Citronen-, Weinsäure), so bewirkt der indirekt denitrifizierende *Bacillus* (*B. coli*) auch nach 30 Tagen keine Zers. der Nitrate. Ebenso genügt das Vorhandensein von Aminosubstanzen (Glykokoll, Asparagin, Leucin, Tyrosin, Harnstoff) allein nicht, um das beigegebene Nitrat zu denitrifizieren. Denitrifikation erfolgt erst bei gleichzeitiger Anwesenheit von Amino- oder Amidosubstanzen und von Kohlenhydraten. Letztere sind nötig zur B. von SS., welche die HNO₂ aus den gebildeten Nitriten in Freiheit setzen. Die HNO₂ reagiert mit der NH₂-Gruppe der Aminoderivate. Saccharose u. Na-Valerianat, welche nicht unter Säurebildung zers. werden, genügen nicht als Kohlenhydratquelle. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 5—10. 1/7.)
GUGGENHEIM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Hugo Milrath, *Zur Geschichte der Vergiftung durch Kohlenoxydgas und durch schweflige Säure*. (Vgl. LEWIN, S. 552, v. LIPPMANN, S. 553, GRÜNBAUM, S. 734.)

In der im Jahre 1735 bei MICHAEL BLOCHBERGERN erschienenen „Physica, oder vernünftige Abhandlung natürlicher Wissenschaften“ des D. NICOLAI BÖRNER findet sich folgendes: „Manche Körper lassen solche effluvia von sich, durch welche der Gesundheit geschadet, ja wohl gar das Leben abgekürzt wird. Wie denn die Kohlen, woferne sie an verschlossenen Orten angebrannt werden, wegen bey sich habenden narcotischen Schwefels so aus der Luft darein gesammelt worden, einen schädlichen Dampf geben, welcher eine Trägheit zu erregen fähig ist. Dieser narcotische Schwefel hindert alsdann die Spiritus in ihrer Bewegung, als woraus eben besagte Trägheit und ein Schlaf, ja wohl gar eine Ohnmacht entstehen. Rettet man nun nicht zu rechter Zeit jemand aus diesem Dampf, so können convulsiones und endlich der Tod selbst erfolgen . . .“ Wie BOERHAAVE versichert, können von drei Pfund Kohlen, die in einem festverschlossenen Zimmer angezündet werden, hundert Personen durch solchen schädlichen Dampf getötet werden. — Bezüglich einer 1734 durch schwefelige S. stattgefundenen Vergiftung heißt es: „. . . Auch kan von angezündeten Schwefel solches geschehen . . .“ (Chem.-Ztg. 33. 885. 21/8.) BLOCH.

F. Muttelet, *Färbung von Nahrungsmitteln. Die Farbstoffe, deren Verwendung erlaubt werden könnte.* (Vgl. S. 925.) Sammlung von Verfügungen über das Färben von Nahrungsmitteln und Zusammenstellung der hierfür freigegebenen Farbstoffe unter genauer Angabe ihrer Konstitution u. Bezeichnung. (Ann. des Falsifications 2. 243—51. Mai. Lab. central de la Répression des Fraudes.) RÜHLE.

Karl Windisch, *Bericht über die im Geschäftsjahre 1907 (1. April 1907 bis 31. März 1908) im Kgl. Technologischen Institut Hohenheim (Württ.) ausgeführten Untersuchungen aus dem Gebiete des Molkereiwesens.* Der Bericht umfaßt die Ergebnisse der im Auftrage von Molkereien ausgeführten Milchunterss. (41583 Proben, davon 39399 aus Württemberg stammend), ferner die Unterss. von Magermilch, Buttermilch und Rahmproben aus Molkereien, die Unterss. der Milch der Hohenheimer Kühe und die Ergebnisse von Stallprobenunterss. Danach enthielten von den 39399 württembergischen Proben 54,83% von 3—3,95% Fett und 39,99% von 4—4,95% Fett. Im Monatsdurchschnitt von ganz Württemberg wurde ein Mindestwert im Mai mit 3,82% Fett und ein Höchstwert im November mit 4,05% Fett festgestellt. Im Jahresdurchschnitt betrug der Fettgehalt der Mischmilch aus dem Hohenheimer Kuhstall 3,73% (D. 1,0319, Trockensubstanz 12,71%) und aus dem Hohenheimer Abmelkstell 3,74% (D. 1,0318, Trockensubstanz 12,69%). Mittels 94 Stallproben wurden festgestellt: 36 Entrahmungen, 10 Wässerungen, 15 gleichzeitige Wässerungen und Entrahmungen. (Milch-Ztg. 33. 265—68. 5/6. 291—93. 19/6. 314—18. 3/7. Hohenheim) RÜHLE.

Léon Bonnet, *Ein wenig bekannter Betrug. — Zusatz von Mineralöl zu einem eßbaren Pflanzenöle.* Ein Speiseöl enthielt etwa 34% Pflanzen- u. 66% Mineralöl; ersteres war wahrscheinlich Mohnöl mit etwa 6% Sesamöl. (Ann. des Falsifications 2. 220—21. Mai. Reims. Lab. municipal et régional.) RÜHLE.

G. Filaudeau, *Die gesüßten trockenen Weißweine.* Vf. verweist auf die Regel von BLAREZ und CHELLE (Bull. des Travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux 1909. Januar), nach der das Verhältnis $P : \alpha$ [P = Zuckergehalt (etwa gleichviel Glucose und Lävulose), g in 1000 ccm; α = Drehung bei 15° in einem Rohre von 200 mm Länge und ausgedrückt in Saccharimetergraden] eines noch nicht in Gärung begriffenen Mostes bei 5—6 liegt. In dem Maße als die Gärung fortschreitet, vermindert sich P schneller als α , da die Glucose anfänglich wenigstens

schneller vergärt als die Lävulose, und das Verhältnis $P : \alpha$ wird kleiner; ist es etwa 3, so enthält der gärende Most etwa 5 Raum-% A. Das Verhältnis $P : \alpha$ wird, welches auch sein Wert sei, nicht verändert beim Verschneiden des Mostes mit W. oder mit einem trockenen Weine. Nun ist nach einer neuerlichen ministeriellen Verfügung die Zuckering von Weißweinen mit Mosten (Weinen), die nicht wenigstens 5 Raum-% durch Gärung des Mostes selbst entstandenen A. besitzen, untersagt. Bisher wurde das Zuckern trockenen Weines, besonders in der Gironde, vorgenommen mittels Most oder Mistellwein, d. i. durch Zusatz von Industriespiritus alkoholisierten Most. Infolgedessen sind jetzt öfters die beiden Fragen zu beantworten: 1. ob ein gesüßter Wein einen Zusatz ungenügend vergorenen Mostes erfahren hat oder ob er mittels eines erlaubten Prod. gezuckert worden ist, und 2. ob der A. eines zum Verzuckern bestimmten Weines (Mostes) mit 5 Raum-% A. der eigenen Gärung entstammt. Die erwähnte Regel gibt hierfür die Beantwortung, indem, wenn $\frac{P}{\alpha} < 3$, die Gärung des verwendeten Mostes wenigstens auf 5 Raum-% A.

oder mehr vorgeschritten ist; $\frac{P}{\alpha} > 3,5$, der Most nicht den Anforderungen der Verfügung entspricht; $\frac{P}{\alpha} > 5$, ein Zusatz von noch nicht in Gärung begriffenem Moste oder von Zucker stattgefunden hat.

Zum Entfärben des Weins empfehlen BLAREZ u. CHELLE, 50 ccm mit NaHCO_3 neutralisierten Wein mit 5 ccm der officinellen Bleizuckerlag. (extrait de saturne officinal) und etwa 1 g Knochenkohle kräftig zu schütteln und nach $\frac{1}{4}$ Stde. zu filtrieren. Da hiermit ein geringer Verlust an Zucker verbunden ist, so ist die Drehung um einen vom Zuckergehalt abhängigen geringen Betrag zu vermehren (bei 5 g Zucker um $0,5^\circ$, 10 g um $0,9^\circ$, 100 g um $1,9^\circ$), wofür eine Tabelle angegeben ist. Anormale Moste u. Gärungen sind Ausnahmefälle; Vf. hält die Regel von BLAREZ u. CHELLE für ausreichend begründet, um für die darauf zu gründenden Schlüsse eine starke Wahrscheinlichkeit zu gewähren. (Ann. des Falsifications 2. 221—24. Mai. Lab. central du Service de la Répression des Fraudes.) RÜHLE.

W. Kelhofer, *Beiträge zur Kenntnis des Birnengerbstoffs und seiner Veränderungen bei der Obstweinbereitung*. Der Gerbstoff wurde auf folgende Weise erhalten: Frischer Saft unreifer Birnen wurde mit NaCl gesättigt, der entstandene Nd. entsprechend gereinigt, getrocknet und durch k. W. von NaCl befreit. Beim Behandeln mit h. W. löste sich ein großer Teil des Gerbstoffs wieder und konnte durch Eindunsten in ll., fast völlig asche- und N-freiem Zustande als glänzende, braune Blättchen erhalten werden, D. 1,354, ll. in W., A., Methylalkohol, unl. in Ä., Essigäther, Bzl., Chlf. Das Mol.-Gew. wurde zu mindestens 1500 gefunden. FeCl_3 gibt mit dem Birnengerbstoff in neutraler Lsg. schmutzigrüne, beim Versetzen mit Na-Acetat blanschwarze Färbung. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ erzeugt einen braunen Nd. Natriumwolframat gibt keinen Nd., wohl aber Eiweiß- und Leimlsgg. Schwermetalle fallen in unl. Form. Fällend wirken auch starke Mineralsäuren. Kochen mit verd. SS. bedingt die B. rotgefärbter, teilweise unl. Prodd. Mit einem großen Überschuß an rauchender HCl gekocht, tritt blauviolette Färbung auf, diese Rk. wird beeinträchtigt durch die Anwesenheit einerseits von starken Aldehyden, andererseits von gewissen Phenolen, besonders Phloroglucin, sowie durch Ketosen, während aromatische Aldehyde und die meisten eigentlichen Ketone ohne Einfluß sind. Mit Halogenen bildet der Gerbstoff unl. halogenhaltige Stoffe. Birnengerbstoff verbraucht im Verhältnis zu seinem Gewicht weniger KMnO_4 als Tannin, nämlich nur ca. $\frac{2}{3}$ mal soviel. Als Prod. der Zerlegung mit schmelzendem Alkali konnte mit größter Wahrscheinlichkeit Phloroglucin nachgewiesen werden, daneben entstanden kleine Mengen

einer anderen S., wahrscheinlich Protocatechusäure. Bei der trockenen Dest. wurde als fast ausschließliches Spaltungsprod. Brenzcatechin erhalten. — Der Birnen-gerbstoff steht, abgesehen von den Gerbstoffen der anderen Obstfrüchte, dem Kino-gerbstoff am nächsten.

In einem weiteren Abschnitt wird über das Verhalten des Gerbstoffs im Brei der zerkleinerten Birnenfrüchte, über die Ursachen des Braunwerdens und der damit verbundenen Gerbstoffabnahme und die *Wirkungsweise* der in Betracht kommenden *Fermente* berichtet. — Ferner wird Näheres über das Verhalten des Gerbstoffs im Most (Birnensaft u. Birnenwein) mitgeteilt. Der verschiedene Gerbstoffgehalt der Früchte je nach ihrem Reifestadium bedingt ein abweichendes Verhalten der aus denselben gewonnenen Säfte, bezw. Obstweine. (Landw. Jahrbuch d. Schweiz 1908. 343. Wädenswil; Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 47. 433—39. 10/7. Ref. P. HUBER.) HEIDUSCHKA.

Roux und A. Bonis, *Notiz über die Fabrikation und Zusammensetzung der aus Kirschen und Vogelkirschen in der Umgegend von Fougères hergestellten Kirsch-schnäpse*. Vff. beschreiben eingehend die Herst. der Weine aus Kirschen u. Vogelkirschen, sowie ihre Dest., und geben eine vergleichende Übersicht über ihre Zus. und diejenige der aus ihnen hergestellten Kirschschnäpse, besonders hinsichtlich ihres Gehaltes an HCN (vgl. ROCQUES, LÉVY, C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 494; C. 1909. I. 1181), sowie der Vorlaufprodd. Es gibt 3 Arten von Kirschschnäpsen: Kirschgeist, Kirsch des Handels und Phantasiekirsch, die auf Grund analytischer Daten voneinander zu unterscheiden sind; doch ist es nicht leicht, einen Verschnitt des reinen Kirschgeistes mit geringen Mengen Industriesprit festzustellen. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ann. des Falsifications 2. 150—58. April. Paris. Zentrallab. d. Service de la Répression des Fraudes.) HAHN.

G. Curtel, *Verfälschung des Senfs*. Beschreibung der zur Herst. von Senf benutzten Brassica- und Sinapisarten, der Fabrikation des Senfes und der hauptsächlichsten Verfälschungsmittel. Diese lassen sich einteilen in 1. Zusatz fremder Cruciferensamen, 2. Zusatz stärkehaltiger Stoffe, 3. Verwendung von Curcuma und anderer Färbemittel, 4. Zusatz von Preßkuchen von der Senfölgewinnung (Amerika, Rußland). (Ann. des Falsifications 2. 215—20. Mai. Dijon. Lab. agréé pour la Répression des Fraudes.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

F. Landolph, *Die erkrankten Organe, eine Ursache der Glucosurien*. Jede Art von Diabetes (Pankreasdiabetes, traumatischer Diabetes infolge von Hirntuberkulose, psychischer Diabetes und traumatischer Diabetes infolge Verletzung) bedingt das Auftreten eines bestimmten Gemenges mehrerer Zuckerarten, die bei den verschiedenen Erkrankungen verschieden sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 410—11. [9/8.*].) GUGGENHEIM.

J. F. Florence und P. Clément, *Die Phenolurieprobe beim Epileptiker*. Die Probe besteht in der Dosierung des bei Eingabe von Benzol durch Oxydation gebildeten Phenols als Tribromphenol und als Phenolsulfosäure. Es zeigt sich, daß der Epileptiker in den anfallfreien Perioden das Bzl. energischer oxydiert als der normale Mensch. Dieses vermehrte Oxydationsvermögen des Epileptikers ist während der Anfallsperioden vermindert. Die B. der Phenolsulfosäuren aus Bzl. erfolgt

beim Epileptiker in den anfallfreien Perioden rascher als beim Normalen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 368—70. [2/8.*])
GUGGENHEIM.

H. Labbé und G. Vitry, *Beitrag zum Studium der unbekanntten Harnbestandteile beim Diabetiker*. Im normalen Harn läßt sich die Menge der unbekanntten normalen Harnbestandteile bestimmen, wenn man den Gesamt-N des 24-stdg. Harns mit dem empirisch festgestellten Faktor 1.21 multipliziert. In pathologischen Fällen ist diese Regel nicht mehr gültig. Bei den meisten Diabetes- u. Glucosurie-fällen werden außer dem Zucker- und außer den normalerweise nicht bestimmbar Bestandteilen andere unbekanntte organische Substanzen ausgeschieden. Die Menge dieser Stoffe schwankt zwischen 2,8 g und 146,94 g für den 25-stdg. Harn und beträgt manchmal mehr als die ausgeschiedene Zuckermenge. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 415—18. [9/8.*])
GUGGENHEIM.

J. Athanasiu und A. Gradinesco, *Die Nebennieren und der Austausch zwischen Blut und Gewebe*. Nach Exstirpation der Nebennieren zeigte sich an Katzen und Hunden konstante und progressive Vermehrung der Blutkörperchen, progressive Verminderung des Gasaustausches und progressive Hypothermie. Die Vermehrung der Blutkörperchen ist nicht durch Neubildung, sondern durch Konzentration des Blutes bedingt. Kryoskopische und Leitfähigkeitsmessungen zeigen keine wesentlichen Veränderungen der molekularen Konzentration des Blutplasmas. Der Tod der nebennierenlosen Tiere ist bedingt durch Hemmung des Stoffwechsels zwischen Blut und Gewebe, der sich nicht mehr vollziehen kann, weil den Gefäßwänden die von den Nebennieren sezernierte Substanzen (Adrenalin) fehlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 413—14. [9/8.*])
GUGGENHEIM.

Rappin, *Antituberkulotische Impfung der Bovideen*. Wenn die entfetteten Bacillen der Menschen- und Rindertuberkulose mit einer passend titrierten NaF-Lsg. behandelt werden, so wird die Virulenz der Bakterien geschwächt, ohne daß ihre immunisierenden Fähigkeiten verschwinden. Rinder, denen nach dieser Methode modifizierte Bakterien intravenös injiziert wurden, zeigten sich immun gegen intravaskulär injizierte Tuberkelbacillen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 408—10. [9/8.*])
GUGGENHEIM.

Agrikulturchemie.

Max Breslauer, *Die Beeinflussung des Pflanzenwachstums durch Elektrizität*. Historische Zusammenstellung der für die Landwirtschaft bedeutsamen Ergebnisse. (Elektrochem. Ztschr. 16. 1—5. April 35—39. Mai. 72—75. Juni.)
LÖB.

C. G. Abbot, *Bemerkung über die Theorie des Treibhauses*. WOOD hat kürzlich (Philos. Magazine [6] 17. 319; C. 1909. I. 869) gezeigt, daß ein mit einer Steinsalzplatte bedeckter Kasten im Sonnenlicht gerade so warm wird, wie ein mit einer Glasplatte bedeckter, und hat daraus geschlossen, daß die Temperatursteigerung im Treibhause nicht durch die Absorption der Wärmestrahlen bedingt wird. Er hat ferner die Bemerkung angeschlossen, daß auch für die Temp. der Planeten die Wärmeabsorption in der Atmosphäre belanglos sei. Der Vf. wendet sich gegen diesen letzten Schluß und sucht es wahrscheinlich zu machen, daß der Wassergehalt der Atmosphäre die Temperatur der Erde erhöht. Er berechnet, daß bei Abwesenheit von Wolken etc. die mittlere Temperatur auf der Erdoberfläche —17° betragen müßte. (Philos. Magazine [6] 18. 32—35. Juli.)
SACKUR.

A. Müntz und L. Faure, *Die Beziehungen zwischen der Durchlässigkeit der Böden und ihrer Eignung zur Bewässerung*. In Verfolgung früherer Studien (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 329), welche gezeigt haben, daß *Alluvialböden* untereinander sehr große Unterschiede in ihrer Durchlässigkeit aufweisen, berichten Vf. über neuere Unters. unter Benutzung eines für die *Best. der Durchlässigkeit von Böden* ausgearbeiteten Verf. (es wird die in den Boden innerhalb 1 Stde. unter einem gleichbleibenden Wasserdruck von 3 cm eindringende Wassermenge bestimmt). Anschließend erörtern Vf. die große praktische Bedeutung, welche die Verschiedenartigkeit der Böden in dieser Beziehung insbesondere in den Extremen für die Rentabilität von Bewässerungsanlagen, bezw. für ihre zweckmäßigsten Einrichtungen besitzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1435—40. [1/6.*]) MACH.

Bartolo Majmone, *Experimentelle Untersuchungen über die Zersetzung des Holzes im Ackerboden*. Vf. studierte eingehend die Zersetzungs Vorgänge des Holzes in der Erde und fand dabei, daß wahrscheinlich den hauptsächlichsten Anteil daran die *Hyphomyceten* haben. (Arch. d. Farmacol. sperim. 8. 221—40. Mai. [15/3.] 241—48. Juni. Portici. Bakteriolog. Inst. d. K. Landwirtsch. Hochschule von G. ROSSI.) HEIDUSCHKA.

Ed. Donath, *Zur Kenntnis der Humussubstanzen*. Zu der Arbeit von MIKLAUZ (Ztschr. f. Moorkult. u. Torfverwert. 1908. 285; C. 1909. I. 937) bemerkt Vf., daß er schon 1903 in Gemeinschaft mit DITZ (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 51. 310; C. 1903. II. 147) die B. von in A. I. Humussäuren durch Behandlung mit KOH festgestellt hat. Die aus *Braunkohle* dargestellten Humussubstanzen zeigten in dieser Richtung das gleiche Verhalten wie die von MIKLAUZ aus Torf gewonnenen. Vf. stimmt der von MIKLAUZ unter 10. angeführten Schlußfolgerung vollständig zu; es erscheint demnach unverständlich, daß bis in die neueste Zeit N-freie Formeln für Humussubstanzen aus Braunkohle aufgestellt werden konnten. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1491—92. 23/7. [2/6.]) MACH.

Masaniello Cingolani, *Untersuchungen über den Denitrifikationsprozeß*. I. Mitteilung. (Gaz. chim. ital. 39. II. 64—71. — C. 1908. II. 1626.) ROTH-Cöthen.

Mineralogische und geologische Chemie.

Aurelio Serra, *Studien über sardinische Mineralien: Baryt von Bonvei (Mara) und Heulandit von den Hügeln Giuargada (Villanova-Monteleone)*. (Vgl. S. 56.) Die Arbeit bringt ausschließlich kristallographische Angaben: a) über den *Baryt* von Bonvei (Mara) (vgl. MILLOSEVICH, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. II. 732; C. 1907. I. 582); b) über den *Heulandit* von den Hügeln Giuargada (vgl. LOVISATO, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 6. I. 260; C. 97. I. 1107). (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 80—82. 1/8. Sassari. Mineralog. Universitäts-Institut.) ROTH-Cöthen.

G. Cesàro, *Der Mesolith und die übrigen Zeolithe der Mesotypgruppe*. Nach den seitherigen Unters. kann nicht entschieden werden, ob in der chemisch abgegrenzten Mesolithgruppe zwei Unterabteilungen, nämlich eine deutlich doppeltbrechende und eine äußerst schwach doppeltbrechende aufzustellen sind, oder ob die von DESCLOIZEAUX beschriebenen Mesolithe mit den Skoleciten zu vereinigen und in letzteren Reihen zu unterscheiden sind, von denen eine die Zus. der Mesolithe haben würde. Auf Grund der Analysen Spezies zu unterscheiden, ist unmöglich, denn der Mindebergbasalt enthält beispielsweise augenscheinlich vollkommen

homogene Nadeln, die sich aber optisch als zur Hälfte aus Natrolith, zur anderen Hälfte aus Mesolith bestehend erweisen, deren Analyse also die eines Gemisches sein würde; ferner sind viele Mesolithe mit mikroskopischen Calciten bedeckt, so daß deren wahrer CaO-Gehalt analytisch nicht feststellbar ist. Da hiernach die chemische Analyse versagt, gründet Vf. die Einteilung der Mesotype auf die optischen Eigenschaften, und zwar folgendermaßen: *Natrolithe*. Spitze Bisektrix parallel der Kante des Spaltbarkeitsprismas, optisch-positiv, $n_g - n_p = 12$, im allgemeinen rhombisch, bei Ersatz des Na_2O durch K_2O zur monoklinen Symmetrie neigend, wobei die bleibende binäre Achse in der Richtung der kurzen Diagonale der Basis verläuft. — *Skolecite*. Negative, spitze Bisektrix in einem Winkel von etwa 17° zur Kante des Spaltbarkeitsprismas geneigt, im allgemeinen monoklin, in gewissen Fällen aber auch triklin, die stumpfe Bisektrix n_g genau oder annähernd in der Richtung der längeren Basisdiagonale verlaufend, $n_g - n_p = 7$. — *Mesolithe*. Monoklin, optische Achsen u. Bisektrixen im Querschnitt des Spaltbarkeitsprismas, optisch-positiv, $n_g - n_p = 0,6$. Die ausführlichen, optischen Erörterungen über die Mesotype sind im Original nachzulesen. Auf einer *Galaktitstufe* von Bishop-town fanden sich Stellen, die Natrolith neben Skolecit aufwiesen, anderwärts bestanden Nadeln zur Hälfte aus Natrolith, zur anderen Hälfte aus Mesolith, woraus sich wiederum ergibt, mit welchen Schwierigkeiten die Verwendung der Analysen zur Erklärung der Konstitution der Mesotype verknüpft ist. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1909. 435—500. [3/4.*] Lüttich.) ETZOLD.

G. Linck, *Über die Bildung der Oolithe und Rogensteine*. KALKOWSKY hat Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. 60. 68—125 nachzuweisen versucht, daß die Rogensteine des Buntsandsteins organogener, u. zwar pflanzlicher Abstammung seien, u. diesen Nachweis auf die Eigentümlichkeiten der Struktur gestützt. Demgegenüber führt Vf. aus, daß alle die Struktureigentümlichkeiten auch am Karlsbader Erbsenstein, ferner zum Teil auch an organischen Verbb. (Cholesterinpropionat), an Phosphorit- und Pechsteinkugeln zu beobachten seien; daß demnach die Entstehung der „Ooide“ durch rein anorganische Prozesse zum mindesten möglich ist. Beide Autoren stimmen darin überein, daß die Ooide des Rogensteins wahrscheinlich nicht mehr in dem Krystallisationszustand vorliegen, in welchem sie ursprünglich gebildet worden sind. (Jenaische Ztschr. f. Naturw. 45. 267—70. 10/6. Jena.) ETZOLD.

Franz Hundeshagen, *Analyse einiger ostafrikanischer Wässer*. Im Anschluß an seine früher (S. 471) mitgeteilten Unterss. verweist Vf. auf die Abhandlung von POTOTZKY und STRUCK (Ztschr. f. Balneologie, Klimatologie und Kurort-Hygiene 1909. 47) über „Balneotherapie bei den Eingeborenen Afrikas“. Nach der darin gegebenen Zusammenstellung aller über afrikanische Mineralquellen bekannter Tatsachen in Verbindung mit den vom Vf. gemachten Feststellungen scheint ein höherer Gehalt an K für gewisse afrikanische Wässer charakteristisch zu sein. Die von POTOTZKY u. STRUCK (l. c.) geteilte Annahme eines verhältnismäßig bedeutenden K-Gehaltes der Aachener Thermen scheint nicht ganz zutreffend zu sein. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 15. 311—12. 30/8. [18/8.] Stuttgart.) RÜHLE.

Martha Tracy, *Analyse einiger Wässer im Fairmount Park*. Es werden die Resultate der Unterss. des W. von 9 verschiedenen Quellen im Fairmount Park, Philadelphia, mitgeteilt, wobei der Gesamtgehalt an festen Substanzen, der Gehalt an Cl, Nitriten, Nitraten, an durch KMnO_4 bestimmbarem N, an Sulfaten und an Ca, sowie die Alkalinität des W. ermittelt wurde. (Journ. Franklin Inst. 168. 116—18. August. Philadelphia. Woman's Medical College.) HENLE.

Analytische Chemie.

R. Marcille, *Bemerkungen zum Gebrauch des Thermometers von Tortelli*. Es empfiehlt sich, das Öl nicht abzumessen, sondern zu wägen; 18 g erscheinen als das geeignetste Gewicht. Weiter wird eine Abänderung der Formel zur Berechnung der Anfangstemp., wenn es sich um Fette und S. verschiedener Temp. handelt, gegeben. (Ann. des Falsifications 2. 230—31. Mai.) RÜHLE.

J. Amann, *Ultramikroskopische Studien*. Nach einer näheren Beschreibung des verwendeten App. berichtet Vf. über folgende Rkk.: Die Reduktion der *Fehling'schen Lsg.*, unter dem Ultramikroskop beobachtet, bildet eine sehr deutliche und empfindliche Rk. Die *FEHLING'sche Lsg.* mit Glycerin der Ph. H. kann hierzu nicht verwendet werden. Das *FEHLING-SOXHLET'sche* Reagens, mit Zucker erwärmt, zeigt die B. kolloidaler, stahlgrauer Massen, und später scheidet sich rotes Cu_2O aus. Diese Rk. ist für das bloße Auge noch mit 0,00002 g Glucose sichtbar, unter dem Ultramikroskop gelingt sie noch bei einer Konzentration von 0,00001 g Zucker auf 1 ccm. Die Osazonbildung (Glucose + Phenylhydrazin) kann unter dem Ultramikroskop sehr leicht beobachtet werden. Die Empfindlichkeitsgrenze scheint bei einer Konzentration der Zuckerlsg. von 1 : 10000 zu liegen. Die ultramikroskopische *FEHLING'sche* Rk. und die Rk. mittels Phenylhydrazin gelingen auch sehr gut mit zuckerhaltigem Harn. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 47. 480—83. 31/7. [März.] Lausanne. Lab. d. Vfs.) HEIDUSCHKA.

F. Malmójac, *Schnelles und sicheres Verfahren zur Begutachtung von Wasser zu Genusszwecken*. Hierzu dienen 2 Rkk., deren eine sich auf den Gehalt an organischer Substanz, die andere auf den Gehalt an Cl stützt. Zur Ausführung der ersten Rk. werden 100 ccm des zu prüfenden W. mit 5 ccm gesättigter Lsg. von NaHCO_3 u. 2 ccm einer KMnO_4 -Lsg. (0,395 g in 1000 ccm) genau 10 Min. gekocht; tritt Entfärbung ein, so enthält das W. zuviel organische Stoffe (mehr als 2 mg O auf das Liter entsprechen). Die zweite Rk. wird ausgeführt, indem 100 ccm des zu prüfenden Wassers mit 3 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Na_2CrO_4 -Lsg. und 1 ccm AgNO_3 -Lsg. (14,5375 g in 1000 ccm) vermischt werden. Bleibt hierbei das W. gelb, so enthält es mehr als 50 mg Cl in 1000 ccm und ist ungenießbar. (Ann. des Falsifications 2. 233—37. Mai.) RÜHLE.

Franz Hundeshagen, *Über die Bestimmung der Kalk- und Sodazusätze zum Kesselspeisewasser*. Die von *BILGER* (S. 654) angegebene Arbeitsweise zur Ermittlung des Sodazusatzes ist prinzipiell falsch. Eine befriedigende Fällung des MgO als Carbonat ist nicht ausführbar, vielmehr muß es als Hydrat oder wenigstens als stark basisches Carbonat niedergeschlagen werden. Hinsichtlich der Art und Weise der Berechnung der Zusätze auf Grund der Analyse des W. verweist Vf. auf seine früheren Ausführungen (Ztschr. f. öffentl. Ch. 13. 457; C. 1908. I. 294). Vgl. auch *BASCH* (S. 931) und das nachfolgende Ref. (Chem.-Ztg. 33. 901—2. 26/8. Stuttgart. Öffentl. chem. Lab. Dr. HUNDESHAGEN u. Dr. PHILIP.) RÜHLE.

Bilger, *Über die Bestimmung der Kalk- und Sodazusätze zum Kesselspeisewasser*. Erwiderung auf die Einwendungen *BASCH's* (S. 931) gegen Vfs. Ausführungen (S. 654). (Chem.-Ztg. 33. 913. 28/8. [18/8.] Charleroi.) RÜHLE.

Klut, *Die quantitative Eisenbestimmung im Wasser*. (Vgl. auch Mitt. K. Prüfungs-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. Hft. 8. 99; C. 1907. I. 1512.) Zur

Eisenbest. im W. dürfen für die Praxis meist die *colorimetrischen Methoden* genügen. Die Oxydation der Ferroverb. zu Ferriverb. mittels HCl und KClO_3 , hat manche Schattenseiten, so z. B. werden die organ. Stoffe im W. nicht weitgehend genug zerstört und können daher noch von Einfluß auf den Farbenton sein. Zur Fe-Best. in (durch Huminstoffe) gefärbten Wässern benutzt man den Glührückstand, aus dem man das Fe mit HCl aufnimmt und mit NH_3 das $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ ausfällt; letzteres wird dann wieder in HCl gel. und diese Lsg. zur colorimetrischen Best. verwendet. Mit Umgehung des Glührückstandes kann man so verfahren, daß man 200, bezw. 500—1000 cem W., die auf 150—200 cem eingeengt werden, mit 2—3 cem eisenfreier, konz. HNO_3 erhitzt; zu der h. Fl. fügt man NH_3 hinzu und erwärmt bis zum Verschwinden des NH_3 -Geruches; es wird filtriert und der Nd. ausgewaschen. In das Becherglas, in dem die Eisenfällung durch NH_3 stattgefunden hatte, bringt man 5 cem konz. HCl und W. von 70—80°, wodurch das an den Wandungen noch festsetzende $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ gel. wird. Mit dieser HCl-Lsg. wird der Nd. auf dem Filter ebenfalls gel. u. letzteres mit h. W. nachgewaschen. Die so gewonnene Lsg. dient zur Best. — Wie Verss. zeigten, versagte dieses HNO_3 -Verf. bei braungefärbten Auszügen von Braunkohlen, die mit Ferrosalzlsgg. versetzt waren; jedoch dürfte der Fall, daß stark durch Huminstoffe gefärbte Wässer zur Unters. gelangen, bei unseren Verhältnissen nur selten eintreten.

Ein Überschuß von HCl bei der colorimetrischen Fe-Best. wirkt eher günstig wie nachteilig; das Rhodankalium (10%ige Lsg.) ist dem Ferrocyankalium vorzuziehen. Als Vergleichsfl. dient eine Lsg. von Eisenalaun oder Kaliumferrisulfat, [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_6 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{W.}$], die in 1 cem 0,1 mg Fe enthält u. durch Auflösen von 0,893 g des vom hygroskopischen W. durch Pressen zwischen Fließpapier befreiten Salzes mit W. zu 1 l bereitet wird.

Das FEILITSCHsche Verf. (Journ. f. Gasbeleuchtung 47. 502; C. 1904. II. 153) ist nicht zuverlässig (vgl. auch B. KÜHN, Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 23. 420; C. 1906. I. 1563). (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. Hft. 12. 174—82. Juli. Berlin. Kgl. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit.)

PROSKAUER.

Emile Jaboulay, *Bestimmung des Schwefels im Stahl und Eisen*. (Vgl. KINDER, CORLEIS, SCHULTE, SALOMON, GLEBSATTEL, WOLFF, PHILIPPS, SCHÜPFAUS, Stahl u. Eisen 28. 249; C. 1908. I. 1325.) Man führt in den Angreifkolben, vgl. Fig. 42, 10 g Metall in Spänen oder Pulverform ein, ersetzt die Luft durch einen CO_2 -Strom, füllt die Absorptionsgefäße (zwei Erlenmeyerkolben von 250 cem Inhalt, versehen mit den Durandröhren) inzwischen mit etwa 100 cem Zinkacetatlsg. (25 g : 1,000 u. 1 cem Essigsäure) bei Gehalten von unter 0,1% S, bei höherem Gehalt nimmt man eine Flasche von 500 cem Inhalt und 250 cem Zinkacetatlsg. und danach noch eine Flasche von 250 cem Inhalt mit 100 cem Fällung. Man gibt in den Trichter 100 cem HCl (D. 1,19), stellt den CO_2 -Strom ab, führt die S. in den Kolben ein, erhitzt darauf stark, so daß der Angriff so rapid als möglich erfolgt, schüttelt die erste Absorptionsflasche, wenn sich dort Schaum bilden sollte, stellt die Flamme so, daß im Entwicklungskolben nahezu die Siedetemp. herrscht, läßt gegen Ende der Entw. wieder CO_2 Zutreten und am Ende kocht man den Entwicklungskolben stark auf und die im Kühler enthaltene Fl. — der Kühler wird vor jeder Operation zur Hälfte mit reinem W. gefüllt —, um jede Spur



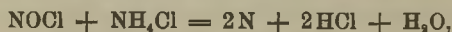
Fig. 42.

H_2S daraus zu entfernen. — Zur Titration nimmt man eine Fl., 7,928 g Jod und 15 g KJ im l u. eine äquivalente Lsg. von $Na_2S_2O_3$, enthaltend 15,508 g im l. 1 cem Jodlsg. entspricht 0,001 g S oder bei 10 g Metall 0,010%. Im allgemeinen enthält nur die erste Absorptionsflasche einen Nd., man bringt ihn je nach der Menge in überschüssige (10, 15, 20 etc. cem) Jodlsg. Nach beendeter Rk. (erkennbar am Verschwinden des flockigen $ZnS-Nd.$) wird der Überschuß der Jodlsg. zurücktitriert. — Es sind hier die Zehntel cem die dritte Dezimale des Prozentgehaltes, z. B. hat man 10 cem Jodlsg. und 7,6 cem $Na_2S_2O_3$ -Lsg. zugefügt, so ist der Gehalt $10,0 - 7,6 = 2,4$ oder 0,024%. (Revue générale de Chimie pure et appl. 12. 190—92. 30/5. Soc. electrometall.; Soc. des forges et acieries electriques.) BLOCH.

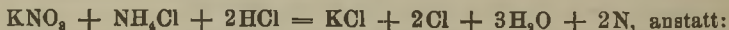
Fr. Schmidt, Über *Elektrolyse mit Magnesiumkathoden*. Die Anwendung der Mg-Kathode empfiehlt sich dann, wenn es auf Beseitigung der kathodischen Reduktion in neutralen oder alkal. Lsgg., die keine Schwermetallionen enthalten, ankommt. (Chem.-Ztg. 33. 911—13. 28/8.) RÜHLE.

G. B. Neave, *Bemerkung zu einer vorgeschlagenen Halogenprobe*. Halogenhaltige Triazokörper geben, wie RICHMOND fand (The Analyst 33. 180; C. 1908. II. 96) beim Schütteln mit Quecksilber und konz. H_2SO_4 , wenn A. als Lösungsmittel angewendet wird, einen Nd. von Halogenquecksilber. Nach Verss. des Vf. verläuft die Rk. nicht quantitativ und kann nicht vor Best. des Halogens verwendet werden. (The Analyst 34. 345—46. Aug. [9/6.*] Glasgow. Techn. College. Dep. of Chemistry.) DITTRICH.

L. Farcy, *Bemerkungen zur Bestimmung von kleinen Nitratmengen* (vgl. S. 474). Vf. hat die Methoden von MAC GOWAN (Journ. Chem. Soc. London 59. 530; C. 91. II. 86) und FRIEDRICHS (Arch. der Pharm. 241. 47; C. 1903. I. 735) nachgeprüft und gefunden, daß das Verf. von MAC GOWAN in Ggw. von Chloriden zwar brauchbare Resultate liefert, bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen aber versagt. Die Methode von FRIEDRICHS liefert in Ggw. von Chloriden ein um 4—5% zu hohes Resultat und ist in Ggw. von Ammoniumsalzen gleichfalls unbrauchbar. Dampft man nämlich ein Gemisch von KNO_3 und NH_4Cl in Ggw. von HCl ein, so reagiert das gebildete $NOCl$ auf das NH_4Cl in folgendem Sinne:



und die Gesamtgleichung lautet:



Man wird also in Ggw. von Ammoniumsalzen zu wenig Nitrat finden. Zur Best. von kleinen Nitratmengen in Ggw. von Chloriden und Ammoniumsalzen eignet sich demnach die von PERRIER und FARCY (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 178; C. 1909. I. 1114) modifizierte Methode von GRANVAL und LAJOUX am besten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 775—79. 20/7. Rennes. Städtisches Lab.) DÜSTERBEHN.

Eduardo Filippi und Sebastiano Oberto, *Bemerkungen über einige neue Methoden des toxiologischen Phosphornachweises*. Vf. stellten vergleichende Unterss. mit einigen neueren Methoden an und kommen zu folgenden Ergebnissen: 1. Die empfindlichste Vorprüfung ist die von BINDA. Die große Empfindlichkeit versagt aber, wie schon von anderen bestätigt wurde, wenn es sich um tierische Eingeweide handelt. Die BINDASche Methode besteht darin, daß man die zu untersuchende Substanz auf eine erwärmte Glasplatte streicht, bei Ggw. von P tritt Phosphoreszenz ein, und es läßt sich auch der P bequem mikrochemisch nachweisen. — 2. Mit

Hilfe der Ag-Präparate, einschließlich der photographischen Platten, läßt sich sehr gut der P nachweisen, vorausgesetzt, daß man die zahlreichen Ursachen ausschalten kann, welche die gleiche Rk. erzeugen. Da sich dies aber in der Praxis nicht erreichen läßt, so sind demnach die alten Methoden von MITSCHERLICH, DUSSART und BLONDLOT, SCHERER-NEUBAUER-FRESENIUS, SELMI etc. vorzuziehen. (Arch. d. Farmacol. sperim. 8. 211—19. Mai. [8/6.] Florenz. R. Ist. di Studi Sup. Lab. di Mater. Med. von G. BUFALINI.) HEIDUSCHKA.

H. Schaumann, *Zur Bestimmung der Phosphorsäure bei Stoffwechselfersuchen nach Albert Neumann*. Bei zahlreichen, gleichzeitig auszuführenden P_2O_5 -Bestst. empfiehlt Vf. folgende Änderung der NEUMANNschen Methode (Arch. f. Anat. u. Phys. (WALDEYER-ENGELMANN). Physiol. Abt. 1900. 159; C. 1900. I. 571): Die abgewogene Menge Substanz, am besten grobes Pulver (mit nicht mehr als 0,01 g P_2O_5) wird in einem langhalsigen Jenenser Kolben von 250—500 ccm Inhalt mit 10—25 ccm eines Gemisches von gleichen Teilen konz. H_2SO_4 und HNO_3 (D. 1.4) übergossen und auf dem Drahtnetz gelinde erwärmt. Wenn die Rk. vorüber ist, kann stärker erhitzt werden, Dunkelfärbung muß durch tropfenweisen Zusatz reiner HNO_3 beseitigt werden. Ist die Fl. klar und fast farblos, und gehen weiße H_2SO_4 -Dämpfe weg, so läßt man erkalten und setzt vorsichtig 20—30 ccm dest. W. zu. Die Lsg. wird — wenn trüb — nach Filtrieren durch ein gehärtetes Filter (zum Verdünnen u. Waschen nicht mehr als 100 ccm W. verwenden) in einen 500 ccm-Kolben gegeben u. dort mit 25—50 ccm einer 50%ig. NH_4NO_3 -Lsg. versetzt. Nach Erhitzen bis fast zum Sieden werden 40 ccm einer 10%ig. Ammoniummolydatlsg. zugegeben und alles 12—18 Stdn. bei 50—60° stehen gelassen. Der ausgefallene Nd. wird in einem besonderen App., dessen genauere Beschreibung im Original nachzusehen ist, auf ein mit Watte, Asbest und Verbandgaze beschicktes Filterrohr abgesaugt und dort nach Auswaschen mit dest. W. in 10 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH oder event. mehr gelöst. Die erhaltene Lsg. wird zum Sieden erhitzt, bis kein NH_3 mehr entweicht, und nach Zusatz von Phenolphthalein erst mit $\frac{1}{2}$ -n. HCl auf Entfärbung und sodann mit $\frac{1}{2}$ -n. NaOH auf Rotfärbung titriert. Nun wird nochmals 2 Min. zum Sieden erhitzt und mit $\frac{1}{2}$ -n. HCl bis gerade zur Entfärbung zurücktitriert. Die Differenz der $\frac{1}{2}$ -n. NaOH u. HCl gibt die Menge vorhandener Phosphorsäure an; 1 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH entspricht 0,001268 g Phosphorsäure oder 0,0005536 g P.

Von *Pflanzensamen* verwendet man zweckmäßig ebenso wie von *Fleisch* etc. 0,5—1 g, von *Blut* ca. 5 ccm; *Fl.* dampft man auf ca. 5 ccm ein. (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 612—17. Okt. Hamburg. Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankheiten. Direktor: NOCHT.) DITTRICH.

J. S. MacLaurin und W. Donovan, *Ein schnelles und genaues Verfahren der Bestimmung von Eisen in Eisenerzen*. Das Verf. besteht im Erhitzen (Rösten) des fein gemahlener Erzes auf Rotglut in einem Luftstrom während einiger Minuten (Zerstörung von organischer Substanz), in der anschließenden Reduktion des gerösteten Erzes durch Erhitzen im Kohlendgas- oder H-Strom (10—30 Min.), in dem Lösen des reduzierten Erzes in verd. H_2SO_4 in einer CO_2 -Atmosphäre und in der Titration der Lsg. mittels $KMnO_4$. Mannigfache Vergleichsvers. haben ergeben, daß die hiernach erzielten Ergebnisse genau sind. Die Rückstände enthalten kein Fe, die Lsg. enthält sämtliches Fe als Oxydul. Das Verf. eignet sich gut für Brauneisenerze, aber auch für die viel weniger l. Magneteisenerze, Ilmenite, Roteisenerze etc. In diesen Fällen gelingt mittels Kohlendgas die völlige Reduktion nicht, die in $\frac{1}{3}$ Stde. mittels H erreicht wird. Es ist darauf zu achten, daß das H frei von Sb und As sei. Dies wird leicht erreicht, indem der H-Strom durch ein sich verjüngendes, auf Rotglut erhitztes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase geleitet

wird; die letzten Spuren von Sb und As werden beim Durchleiten des Gases durch Waschflaschen, die mit CrO_3 getränkte Glaswolle enthalten, entfernt. Die *Best. des Titans* in den Magnetisenerzen u. Ilmeniten geschieht sehr einfach, indem die Lsg. nach dem Titrieren mit KMnO_4 mit H_2O_2 versetzt und durch Vergleich mit Lsgg. von Titan bekannten Gehaltes der Gehalt der Lsg. an Titan bestimmt wird. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 827—28. 16/8. [12/5.*]) RÜHLE.

Wilh. Vaubel, *Die Bestimmung von Zink, Kupfer und Kobalt mit Hilfe von Ammoniak*. Da Zn, Cu und Co mit NH_3 ll. Doppelverb. geben, und Ggw. von Ammoniumsalzen die Fällung gänzlich oder teilweise verhindern würde, so sind saure Lsgg. der 3 Metalle zunächst mit Lauge mittels Lackmuspapier zu neutralisieren, alsdann wird NH_3 unter möglichster Vermeidung eines Überschusses zugefügt und zum Kochen erhitzt. Beim Zn und Co kann man sich des Phenolphthaleins als Indicator beim Zusatz des NH_3 bedienen, beim Cu wird so lange NH_3 zugefügt, bis eben das Blau der Cu-NH_3 -Verb. eintritt, die durch Erhitzen wieder zerstört wird. Vergleichende Vers., wobei mit NH_3 (a), NaOH oder Na_2CO_3 (b) oder H_2S oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (c) gefällt wurde, zeigten, daß das Verf. anscheinend brauchbar ist. Es wurden gefunden nach:

	a	b	c
Cu	25,38	25,37	25,38
Co	19,92	20,16	20,40
Zn	23,91	23,38	23,81.

Für Ni und Mn ist das Verf. nicht geeignet. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1716 bis 1717. 27/8. [10/7.] u. 1792. 3/9. Darmstadt.) RÜHLE.

E. V. Videgren, *Vereinfachte und verbesserte Methode für die jodometrische Kupferbestimmung*. Der Vf. hat die Methode von Low in der Ausführungsweise abgeändert. — Zum Aufschließen von kupferkieshaltigen Pyriten u. Abbränden ist folgendes Verf. sehr geeignet: Man mischt 2—3 g der feingepulverten Probe mit zehn etwa 200 mm langen und 6 mm dicken, abgefeilten Glasstäbchen, erhitzt in einem Erlenmeyer- oder besser Boltonkolben mit einer Mischung von 5—10 ccm konz. HNO_3 u. 5—10 ccm konz. H_2SO_4 auf einer Asbestplatte bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen (setzt hierbei zum Vermeiden des Überspritzens einen Trichter aus dünnem Glas und mit weitem Rohr von 8 mm innerem Durchmesser in den Kolbenhals ein), kühlt dann ab, versetzt mit 30—40 ccm verd. HCl u. kocht bis zum beginnenden Spritzen ein (vermeidet durch neuerliche Zugabe von 10 bis 15 ccm konz. H_2SO_4 hierbei jedes Überspritzen), bis die letzten Spuren von HNO_3 und HCl verjagt sind. — Noch größere Sicherheit bei etwas größerem Zeitanfand gibt folgende Aufschließmethode: Man bringt die eingewogene Probe in ein 400 ccm fassendes Becherglas, setzt 5—10 ccm konz. H_2SO_4 und 5—10 ccm konz. HNO_3 zu, rührt sorgfältig um, dampft bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen ein, kühlt dann ab, setzt 20—30 ccm verd. HCl (D. 1,10) und 20—30 ccm verd. H_2SO_4 (D. 1,40) zu, raucht nochmals bis zum Auftreten reichlicher Schwefelsäuredämpfe ab und nimmt nach dem Erkalten mit W. auf.

Die Lsg. kann viel, am geeignetsten 10 Vol.-% H_2SO_4 enthalten, die Verdünnung richtet sich nach der Eisenmenge, ein größerer Eisengehalt bedingt ein größeres Lösungsvolumen. Alles Eisen muß reduziert werden. Bei der Fällung des Cu aus einer Lsg. von 3 g sogenanntem Purple-ore aus der Kupferextraktion (mit 0,16% Cu und 61% Fe) muß das Volumen etwa 200 ccm betragen, wenn als Lowaches Al-Blech ein Streifen von etwa 145 mm Länge, 25 mm Breite und 1 mm Dicke in der Form eines gleichseitigen Dreiecks verwendet wird. — Die Zeit der Ausfällung

variiert mit der Eisenmenge zwischen 8 und 30 Min. bei lebhaftem Kochen, das fortgesetzt wird, bis das Cu-freie Al-Blech wieder eine blanke, weiße Oberfläche hat. Das Cu besteht aus schweren, kompakten Flocken, die schnell zu Boden sinken. Man bringt den Becher so schnell als möglich vom Kochgestell fort, spült sogleich mit reichlicher Menge von verd. H_2S -Wasser das anhängende Cu von den Wänden nieder, spült das Al-Blech ab, fügt noch H_2S -haltiges W. zu, wobei die Lsg. völlig klar bleiben muß (vgl. unten) und dekantiert bis zum letzten cem ab. Enthält die Lsg. mehr als 1% Eisen, so muß man ein zweites Mal mit 100—150 cem H_2S -haltigem W. auswaschen.

Nach Low wird das Cu in HNO_3 gelöst. Nach Erfahrungen des Vf. ist jedoch die Einführung von HNO_3 in Lsgg., die zur jodometrischen Kupferbest. dienen, zu vermeiden, da sich entweder bei der Lsg. oder beim Eintragen des NH_3 in die salpetrösaurige Lösung hartnäckig zurückbleibende Reduktionsprodukte (wahrscheinlich salpetrige Säure) bilden, welche auf HJ sauerstoffübertragend wirken, weshalb die Stärke oft nachbläut. Geeigneter ist folgende neue Auflösungsweise: Man löst das Cu in einer abgemessenen Mischung von $KClO_3$ -Lsg. mit HCl und H_2SO_4 . Die $KClO_3$ -Lsg. enthält 35 g pro l, und die Säuremischung 100 cem H_2SO_4 (D. 1,40) und 900 cem HCl (D. 1,10) pro l. Für die Lsg. von 1 g Fällkupfer genügen 20 cem jeder Lsg. Man schwenkt nach der Auflösung in der Wärme um, dampft ein, bis das gesamte Cl und der Überschuß an HCl verflüchtigt ist, löst in einer mit der Menge des Cu wechselnden Menge W. (bei 0,01 g Cu u. weniger 20—30 cem, bei 0,4—0,5 g 100—200 cem W.) und titriert. Sind As und Sb anwesend, so wird die Lsg. durch 5 cem einer Na-Acetatlg., welche 250 g Salz im l enthält, essigsauer gemacht.

Man titriert mit einer $Na_2S_2O_3$ -Lsg., die 39,30 g kristallisiertes Salz im l oder $\frac{1}{10}$ davon bei kleinen Cu-Mengen enthält (entsprechend 0,01, bzw. 0,001 g Cu auf 1 cem). Man versetzt die Kupferlsg., die schwefel-, (salz-) oder essigsauer ist, mit einer genügenden Menge einer Lsg. von KJ, die 500 g jodatfreies KJ im l enthält; für 1 g Cu sind etwa 16 cem, für kleinere Mengen bis herab zu 5 cem nötig. Den Titer stellt man pro Woche mittels einer Kupfernormallsg. fest, die in folgender Weise hergestellt wird: Man wägt vom besten Telegraphendraht (mit etwa 99,90% elektrolitisch zu bestimmendem Cu) 10 g Cu (z. B. 10,01 g) ab, löst in 25—30 cem W., 12 cem konz. H_2SO_4 und 25 cem konz. HNO_3 , dampft bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen ein, läßt erkalten, löst in möglichst wenig W., fügt 25 cem konz. HCl zu, raucht nochmals ab, löst den Rückstand in wenig W. u. verd. die Lsg. genau auf 1 l (1 cem = 0,0100 g).

Erscheint die Lsg. beim Eingießen des H_2S -Wassers nach dem Fällen des Cu nicht völlig klar, so gießt man die zuerst dekantierte Lsg. durch ein schnell filtrierendes Filter, wäscht den Filterinhalt mit verd. H_2S -Wasser bis zum vollkommene Freisein von Eisen, durchstößt das Filter, spült mit möglichst wenig warmem W. den Filtrerrückstand in ein Becherglas, übergießt das Filter mit 10 cem erwärmter Kaliumchloratsäuremischung, wäscht mit wenig h. W. nach, dampft auf etwa 4 cem ein, fügt 20 cem W. u. 5 cem Na-Acetatlg. hinzu u. titriert den Rest. Der Vf. gibt Beleganalysen von Kiesabbränden, Purple-ore und Feuerbüchsenblech. (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 539—45. 15/7. Helsingborg.) BLOCH.

Johannes Scheiber, *Über die Verwendung des Kupferacetylürs in der Analyse.* Der Vf. gibt eine kritische historische Schilderung der Anwendung des Acetylens als quantitatives Fällungsmittel, besonders auch der Anwendung des Kupferacetylürs zur Fällung und Best. des Acetylens, bezw. Kupfers. Tatsache ist die glatte *Fällbarkeit des Kupfers als Acetylür* (vgl. ERDMANN u. ERDMANN, MAKOWKA, Ztschr. f. anal. Ch. 46. 125. 128; C. 1907. I. 1073. 1074). Sie dürfte besonders da

vorteilhaft verwertbar sein, wo es sich um die Best. des Cu neben anderen, weniger wichtigen Metallen handelt, wie in Kupfererzen, Hüttenprodd. u. Legierungen.

Wie die bereits vorgeschlagene Überführung in Kupferoxyd zur Wägung, gelingt, wie der Vf. in Gemeinschaft mit B. Flebbe fand, die Überführung des Kupferacetylärs ohne besondere Mühe und quantitativ in andere Wägungsformen, in das Rhodanür, $(\text{CuCNS})_2$, das Sulfür, Cu_2S u. das Carbür, Cu_2C_2 . Das feuchte Acetyläür geht quantitativ in das wasserfreie Carbür, Cu_2C_2 über, was von Bedeutung ist für die Aufklärung der Konstitution des Acetylenkupfers (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3816; C. 1908. II. 1992).

I. Überführung von Kupferacetyläür in Kupferrhodanür. Man oxydiert das gut ausgewaschene Acetyläür mit dem Filter in saurer Lsg. mit KMnO_4 , erwärmt dabei einige Zeit auf dem Wasserbad, reduziert den Braunstein mit SO_2 , filtriert, neutralisiert die schwach blaue Lsg. mit NH_3 , säuert mit HCl wieder schwach an u. fällt mit Rhodanammium wie üblich als Rhodanür. — Das Verf. ist besonders brauchbar bei der Analyse trockener und explosiver Acetyläürpräparate. — II. Überführung von Kupferacetyläür in Kupfersulfür. Man bringt das Acetyläür auf einen durch gelindes Glühen getrockneten Goochtiiegel, wäscht es gut mit sd. W. aus, stellt die Saugpumpe ab, füllt den Tiegel mit k., höchstens 3%ig, fast farbloser Schwefelammoniumlsg. (oder mit etwa 10%ig. sd. Na_2S -Lsg.), saugt nach einigen Augenblicken ab, wiederholt die Operation noch einige Male, wäscht sorgfältig aus, behandelt mit A., dann mit Ä. , bedeckt mit gepulvertem, reinem Schwefel, erhitzt den Tiegel innerhalb eines größeren Tiegels im H-Strom vorsichtig und bestimmt als Sulfür. Das gewöhnliche unverd. Einfach-Schwefelammonium des Handels wirkt auf das gebildete Sulfür lösend; mit dem 3%ig. erhält man sehr genaue Resultate. — III. Überführung des feuchten Kupferacetyläürs in Carbür. Man verteilt das Acetyläür nach einigem Waschen mit W. mittels eines breit gedrückten Glasstabes auf dem Asbestpolster des Goochtiiegels gleichmäßig, preßt es fest zusammen, wäscht mit W. weiter, trocknet dann mit A. u. Ä. , gibt auf den Boden des Luftbades eine etwa 1 cm dicke Schicht von porösem CaCl_2 , darauf ein Filter, eine Filterplatte, auf diese den Tiegel und trocknet den CO_2 -Strom außer mit H_2SO_4 noch mit CaCl_2 (bisweilen auch mit P_2O_5). Ist das Luftbad vor dem Einsetzen des Tiegels angeheizt, so ist das Trocknen nach 2–2½ Stunden vollendet. Man läßt im CO_2 -Strom erkalten und wägt als Cu_2C_2 . Dessen Explosivität kommt unter diesen Bedingungen kaum in Betracht. (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 529 bis 538. 15/7. Lab. f. angew. Chem. v. E. BECKMANN in Leipzig.) BLOCH.

G. B. Neave, *Die Sabatier-Senderenssche Probe zur Unterscheidung zwischen primären, sekundären und tertiären Alkoholen.* Nach SABATIER u. SENDERENS (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 263; C. 1905. I. 1002) zerfallen beim Überleiten der Dämpfe über fein verteiltes und auf 300° erhitztes Kupfer primäre Alkohole in H und Aldehyd, sekundäre in H und Ketone und tertiäre in W. und ungesättigte KW-stoffe. Der vom Vf. hierzu benutzte App. besteht aus einem 28 Zoll langen und ½ Zoll weiten Bohre von schwer schmelzbarem Glase, welches eine 24 Zoll lange Schicht von feinverteilter (durch Reduktion von pulverförmigem CuO im H-Strome bei 300° erhaltene) Kupfer enthält. An dem einen Ende der Röhre ist zur Einführung des A. ein gebogenes Capillarröhrchen angebracht, welches 4 bis 5 Zoll vor dem Kupfer endigt, an der Capillare ist mittels Kork ein 3 Zoll langes u. ½ Zoll weites Rohr angefügt; an dem anderen Ende sitzt eine Vorlage, welche mit Eis und Salz gekühlt werden kann. Die Röhre befindet sich in einem länglichen Luftbade, welches durch 3 Ramsaybrenner erhitzt, und dessen Temp. durch 2 Thermometer kontrolliert wird. Wenn die Temp. 300° erreicht hat, läßt man 2–3 ccm des zu untersuchenden A. durch die Capillare einfließen und prüft dann

das Destillat in der Vorlage. Wird durch SO_2 entfärbte Magenta rot gefärbt, so zeigt dies Aldehyd an und beweist die Ggw. eines primären A. Trat keine Rotfärbung ein, so fügt man zu einer weiteren Probe eine Lsg. von 1 g Semicarbazid-HCl und 1 g Kaliumacetat in 6 ccm W.; ein sofort oder bald entstehender Nd. beweist die Anwesenheit eines Ketons. Ungesättigte Verbb. können durch Entfärbung von Brom nachgewiesen werden.

Vf. prüfte in dieser Weise eine große Zahl (30) von A. und fand die Rk. überall bestätigt. (The Analyst 34. 346—48. Aug. [9/6.*] Glasgow. Dep. of Chem. Techn. College.) DITTRICH.

Anton Vorisek, *Nachweis von Methylalkohol in Äthylalkohol*. Es werden 0,5 bis 1 ccm der Probe in einem Reagensglase mit 1 ccm CrO_3 -Lsg. (0,8% ig, frei von H_2SO_4) versetzt und das Gemisch mit 4—5 ccm W. verd. Nach Zusatz einiger Stücken Bimsstein werden schnell 3—4 ccm der Fl. in ein anderes Reagensglas abdestilliert, wobei ein langes, 2-fach gebogenes Glasrohr als Kühler dient; dieser wird mit 2 ccm W. nachgespült und dann das Destillat nach HEENER in etwas abgeänderter Form auf Formaldehyd geprüft. Zu dem Zwecke wird das Destillat mit 1 Tropfen Fe_2Cl_6 -Lsg. (0,4% ig), und 2 Tropfen Albuminlsg. (1 Eiereiweiß gelöst in 50 ccm W., filtriert und mit Chlf. konserviert; Milch ist auch verwendbar) gemischt und 4—5 ccm konz. H_2SO_4 (frei von Salpeter- und salpetriger Säure) vorsichtig, ohne daß Erwärmung eintritt, untergeschichtet. Eine scharf ausgeprägte violette Zone erscheint sofort an der Berührungsstelle der Schichten, wenn mehr als 5% Methylalkohol zugegen waren. Bei kleineren Mengen Methylalkohols (1—5%) erscheint die Färbung innerhalb 1 Min., bei Mengen unter 1% in mehreren Min. Unter den angegebenen Bedingungen gelang es, 0,001 g Methylalkohol in 1 ccm Äthylalkohol nachzuweisen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 823—25. 16/8. [21/5.*.] RÜHLE.

J. Fische, *Über die Erkennung von Stärkesirup und Stärkezucker in Honig und in Fruchtsäften*. (Ztschr. f. Unters. Nahrge.- u. Genußmittel 18. 30—33. 15/7. [21/5.*] — C. 1909. II. 868.) RÜHLE.

Alfredo Pagniello, *Die Methoden zur vollständigen Analyse von Getreide, Mehl und Brot*. Zusammenstellung der für die Unters. von Getreide, Mehl, Brot, Nudeln üblichen Untersuchungsmethoden. (Sep. 1—68. 13/8. Venedig.) BRAHM.

B. J. Slowzow, *Der Nachweis von Blut nach Deleard-Benoit*. Die DELEARD-BENOITSche Rk. erleichtert und verschärft den Nachweis von Spuren Blut in Mageninhalt, Harn und Faeces bedeutend. Zur Rk. bedarf es folgender Lsg.: 100 ccm 20% ig. Ätzkali werden 2 g Phenolphthalein und 10 g Zinkstaub zugesetzt, die Fl. wird allmählich so weit erwärmt, bis sie farblos, bezw. kaum gelblich wird. Die Lsg. muß vor Luft geschützt aufbewahrt werden, was man durch Übersichten mit 20—30 g fl. Paraffin erreichen kann. Die Rk. stellt man auf folgende Weise an: 2 ccm der zu untersuchenden Fl. und 1 ccm des Reagens (vom Boden der Aufbewahrungsflasche entnommen) werden 1—2 Tropfen 10% ig. H_2O_2 zugesetzt. Bei Ggw. der geringsten Spur Blut nimmt die Fl. eine deutliche Rotfärbung an. — Des weiteren hat Vf. Unterss. über die Empfindlichkeit der Rk. angestellt, sie ist den anderen Nachweismethoden überlegen, doch kann diese übergroße Empfindlichkeit ihre Anwendbarkeit bisweilen ausschließen. (Russki Wratsch 1909. 641; Pharmaz. Ztg. 54. 632. 14/8.) HEIDUSCHKA.

Herbert S. Shrewsbury, *Eine rasche Unterscheidungsprobe zur Auffindung von Paraffinwachs in Fett*. Zum Nachweis der neuerdings zur Fälschung von Fett ver-

wendeten geringen Mengen Paraffinwachs verfährt Vf. folgendermaßen: 5 g geschmolzenes Fett werden in einem 200 ccm-Kölbchen mit 20 ccm Glycerin-Soda (100 ccm ca. 10-n. NaOH und 500 ccm Glycerin) verseift. Die h. Fl. wird tropfenweise in 50 ccm technischen Methylalkohol gegeben. Bleibt die Lsg. beim Abkühlen klar, so ist kein Paraffinwachs vorhanden, schon 2% Wachs machen die Fl. wolkig; nach einiger Zeit wird die Lsg. gallertartig, während natürliches Fett eine nur wenig opalescente Gallerte gibt. (The Analyst **34**. 348. Aug.) DITTRICH.

B. Marcille, *Die tunesischen Olivenöle und die Spezialreaktionen* (vgl. HÖTON, S. 756). Gewisse tunesische Olivenöle enthalten, zuweilen in bemerkenswerter Menge, Stoffe, die geeignet sind, Furfurolsalzsäure zu färben. Die hiermit erhaltene Rk. unterscheidet sich aber erheblich von derjenigen, die mit Ölen, welche geringe Mengen Sesamöl enthalten, entsteht. Des weiteren geben aber diese tunesischen Öle niemals die charakteristische Sesamölreaktion mit dem Reagens von BELLIER (Grünfärbung der Säureschicht). Die färbenden Bestandteile dieser Olivenöle werden nicht nur durch Darst. der Fettsäuren entfernt, sondern einfacher durch Waschen der Öle mit w., mit NaHCO₃ versetzten W.; außerdem scheinen sie auch mit der Zeit und mit zunehmender Ranzigkeit der Öle zu verschwinden. Die Öle aus der Gegend von Souss und Sfax liefern die Rk. wenig häufig und auch dann nur ausnahmsweise stärker als einem Gehalte an 1–2 Tausendstel normalen Sesamöles entsprechen würde; die nordtunesischen Öle geben sie dagegen häufiger und mitunter in einer Stärke, die einem Gehalte von über 1% Sesamöl entsprechen würde. (Ann. des Falsifications **2**. 224–30. Mai. Lab. de la Direction de l'Agriculture de Tunisie.) RÜHLE.

Gottfried Jakob, *Ein Universaldiagramm für Berechnung der Bieranalyse*. Beschreibung eines Diagramms, das in graphischer Weise über die Bieranalyse Aufschluß gibt, und zwar über scheinbaren und wirklichen Extraktgehalt, Alkoholgehalt, scheinbaren u. wirklichen Vergärungsgrad und ursprüngliche Konzentration der Anstellwürze. Die Anwendung ist aus dem Original zu ersehen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **32**. 421–22. 21/8.) BRAHM.

C. Harries und **H. Rimpel**, *Zur Bestimmung des Kautschuks im Rohkautschuk als Tetrabromid*. Vf. haben unter Verwendung dreier verschiedener Rohkautschuksorten und von nach HARRIES gereinigtem Parakautschuk (dreimal aus Bzl. ausgefällt und jedesmal 24 Stdn. lang im Soxhlet mit Aceton extrahiert) vergleichende Unterss. der Nitrosit- u. der Tetrabromidmethode ausgeführt. Bei Bestimmung des Kautschukgehaltes nach der BUDDESchen Tetrabromidmethode wurden wesentlich niedrigere Werte gefunden, als nach der bekanntlich etwas zu hohe Werte gebenden Nitrositmethode. Verss., die ausgeführt wurden, um die Ursache der zu niedrigen Werte der Tetrabromidmethode zu ermitteln, führten zu dem Ergebnis, daß wahrscheinlich ein in der Bromierungsflüssigkeit lösliches Bromid gebildet wird. (Gummi-Ztg. **23**. 1370–71. 23/7.) ALEXANDER.

Gerhard Hübener, *Zur Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid*. Vf. bespricht die Unterss. von HARRIES u. RIMPEL (vgl. das vorsteh. Ref.) und vertritt die Anschauung, daß nicht die nach der Nitrositmethode, sondern die nach der Tetrabromidmethode gefundenen Werte die richtigen sind. Der Umstand, daß die Nitrositmethode zu hohe Werte ergeben hat, ist nach Ansicht des Vfs. darauf zurückzuführen, daß auch die sorgfältig gereinigten Proben von Parakautschuk nitrosierbare Verunreinigungen enthalten haben. Zur Stütze seiner Anschauung verweist Vf. auf den von SPENCE geführten Nachweis der Anwesenheit von Eiweiß im Parakautschuk. (Gummi-Ztg. **23**. 1598–99. 10/9.) ALEXANDER.

Ernst Stern, *Über eine neue Methode zur Untersuchung der Heißvulkanisation des Kautschuks*. Die frühere Mitteilung von HINRICHSSEN u. STERN (S. 940) wird durch die Angabe einiger Versuchsdaten ergänzt. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 660 bis 661. 1/9.) ALEXANDER.

Fritz Frank und Ed. Marckwald, *Beiträge zur Analyse von Kautschukwaren*. Vff. haben das von HINRICHSSEN u. MANASSE (S. 939) angegebene Verf. zur *Best. der Füllstoffe* nachgeprüft und zeigen, daß es jedenfalls bei den zur Nachprüfung angewandten Materialien nicht, oder doch nur dann anwendbar ist, wenn es in einer das Verf. stark komplizierenden Weise modifiziert wird. Der Hauptfehler des HINRICHSSEN-MANASSESchen Verf. besteht darin, daß auf die Möglichkeit der Zers. von Mineralstoffen, sowie auf die Möglichkeit der Anwesenheit noch unzersetzter Kautschuksubstanz keine Rücksicht genommen wird. Bei Verwendung der Petroleumfraktion 230–260° als Lösungsmittel und von Benzol als Verdünnungsmittel konnten überhaupt keine oder erst nach längerem Absetzen (3–15 Tage) filtrierbare Lsgg. erhalten werden. Die Rückstände enthielten immer unzers. Kautschuksubstanz. Besser waren die Ergebnisse mit Paraffinöl (D. 0,86) als Lösungsmittel und Benzin als Verdünnungsmittel, doch zeigte sich, daß bei den hohen Kochtemp. z. B. aus der kohlen sauren Magnesia des Handels schon gebundenes W. und auch etwas CO₂ abgespalten und Goldschwefel in Antimontrisulfid übergeführt wird. Immerhin kann, wenn auf die erörterten Fehlerquellen Rücksicht genommen wird, das nach den Angaben der Vff. modifizierte HINRICHSSEN-MANASSESche Verf. dann angewendet werden, wenn der bei der Xylolaufschlußmethode der Vff. notwendige Autoklav nicht vorhanden ist. (Gummi-Ztg. 23. 1522–24. 27/8.) ALEXANDER.

H. Kast, *Über die Prüfung von Sprengstoffen auf Schlagempfindlichkeit nach der Fallhammermethode*. Genaue Angabe der Bedingungen, die zur Erzielung vergleichbarer Resultate einzuhalten sind. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 4. 263–65. 15/7. Vortrag auf dem 7. internat. Kongr. f. angew. Chemie. London. [28/5.*].) HÖHN.

Technische Chemie.

Pradel, *Neuere Angaben für die Behandlung galvanischer Bäder und Niederschläge*. Zusammenstellung neuerer Apparate und Vorschriften für die technische Galvanisierung. (Elektrochem. Ztschr. 16. 87–88. Juni. 118–20. Juli. 153–55. August.) LÖB.

B. Schenck, *Chemische Gleichgewichte bei metallurgischen Reaktionen*. Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. über die Gleichgewichte bei den Oxydations- und Reduktionsprozessen, durch welche in der Hüttenpraxis sulfidische und oxydische Erze in Metalle übergeführt werden (Vorgänge beim Rösten und im Hochofen). (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 584–90. 15/8.; Metallurgie 6. 505–11. 22/8. [24/5.*] Aachen. 16. Hauptvers. d. Deutsch. BUNSEN-Gesellsch. f. angew. physik. Chemie.) GROSCHUFF.

Grenet, *Die Umwandlungen des Eisens und Stahls*. Vf. bekämpft die Auffassung, daß ein Unterschied zwischen der Umwandlung des reinen Fe und der Leg. des Fe im Carbid bestehe, und legt dar, daß im Stahl nur 3 Bestandteile enthalten sind, nämlich Ferrit, Cementit und feste Leg. Die Erscheinungen des Härtens und Ausglühens der Stahle dürften von folgendem Gesetze abhängig sein. Die Härte eines Stahles ist um so geringer, je höher die von diesem Stahl seit der

letzten Umwandlung erreichte Maximaltemp. war, und je länger dieselbe angehalten hatte. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 758—64. 20/7.) DÜSTERBEHN.

W. Fielding, *Über die Bildung von Siliciumsulfid bei der Entschwefelung des Eisens*. Der Vf. untersuchte, unter welchen Bedingungen Ferrosilicium mit Ferrosulfid unter Bildung von Siliciumsulfid reagiert, da bei der Stahldarst. im elektrischen Ofen ein Zusatz von Ferrosilicium die Entschwefelung erleichtert (vgl. MAX HAFF, *Electrochem. and Metall-Ind.* 1908. 96; OSANN, *Stahl u. Eisen* 28. 1017; C. 1908. II. 916). Er erhitzte innige Mischungen beider Komponenten in einem Vakuum und fand folgendes: Mit dem Eisensulfid des Handels schmolz die M. bei etwa 930° und eine heftige Rk. setzte ein unter Ansteigen der Temp. Mit reinem oxydfreiem Eisensulfid trat keine Rk. ein bis etwa 1300°, die Rk. mit unreinem ist wahrscheinlich auf die Reduktion des im Sulfid enthaltenen Oxyds durch das Ferrosilicium zurückzuführen. Stets begann bei etwa 1500° sich ein gelbes Sublimat an den Wänden des Rohres abzusetzen (unter gewöhnlichem Luftdruck erst bei 1700°). Es bestand zu etwa 50% aus SiS_2 (bestimmt durch Zers. mittels W. im SCHROTTEschen App. und Wägung des entwickelten H_2S), der Rest waren verflüchtigtes FeS , SiO_2 und wenig fein verteiltes Fe_2O_3 . FeS wurde mittels verd. H_2SO_4 bestimmt. — Die Verss. konnten die Identität von SiS_2 im Prod. nicht feststellen. Bei der Dest. des Prod. im Vakuum ging bis zu 1100° nichts über, bei höherer Temp. verflüchtigt sich auch FeS . Da nach HEMPEL u. v. HAASY SiS_2 unter 60 mm bei Rotglut dest., so dürfte auch ein viel leichter flüchtiges Sulfid des Siliciums nicht entstanden sein. (Chem. News 100. 14—15. 9/7.) BLOCH.

A. A. Knudson, *Die Ätzung von Metallen unter dem Erdboden durch Elektrolyse*. Kurze, durch Abbildungen erläuterte Zusammenfassung unserer Kenntnisse über die von elektrischen Bahnanlagen ausgeübte elektrolytische Wrkg. auf Metalle unterhalb der Oberfläche des Erdbodens. (Journ. Franklin Inst. 168. 132—52. August.) HENLE.

F. Schubert und **L. Radlberger**, *Indanthren und Ultramarin*. Die Vff. untersuchten Haltbarkeit, Ausgiebigkeit, Absetzungsdauer und Lichtechtheit von *Indanthren* und *Ultramarin* in Hinsicht auf die Verwendung dieser Prodd. als *Zuckerbläuungsmittel*, bei Ultramarin speziell noch die Abspaltung von H_2S . Die Haltbarkeit ist bei obiger Verwendung für beide Farbstoffe gleich gut (für Ultramarin auch bei Anwendung von Blankit), ebenso die Ausgiebigkeit. Sowohl Indanthren, wie Ultramarin zeigen noch bei einer Verdünnung von 1 g in 6667 000 cem W. eine deutlich sichtbare Färbung. Die Suspension des Indanthrens ist derartig weitgehend, daß sie kolloidal genannt werden kann. Ultramarin setzt sich schon am 1. Tag in ziemlicher Menge ab, von Indanthren waren am 5. Tag erst Spuren niedergeschlagen. Zur vollständigen Absetzung brauchte Ultramarin 3 Tage, Indanthren ca. 3 Monate. Bei der Prüfung auf Lichtechtheit (3-monatliche Belichtung von Aufstrichen im Sommer) wurde bei keinem der beiden Farbstoffe eine Verschiedenheit in der Nuance zwischen belichtetem und unbelichtetem Farbfeld konstatiert. — Die Entw. von H_2S aus Ultramarin durch SS. ist bei den in Betracht kommenden Mengen völlig unschädlich; auch bei einem Gehalt von 6 g Ultramarin in 200 kg Zucker enthält 1 kg Zucker nur 3 mg Ultramarin, entsprechend 0,00000234 bis 0,00000012 mg H_2S . Bereits 0,25% Äpfelsäure zers. Ultramarin nach kurzem Kochen unter Entbindung des sämtlichen chemisch gebundenen H_2S . — Da die beiden Farbstoffe weder in chemischer, noch in physiologischer Hinsicht zu einem Einwand berechtigen, kann es sich lediglich um den eigentlichen Farbeffekt handeln, und es ist Sache des Praktikers, sich für die entsprechende Nuance eines der

Farbstoffe zu entscheiden. (Osterr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 38. 173—77.)
HÖHN.

E. Ziebolz und H. Gutherz, *Blaufarbstoffe in der Zuckerfabrikation*. Die Vff. haben bei der Verwendung von *Indanthren* als *Zuckerbläuungsmittel* bessere Erfahrungen gemacht als mit *Ultramarin*. Bei Verwendung von *Blankit* sind 40% *Indanthren* weniger nötig, während das erforderliche *Ultramarinquantum* mit oder ohne *Blankit* dasselbe ist. — Für die Bläuung der Deckflüssigkeiten bei gelbstichigen *Raffinadeprod.* haben die Vff. das früher angewandte *Indigocarmin* mit Vorteil durch *Indigotin* ersetzt. (Osterr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 38. 178—81. Zuckerfabrik Ungereigen.)
HÖHN.

C. Wehmer, *Die Pilzverzuckerung im Gärungsgewebe*. In übersichtlicher Weise gibt Vff. eine Zusammenstellung der *Anwendungsformen der praktischen Pilzverzuckerung*, des *Amyloverfahrens*, des *Takamineverfahrens*, der *Takadiastase*, *Soya*, *Sakébrauerei*, der *Koji*, der *chinesischen Hefe*, der *Reiswein-* und *Reisarrakdarstellung*. Die *Pilzverzuckerung* setzt an Stelle des Malzes gewisse Pilze, die eine Reihe von Substanzen aus der Gruppe der *Diastasen* oder *Amylasen* enthalten. Unter *Pilzmalz*, *Koji*, versteht man von solchen Pilzen durchsetzte, zu *Verzuckerungszwecken* benutzte *Materialien* (*Reiskörner*, *Weizenkleie*). *Zwecks* *Vergärung* wird die *Koji* mit *W.* verrührt. Die entstandene *Hefenmaische* (*Moto* der *Japaner*) entwickelt spontan nicht nur *Alkoholhefe*, sondern auch *Milchsäurebakterien*. Die *Vergärung* geht bis auf 15% *A.* bei 4-wöchentlicher Dauer. Auch über die *Morphologie* der benutzten *Pilze* finden sich genaue Angaben, ebenso eine ausführliche *Literaturzusammenstellung*. (Ztg. f. Spiritus- u. Stärke-Ind. 1909. Sep. 1—10. Hannover.)
BRAHM.

Adolf Cluß, Eugen Cluß und Josef Schmidt, *Praktische Erfahrungen bei der Verarbeitung mehr oder minder stickstoffreicher Gersten*. Abschnitt II. *Der Einfluß verschiedener Weich- und Keimverfahren*. Im Anschluß an frühere Unterss. (Wchschr. f. Brauerei 26. 81—86; C. 1909. I. 1276) teilen Vff. ihre Verss. über den Einfluß einer verschiedenen *Weichmethode* auf das fertige *Malz*, über die Unterschiede in *Qualität* und *Ausbeute* an fertigem *Malz*, bedingt durch Anwendung von *Tennenmälzerei* und *pneumatische Trommelmälzerei*, mit. Vff. folgern aus den Unterss., daß die *Luftwasserweiche* im allgemeinen vor der *Vollweiche* den Vorzug verdient. Wird ohne *Lüftung* gearbeitet, so ist in *Kombination* mit diesem *Weichverf.* der *Tennenarbeit* der Vorzug zu geben vor der *Trommelvermälzung*. Nach *Luftwasserweiche* dürfte in *Rücksicht* auf den *Gesamteffekt*, nicht auf die *Qualität* der *Malze* die *Trommelarbeit* mit mindestens ebenso gutem *Erfolge* wie die *Tennenmälzung* zur *Anwendung* kommen. Nach *Ansicht* der Vff. ist es nicht zulässig, aus der *Höhe* des *Proteingehalts* einen *Schluß* auf die *leichtere* oder *schwierigere* *Verarbeitung* desselben zu ziehen. Man ist nicht berechtigt, anzunehmen, daß *Gersten* mit gleichem oder annähernd gleichem *N-Gehalt* auf alle Fälle dieselben *Resultate* in der *Brauerei* liefern. Über die *Gerstenbonitierung* finden sich noch wertvolle Angaben. (Wchschr. f. Brauerei 26. 400—4. 14/8. 413—18. 21/8. 425—26. 28/8. Wien-Heilbronn.)
BRAHM.

W. Herbig, *Fette und Öle*. Jahresbericht für das Jahr 1908. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 16. 43—51. März. 79—83. April. 100—4. Mai. 129—32. Juni. 162—65. Juli. 182—86. Aug. u. 218—223. Sept. Chemnitz.)
ROTH-Cöthen.

Wittels und Welwart, *Die Gewinnung des Schweinefettes in den Wiener Großschlachthäusern*. Vff. beschreiben die bisherige höchst primitive Arbeitsweise,

bei der kein weißes, sondern ein mehr oder weniger lichtgelb gefärbtes Prod. erhalten wird. Die von den Vff. durchgeführten Betriebsverbesserungen betrafen das Bleichen des Fettes im Sammelreservoir mit nachfolgender Spodiumbehandlung — dadurch wird einerseits der Überschuß des Bleichmittels quantitativ entfernt, andererseits werden der Bleiche widerstehende Farbstoffe absorbiert — u. schließliche Filtration durch eine Filterpresse. Der ausgepreßte Filterrückstand wird mit dem im Fettfänger befindlichen Fett vereinigt und an Seifenfabrikanten verkauft. (Seifensieder-Ztg. 36. 1053—54. 1/9. Wien. Chem. Lab. der Vff.) ROTH-Cöthen.

Kurt Eisenreich, *Beitrag zur Kenntnis des Montanwachses*. Ein gereinigtes, gelblichweißes, krystallinisches Montanwachs, wie es zur Kerzenfabrikation Verwendung findet, von den SCHLIEMANNschen Montanwachswerken, Hamburg, zeigte F. 77°, im Mittel VZ. 94,56, SZ. 93,02, Ätherzahl 1,54, Jodzahl (nach WIS) 12,00, Unverseifbares 29,07%, Acetylsäurezahl 93,01 und Acetylzahl 11,18. Die Best. des Unverseifbaren geschieht bequemer als nach SPITZ und HÖNIG nach folgendem Verf.: Die ebenso wie bei der Best. der VZ. erhaltene Seifenlag. wird mit etwa 30 g gründlich gereinigtem, trockenem Quarzsande unter Rühren auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Das erhaltene Prod. läßt sich im Soxhletapp. gut z. B. mit PAe., Kp. bis 60°, extrahieren. Das Montanwachs, das 72,66% freie Montansäure enthält, besteht im wesentlichen aus einem Gemisch von nur 2 Körpern in anscheinend wechselndem Mengenverhältnis je nach dem Ausgangsmaterial und der Arbeitsweise bei der Fabrikation. Für die *Montansäure*, F. 82,5°, fand Vf. die HELLSche Formel $C_{29}H_{55}O_2$ bestätigt. Das Unverseifbare, weiße, glänzende Blättchen (aus Lg. und Essigester), F. 63,5°, ist ein einheitlicher Körper der mittleren Zus. C 83,15, H 14,28%, was einer Formel $C_{43}H_{86}O$ entsprechen würde, die die ebullioskopische Molekulargewichtsbest. nach BECKMANN (gef. 580, ber. 606,9) bestätigte. Eine alkoh. Hydroxylgruppe ließ sich im Unverseifbaren nicht nachweisen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 16. 211—13. September. Dresden. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) ROTH-Cöthen.

E. Ristenpart, *Experimentelle Studien zur Beurteilung der Beizvorgänge*. Abgewogene Mengen Seide wurden in Chlorzinnbäder von bekanntem Zinngehalt eingebracht, herausgenommen, ausgerungen, ausgeschleudert, die Menge des der Seide noch anhaftenden Bades bestimmt und der Zinngehalt desselben verglichen mit dem des ursprünglichen Bades. Es ließ sich eine bedeutende Anreicherung der die Faser durchtränkenden Beize an Zinn feststellen, und zwar lehrte fraktioniertes Ausschleudern der mit der Faser aus dem Bade herausgehobenen Beize u. Unters. dieser Fraktionen, daß ein kontinuierlicher Abfall des Zinngehaltes von Faser zu Beizbad statthat, daß also eine rein physikalische Erscheinung und nicht etwa eine chemische Bindung zwischen Faser u. Metall vorliegt. Weitere, ähnlich angestellte Verss. ergaben, daß das zum Zinn der Bäder gehörige Chlor stets mitwandert, daß die Faser das Bestreben hat, aus basischen Chlorzinnbädern gleichwohl 4 Atome Cl auf 1 Atom Sn entsprechend der Formel $SnCl_4$ herauszuziehen, daß Fremdsalze je nach ihrer Menge sich indifferent verhalten oder aber das Sn zurückhalten oder endlich selbst mitwandern können, u. daß im Verhältnis zum Zinngehalt des Bades verdünntere Beizen günstiger arbeiten als konzentriertere. — Vergleichende Verss. mit abgekochter Seide, Chappe, roher Mailänder Organzin, Baumwolle, Paulyseide, Viscoseseide u. Wolle lehren, daß Seide, Chappe u. Organzin eine hohe, Baumwolle und künstliche Seide eine geringere, Wolle eine sehr geringe Aufnahmefähigkeit für Zinnbeize besitzt. — In ähnlicher Weise wie der primäre Beizvorgang wurden der sekundäre Waschprozeß, der Phosphatprozeß u. die wiederholte Beizung studiert. (Färber-Ztg. 20. 233—38. 1/8. 250—56. 15/8.) HENLE.

Maurice Prud'homme und A. Colin, *Über die Bildung des p-Nitranilinrots*. Die Intensität und Nuance des direkt auf dem mit β -Naphtholnatrium behandelten Gewebe erzeugten p-Nitranilinrots schwankt mit der Natur und Menge der in freiem Zustande im p-Nitrodiazobenzolbade enthaltenen Säure. Nach GOLDSCHMIDT, LICHTENSTEIN und anderen Autoren hängen diese Unterschiede von der Konzentration des Bades an H-Ionen ab. Nach Ansicht der Vf. genügt diese Hypothese zur Erklärung dieser Erscheinungen nicht; letztere können nur durch unvollständige Kupplung oder B. fremder Farbstoffe hervorgerufen werden. Die nach dieser Richtung hin unternommene Unters. hat folgendes ergeben. Ein mit Naphtholnatrium oder Naphthol vorbehandeltes Gewebe gibt mit p-Nitrodiazobenzol ein gutes Rot, wenn die Diazoverb. als neutrales Salz oder als Diazoniumhydrat zugegen ist. Die Ggw. einer stark ionisierten S., HCl z. B., bewirkt die B. komplexer Ione, verzögert die Kupplung beträchtlich und verursacht das Auftreten anderer Farbstoffe als Rot. Eine äquivalente Menge von Essigsäure kann, da sie nur schwach dissoziiert ist, nur eine beschränkte Menge von komplexen Ionen und daher nur eine minimale Menge von fremden Farbstoffen bilden. Ein Zusatz von Natriumacetat verhindert die B. von komplexen Ionen völlig; er wirkt ferner der Diffusion des Naphtholnatriums entgegen und vermindert die Löslichkeit des Naphthols in der Essigsäure. Das in Ggw. von überschüssigem Natriumacetat gebildete Rot muß daher die größte Intensität und die reinste Nuance besitzen. Die mehr oder weniger hervortretende Blaustichigkeit des Rot scheint in erster Linie von der Dicke der auf der Faser abgelagerten Farbstoffschicht abzuhängen. Für eine gegebene Konzentration des Naphthol- und Diazobades existiert ein Optimum der Färbedauer. Diesseits dieses Punktes ist das Rot weniger intensiv, während bei zu langem Verweilen des Gewebes im Bade die überschüssige Diazoverb. mit dem bereits gebildeten Farbstoff zu reagieren und ihn zu verschlechtern scheint. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 779—85. 20/7.) DÜSTERBEHN.

D. Spence, *Über einige einleitende Versuche zur Klärung der Ursache des Leimigwerdens von Rohkautschuk*. Unter „Leimigwerden“ versteht man eine von der Oberfläche ausgehende Veränderung, durch welche der Rohkautschuk in eine weiche, schmierige M. umgewandelt wird. Dieses Leimigwerden des Kautschuks ist auf Oxydationsvorgänge, auf bakterielle, enzymatische und andere Wirkungen zurückgeführt worden. BERTRAND (Le Caoutchouc et la Guttapercha 51. [1908.] 1941) hat nachgewiesen, daß bakterielle, insbesondere Fäulniswirkungen bei dem Leimigwerden keine Rolle spielen. Vf. berichtet nun über Verss., die zur Prüfung dieser Veränderungen mit dem Latex von *Funtumia elastica* ausgeführt wurden. Bei diesen Verss. wurde die frühere Beobachtung des Vfs. verwertet, daß die Ggw. verd. H_2SO_4 das Leimigwerden begünstigt. Die Ergebnisse bestätigen die von BERTRAND und anderen ausgesprochene Anschauung, daß das Leimigwerden nur die äußere Erscheinung darstellt, mit welcher sich Veränderungen in der physikalischen Aggregation der Kautschukkolloidpartikelchen oder im Grade der mol. Komplexität des Kautschukmoleküls bemerkbar machen. Weder der Harzgehalt, noch der Sauerstoffgehalt, noch das Bromadditionsvermögen des leimig gewordenen Kautschuks weisen gegenüber dem ursprünglichen, gesunden Kautschuk nennenswerte Veränderungen auf. Die für die Kautschukindustrie wichtigste Frage, in welchem Maße sich mit der durch das Leimigwerden erkennbar gewordenen Veränderung des physikalischen oder chemischen Aggregatzustandes das Schwefeladditionsvermögen bei der Vulkanisation ändert, bedarf noch der Klärung. Ferner ist noch zu untersuchen, wodurch das Leimigwerden bei bereits vulkanisiertem Kautschuk bewirkt oder befördert wird. Die Beobachtungen am Rohkautschuk können nach Ansicht des Vfs. auf vulkanisierenden oder vulkanisierten Kautschuk

nicht übertragen werden. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 4. 70—76. Univ. Liverpool.)

ALEXANDER.

Kai Bing, *Über freiwillige Veränderungen von vulkanisiertem Kautschuk*. Mit Bezug auf die Mitteilung von SPENCE (vgl. das vorsteh. Ref.) berichtet Vf. über Verss., die ausgeführt wurden, um die Ursachen des Hart- und Brüchigwerdens von vulkanisierten Kautschukprodukten zu ermitteln. Diese Verss., die teils mit vulkanisierten Abfällen, teils mit reinem vulkanisiertem Parakautschuk ausgeführt wurden, haben gezeigt, daß dem Hart- und Brüchigwerden immer Erscheinungen vorausgehen, die dem Leimigwerden des Rohkautschuks vollkommen zu entsprechen scheinen. Das Leimigwerden des vulkanisierten Kautschuks ist immer mit der B. von Schwefelsäure verknüpft. Es konnte nachgewiesen werden, daß die Menge der gebildeten Schwefelsäure dem Grade des Leimigwerdens entspricht und daß die fraglichen Veränderungen und die B. von Schwefelsäure durch die Ggw. von Kupfersalzen stark beschleunigt werden. Auch bei Hartkautschukplatten konnte an den der Luft und dem Licht ausgesetzt gewesenen Oberflächen die B. von H_2SO_4 nachgewiesen werden, ohne daß sich weitere Veränderungen feststellen ließen. Wenn die Verss. auch keine bindenden Schlüsse über die Ursachen des Leimigwerdens von vulkanisiertem Kautschuk zulassen, so zeigen sie doch unzweideutig, daß Oxydationsvorgänge beim Leimigwerden des vulkanisierten Kautschuks, wenigstens sekundär, eine Rolle spielen müssen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 4. 232—35. Mai. Lab. der Firma MAX FRÄNKEL und RUNGE, Spandau.)

ALEXANDER.

M. Vèzes, *Die Harzindustrie in den „Landes“ und ihre Produkte*. Vf. bespricht die Gewinnung des Terpentins aus der *Pinus maritima* und die Darst. des *Terpentinöles* und *Kolophoniums* in den Harzfabriken der „Landes“ und berichtet dann in großen Zügen über die Tätigkeit des von ihm vor einigen Jahren an der Faculté des Sciences von Bordeaux eingerichteten Laboratoriums, welches die sich aus der Praxis dieser Industrie ergebenden Fragen bearbeitet. (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND Fils [2] 9. 3—29. April. Grasse.)

DÜSTERBEHN.

C. Piest, *Über die Nitration der Baumwolle*. Die Unters. umfaßt den Einfluß der Vorbereitung der Nitrierbaumwolle auf Zus. und Eigenschaften der Nitrierungsprodd. — Zur Nitrierung selbst genügt bei den üblichen Säuregemischen $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde. Nitrierzeit vollständig, nachdem die Faser von der S. völlig durchtränkt ist. Die Aufsaugefähigkeit der im Handel vorkommenden Baumwollen ist jedoch nicht die gleiche; wirft man 1 kg Baumwolle auf Mischsäure, so schwankt die Zeitdauer, bis zu der die Probe völlig durchtränkt ist und untertaucht, in weiten Grenzen. Einzelne Baumwollen sind in 5 Stdn. noch nicht durchtränkt. Nach der Aufsaugefähigkeit richtet sich demnach auch die nötige Dauer der Einw. des Nitriergemisches.

Bleichversuche mit Chlorkalk ergaben, daß bei stärkerem und längerem Bleichen die Faser der Baumwolle angegriffen und kurzfasernig wird; die am stärksten gebleichte hat eine gelbliche Faser, ballt zusammen und hat einen caramelartigen Geruch. Der Gehalt an ätherlöslichen Bestandteilen wird etwas geringer, der Holzgummigehalt (in 5%ig. NaOH l. und mit HCl fällbare Substanzen) und die Kupferzahl steigen. Letztere wird bei stärkerem Bleichen bedeutend größer. Die Best. der Kupferzahl ist zur Best. des Bleichgrades zweckdienlich. Stark gebleichte Baumwolle sinkt in Mischsäure schneller unter als schwach gebleichte.

Aus stark gebleichter Baumwolle hergestellte Nitrocellulose hat bei gleicher Zus. der Mischsäure und gleicher Nitriertemp. etwas niedrigeren Stickstoffgehalt

und bedeutend höhere Löslichkeit in Ä.-A. als aus normal vorbereiteter Baumwolle hergestellte Nitrocellulose. Die Löslichkeit der Nitrocellulose in absol. A. nimmt zu, je stärker die Baumwolle gebleicht ist. Aus stark gebleichter Baumwolle gefertigte Nitrocellulose läßt sich schwerer chemisch beständig waschen als solche aus normal vorbereiteter Baumwolle, erfordert also eine größere Anzahl heißer Wäschen, um den Grenzzustand der chemischen Beständigkeit zu erreichen. Chemisch beständige Nitrocellulose hat eine größere Löslichkeit in Ä.-A. als solche, die nicht chemisch beständig gewaschen ist. — Durch das Mercerisieren der Baumwolle wird Tauchzeit in Mischsäure, Fett- und Holzgummigehalt geringer, die Kupferzahl nur wenig verändert. Aus mercerisierter Baumwolle hergestellte Nitrocellulose hat bei gleicher Nitrierzeit, Nitriertemp. und Zus. der Mischsäure unbedeutend geringeren Stickstoffgehalt und viel größere Löslichkeit in Ä.-A. als Nitrocellulose aus normal vorbereiteter Baumwolle. Die Löslichkeit in absol. A. ist bei beiden Nitrocellulosen ungefähr gleich. Um den Grenzzustand der chemischen Beständigkeit zu erreichen, ist bei der aus mercerisierter Baumwolle gewonnenen Nitrocellulose eine größere Anzahl heißer Wäschen nötig als bei gewöhnlicher Nitrocellulose. Auch bei Nitrocellulose aus mercerisierter Baumwolle nimmt die Löslichkeit in Ä.-A. mit der größeren chemischen Beständigkeit zu.

Längere Zeit im Kohlensäurestrom auf 150° erhitzte Baumwolle (vgl. BERL, Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1854; C. 1909. I. 1275) verändert ihre Farbe nur wenig, taucht aber in Mischsäure schwerer unter als vor dem Erhitzen. Der Gehalt an ätherlöslichen Bestandteilen (Fett), Asche, Holzgummi, sowie die Kupferzahl ändern sich dabei nur unbedeutend. Aus im Kohlensäurestrom erhitzter Baumwolle hergestellte Nitrocellulose hat etwa dieselbe Löslichkeit in Ä.-A. und absol. A. wie normale Nitrocellulose; der Stickstoffgehalt ist bei ersterer um ein Geringes höher. Zur Erreichung der chemischen Beständigkeit scheint bei Nitrocellulose aus im Kohlensäurestrom erhitzter Baumwolle eine größere Zahl heißer Wäschen erforderlich zu sein als bei solcher aus normal vorbereiteter Baumwolle. — Die Bestimmung des Bleichgrades wurde nach folgenden Methoden durchgeführt: 1. Best. der Kupferzahl nach SCHWALBE. 2. Halbstündiges Kochen mit $\frac{1}{3}$ -n. NaOH am Rückfluß und Rücktitration mit $\frac{1}{2}$ -n. HCl. 3. Best. des beim 10 Minuten langen Kochen von 1 g trockener Baumwolle mit 25 ccm einer Schwefelnatriumlsg. 1 : 4 verbleibenden Rückstandes (nach VIEWEG). 4. Best. des Holzgummis durch Behandeln mit 5%ig. NaOH bei gewöhnlicher Temp. und Übersättigen des mit der doppelten Menge A. versetzten Filtrats mit HCl. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1215—24. 18/6. [10/4.] Hanau. Pulverfabrik.)

HÖHN.

P. Lemoult, Vereinfachte Methode und Apparatur zur Bestimmung des calorischen Effekts gasförmiger Brennmaterialien. Da die industriellen gasförmigen Heizstoffe vorwiegend H_2 , CO, CH_4 und andere einfache KW-stoffe enthalten, ist, wie Vf. zeigt, die Kenntnis des Gehalts an den einzelnen Stoffen überflüssig. Es genügt, die Summe von H_2 und CO zu kennen, die beide nahezu gleiche molekulare Verbrennungswärme besitzen, das gleiche Volumen O benötigen und in Ggw. von Alkali bei der Verbrennung die gleiche Kontraktion erleiden. Aus den molekularen Verbrennungswärmen, Kontraktion und O-Verbrauch läßt sich dann der calorische Effekt berechnen. Auch bei Ggw. von CH_4 und anderen KW-stoffen geben die Beobachtungen der beiden Größen u. die bekannten Verbrennungswärmen die zur Ermittlung notwendigen Gleichungen. Vf. gibt noch einige Korrekturen u. einige Daten, die in seinem nicht näher beschriebenen App. gewonnen sind und mit früheren Messungen genügend übereinstimmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 454—56. [30/8.*].)

LÖB.

Richard Threlfall, *Die Selbsterhitzung von Kohle besonders während ihrer Verschiffung*. Besprechung der wichtigsten über Selbsterhitzung von Kohle ausgeführten Unterss. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 759—73. 31/7. [1/4.*].) HENLE.

H. Bunte, *Untersuchung von Gaskohlen durch die Lehr- und Versuchsanstalt des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern in Frankfurt a. M.* Bericht über die Ergebnisse der Unters. von 52 deutschen Gaskohlen, und zwar erstreckt sich die Unters. auf das Verhalten der Kohlen bei der Dest. und auf die Art und Menge der unter verschiedenen Bedingungen hierbei gewonnenen Erzeugnisse. Was die Bewertung der Gaskohlen betrifft, so ergibt die Unters., daß der Wert einer Gaskohle, die in allen sonstigen Eigenschaften den Anforderungen entspricht, aufs engste mit dem Heizwert des Rohstoffs zusammenhängt und unter sonst gleichen Umständen beurteilt werden kann nach dem Anteil des Heizwertes, der in Gasform entwickelt wird. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 725—30. 21/8. 745 bis 755. 28/8.) HENLE.

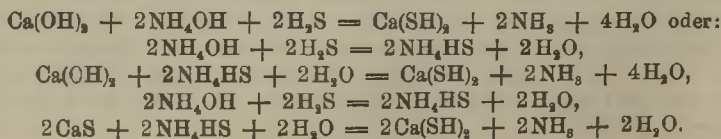
Sigurd Nauckhoff, *Verunreinigung der Grubenluft durch die Explosionsgase des Dynamits und die Gesundheitsschädlichkeit dieser Gase*. Während eine Reihe von Dynamiten bei völliger Detonation noch freien O entwickelt, entstehen bei unvollständiger Verbrennung, z. B. „Auskothen“ einer Sprengladung, beträchtliche Mengen CO und NO. Ferner ist der schädliche Einfluß des Patroneneinwickelpapiers auf die Zus. der Explosionsgase nicht zu übersehen. (Bihang till Jernkontorets Annaler 1909; Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 4. 241—44. 1/7.) HÖHN.

J. Rudeloff, *Die Explosion in der Trinitrotoluolfabrik zu Schönebeck a. E.* Die bei der Umkrystallisation des Trinitrotoluols aus A. erfolgte Explosion ist auf die Detonation von mit Luft gemischtem Alkoholdampf zurückzuführen und hat eine Reihe von eklatanten Beweisen für die Beständigkeit des Trinitrotoluols auch bei größter Hitze erbracht. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 4. 213—14. 1/6. Schönebeck.) HÖHN.

Patente.

Kl. 12i. Nr. 213585 vom 21/7. 1908. [15/9. 1909].

Sylvain Coulier, Berchem Ste. Agathe-lez-Brüssel, *Verfahren zur Absorption von Schwefelwasserstoff unter Gewinnung von Erdalkalisulfhydraten*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die Absorption des Schwefelwasserstoffs durch Erdalkalihydrat oder Erdalkalisulfid wesentlich beschleunigt wird, wenn man dem letzteren Ammoniak zusetzt; es bildet sich zunächst Ammoniumsulfhydrat, welches in Ggw. von Erdalkalihydrat oder -sulfid sofort seinen Schwefelwasserstoff an diese abgibt, so daß sich Erdalkalisulfhydrat bildet, und Ammoniak frei wird, welches dazu dient, eine neue Menge Schwefelwasserstoff zu binden, wie nachstehende Gleichungen erkennen lassen, je nachdem man z. B. von Kalkhydrat oder von Calciummonosulfid ausgeht:



Kl. 12i. Nr. 213586 vom 25/7. 1908. [18/9. 1909].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden, Verfahren zur Herstellung wasserfreier Hydrosulfite. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß trockenes, krystallwasserhaltiges Hydrosulfit, wie solches z. B. durch Fällen wss. Legg. mittels k. A. erhalten wird, im Gegensatz zu feuchtem in der Hitze so beständig ist, daß man es auf die allereinfachste Weise, nämlich durch allmähliches, beliebig lange ausdehnbares Erhitzen im Rührkessel auf höhere Temp. von ungefähr 80—110° und darüber, am besten etwa 100°, ohne jede Zers. entwässern kann, wobei es wesentlich ist, daß das entweichende W. durch Vakuum oder indifferenten Gasstrom entfernt wird, u. der staubig-trockne Zustand des Salzes während der ganzen Entwässerung dauernd gewahrt bleibt. Man erhält so das wasserfreie Natriumhydrosulfit als weißes, haltbares Pulver.

Kl. 12i. Nr. 213587 vom 9/11. 1905. [16/9. 1909].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung haltbarer Calciumhydrosulfitpräparate. Dieses Verf. besteht darin, daß man zu Calciumhydrosulfit in trockener Form oder in Ggw. von wasserfreien Fl. Oxyde der Erdalkalien zumischt und die genannten Fl. event. verdampft.

Kl. 12i. Nr. 213588 vom 12/11. 1908. [18/9. 1909].

E. A. Franz Düring, Berlin, Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Hypochloritlauge. Das vorliegende Verf. bezweckt, die Vereinigung des an der Anode auftretenden Chlors mit dem an der Kathode auftretenden Alkali im elektrolytischen Bade so vor sich gehen zu lassen, daß Chlor und Alkali stets in gleichen Äquivalenten zusammentreffen, und daß das resultierende Hypochlorit weder an die Anode, noch an die Kathode gelangen kann. Hierdurch erreicht man, daß man die vorzüglich haltbaren Kohlenanoden und nahezu beliebige Kathoden von Kohle, Eisen etc. verwenden kann und ferner mit verhältnismäßig niedrigen Stromdichten arbeitet und bei Ersparnissen an Salz doch eine höhere Stromausbeute und eine hohe Konzentration des Hypochlorits in der Lauge erzielt. Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß man während der Elektrolyse durch getrennte Zuführung von Fl., wie Salzlg., bezw. W. und Salz etc., an den Elektroden eine geeignete Konzentration der Anoden- und Kathodenlauge aufrecht erhält und dafür sorgt, daß sich diese beiden Fl. nach einer besonderen Schicht in der Mitte der Strombahn bewegen, wo durch Vereinigung von Chlor u. Alkali die B. des Hypochlorits vor sich geht. Hier bewirkt eine geeignete Abflußanordnung, daß in dem Maße, wie an Anode u. Kathode Fl. zugesetzt wird, die gebildete Hypochloritlauge, ohne daß eine Vermischung der drei Schichten stattfindet, nach außen abfließt. Hierdurch wird auf einfachste Weise vermieden, daß die mittlere (Hypochlorit-)Schicht sich nach den Elektroden zu ausdehnt und eine Zers. des Hypochlorits, besonders an der Anode, zu befürchten ist. Es empfiehlt sich, die Kathodenlauge von vorn herein alkalisch anzustellen und als Anodenlauge eine nahezu, bezw. gut konz. Salzlg. zu wählen. Das an der Anode auftretende gasförmige Chlor kann hierbei, wenn erforderlich, auf geeignete Weise am Entweichen gehindert u. der genannten mittleren Schicht künstlich, so z. B. durch eine Pumpe oder Saugvorrichtung, zugeführt werden. Bei einer weiteren Ausführungsform des Verf. lagert man die Anode und dann die spezifisch möglichst schwer zu haltende salzhaltige Anodenlauge unter der spezifisch leicht zu haltenden alkalischen Kathodenlauge und führt dann die sich bildende salz- und alkalihaltige dritte Schicht nach Sättigung mit dem von der Anode aufsteigenden Chlorgas nahezu kontinuierlich und gleichmäßig nach außen hin fort. Dieses geschieht durch die Flüssigkeitsnachführungen und zweckmäßig durch ein in der dritten Schicht liegendes Rohrsystem etc. mit Über-

lauf, wobei immer darauf zu achten ist, daß die dritte Schicht eine scharf begrenzte bleibt.

Kl. 12i. Nr. 213589 vom 23/5. 1908. [18/9. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 212000 vom 6/8. 1907; vgl. S. 484.)

Gustav Stolzenwald, Ploesti, Rumänien, *Verfahren zur Wiedergewinnung der Schwefelsäure und Öle aus Abfallsäuren beliebiger Herkunft*. Es wurde gefunden, daß es bei Ausführung des Verf. des Hauptpat., wenn die Abfallsäure viel Harze und Teere enthält, vorteilhafter ist, den größten Teil davon vor deren Zers. zu entfernen, um Verluste an Öl zu vermeiden; dies geschieht, indem man die Abfallsäuren mit W. verd., in überdeckten Bleipfannen erhitzt u. die gesamten Dämpfe in Kühlvorrichtungen leitet, in denen sich W. und Öl niederschlagen. Wenn die Hauptmenge des Öles abdestilliert ist, läßt man die Fl. in Klärbehälter ab, in denen sie sich abkühlt. Hier scheiden sich die Harze und Teere auf der Oberfläche aus und können als fester Kuchen entfernt werden, während eine mit nur wenig Gudronen verunreinigte Schwefelsäure von etwa 55° Bé. zurückbleibt.

Kl. 12i. Nr. 213590 vom 17/11. 1908. [18/9. 1909].

Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft vorm. Schuckert & Co., Nürnberg, *Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von haltbaren Alkalihypochloritlösungen*. Haltbare Alkalihypochloritlsg. sollen nach diesem Verf. dadurch erhalten werden, daß dem Elektrolyten kontinuierlich so viel *Alkalihydrat* zugeführt wird, daß er stets nur schwach sauer bis neutral bleibt, zum Zweck, den zersetzenden Einfluß größerer Mengen freier *unterchloriger Säure* nicht nur nach, sondern auch schon während der Herst. der Alkalihypochloritlsg. zu verhüten und dadurch außer der Konservierung der Lsg. gleichzeitig eine höhere Hypochloritausbeute zu erzielen, sowie eine Ersparnis im Verbrauch der zur Konservierung der Alkalihypochloritlsg. nach dem bisherigen Verf. nötigen Menge Alkalihydrats zu erreichen.

Kl. 12i. Nr. 213686 vom 4/8. 1906. [15/9. 1909].

Paul Winand, Köln a. Rh., *Verfahren zur Entwicklung von Sauerstoff, z. B. für den Betrieb von Verbrennungskraftmaschinen für Unterseeboote und Torpedos*. Dieses Verf. zur Darst. von *Sauerstoff* durch Erhitzen eines Gemisches von Alkaliperchlorat und Alkaliperoxyd besteht darin, daß das Gemisch zunächst außerhalb der Entwicklungsstelle durch Erhitzung auf eine unterhalb der Sauerstoffentwicklungstemp. liegende Temp. geschmolzen u. aus dem geschmolzenen Gemisch sodann an der Entwicklungsstelle durch weitere Erhitzung zunächst aus dem Perchlorat u. dann durch Zuführung von W. aus dem Peroxyd der Sauerstoff freigesetzt wird. Dabei kann das W. in den geschmolzenen Rückstand in Form einer hochsiedenden Alkalihydratlsg. eingebracht werden, die immer wieder durch Zusatz von W. zu dem neugebildeten Alkalihydrat ergänzt wird. Doch kann auch gleich in den geschmolzenen Zwischenkörper W. in irgendeiner Form, z. B. als hochsiedende Alkalihydratlsg., eingeführt werden, so daß einestils durch Einw. des W. auf das Superoxyd dessen Sauerstoff unter B. von Hydrat freigesetzt wird, andererseits auch durch die entstehende Bildungswärme gleichzeitig der Sauerstoff des Perchlorats ausgetrieben wird.

Kl. 12o. Nr. 212843 vom 24/5. 1906. [13/9. 1909].

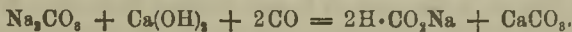
(Zus.-Pat. zu Nr. 177053 vom 13/7. 1905; früheres Zus.-Pat. Nr. 181509;
vgl. C. 1907. I. 1164.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Entwicklung von gasförmigem Formaldehyd*. Die Abänderung des durch die Patente

177053 u. 181509 geschützten Verf. zur Entw. von gasförmigem *Formaldehyd*, besteht darin, daß man anstatt polymerisierten *Formaldehyd* wss. *Formaldehyd* in solchen Mengen auf alkal. reagierende *Metallsuperoxyde* oder sich von ihnen ableitende Salze von *Persäuren* zur Einw. bringt, daß eine gleichzeitige *Formaldehyd*-gas- und *Wasserdampfentwicklung* stattfindet.

Kl. 12o. Nr. 212844 vom 11/4. 1907. [15/9. 1909].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Alkaliformiat*. Das Verf. zur Herst. von *Alkaliformiat* ist dadurch gekennzeichnet, daß man auf ein Gemisch von calciniertem *Alkalicarbonat* und trockenem *Kalkhydrat Kohlenoxyd* bei erhöhter Temp. unter Druck einwirken läßt. Bei Anwendung von *Soda* erhält man *Natriumformiat* nach der Gleichung:



Man kann auch den *Kalk* in Form von gebranntem *Kalk* anwenden und das für das Zustandekommen der Rk. nötige, beim *Calciumhydroxyd* gebunden vorhandene Äquivalent *W.* entweder als $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ oder als *Wasserdampf* zuführen. Beim Ersatz der *Soda* durch *Pottasche* entsteht *Kaliumformiat*.

Kl. 12o. Nr. 212901 vom 2/6. 1904. [18/9. 1909].

J. Basler & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung der Camphene und der Essigsäureborneolester aus Pinenchlorhydrat*. Das Verf. zur Darst. der *Camphene* u. der *Essigsäureborneolester* aus *Pinenchlorhydrat* ist dadurch gekennzeichnet, daß man letzteres mit *Bleiacetat* in Ggw. von freier *Essigsäure* erhitzt, bis das Prod. kein *Pinenchlorhydrat* mehr enthält. Beim Erhitzen auf 140° bildet sich neben *Camphen* nur wenig *Bornyl-* und *Isobornylacetat*. Wenn man das Erhitzen im *Autoklaven* dagegen mehrere Stunden fortsetzt und die Temp. bis auf 180° steigert, so steigt die B. der *Bornylacetate* und wird schließlich zur *Hauptreaktion*.

Kl. 12o. Nr. 212902 vom 9/1. 1907. [18/9. 1909].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Verbindungen der Salze organischer Säuren mit Schwefeldioxyd*. Das Verf. zur Darst. von Verb. der Salze organischer *SS.* mit *Schwefeldioxyd* beruht auf der Einw. von *Schwefeldioxyd* in beliebiger Form auf die Salze von *Carbonsäuren* oder organischen *Sulfosäuren*, wobei eine die Entstehung von freier *Carbonsäure* herbeiführende Menge *W.* auszuschließen ist. *Natriumformiat* absorbiert bei gewöhnlicher Temp. 11%, *Natriumvalerianat* 22%, *Acetate* bis 29% *Schwefeldioxyd*. Die Prodd. sind voluminös, weiß bis gelbbraunlich. Beim Erhitzen im *Vakuum* spaltet sich neben sehr wenig *Fettsäureanhydrid* wieder *Schwefeldioxyd* ab.

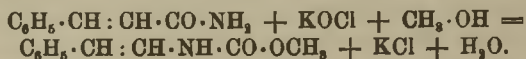
Kl. 12p. Nr. 213712 vom 3/3. 1908. [15/9. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 193740 vom 13/12. 1906; früheres Zus.-Pat. Nr. 209345; vgl. C. 1909. I. 1951.)

Albert Busch, Braunschweig, *Verfahren zur Herstellung beständiger, wasserlöslicher Silberverbindungen mit organisch gebundenem Silber*. Die Abänderung des durch Pat. 193740 und Zus.-Pat. 209345 geschützten Verf. zur Herst. beständiger, wasserlöslicher *Silberverb.* mit organisch gebundenem *Silber*, darin bestehend, daß man *Hexamethylentetraminsilbernitrat* oder *Hexamethylentetraminsilbercarbonat* statt in *Albumoselsgg.* in *Lsgg.* von *Peptonen* oder Gemischen von *Albumosen* u. *Peptonen* auflöst u. aus den so erhaltenen *Lsgg.* in der im Hauptpatent angegebenen Weise die *Silberdoppelverb.* abscheidet. Die Prodd. sind in *W.* leichter l. als die gemäß dem Hauptpatent erhaltlichen.

Kl. 12_p. Nr. 213713 vom 18/7. 1908. [18/9. 1909].

Rudolf Adriaan Weerman, Delft, Holl., *Verfahren zur Darstellung von Indol*. Bei Einw. einer alkal. Alkalihypochloritlsg. auf in Methylalkohol gelöstes *Zimtsäureamid* entsteht glatt *Styrylaminoameisensäuremethylester* [Verlagen der Kon. Acad. van Wetensch. te Amsterdam, 1907. 303, und Proceedings (englische Ausgabe derselben Verhandlungsberichte) 1907. 308] nach der Gleichung:



Die Rk. ist auch auf Derivate des Zimtsäureamids anwendbar. Z. B. bildet sich aus *o-Nitrozimtsäureamid* *o-Nitrostyrylaminoameisensäuremethylester*. Dieser kristallisiert aus verd. A. in hellgelben Nadeln, F. 149°; er ist ll. in Methylalkohol, Äthylalkohol, Bzl., Ä. u. Eg., unl. in k. und wenig l. in w. W. Wenn man statt Methylalkohol Äthylalkohol anwendet, so bildet sich der entsprechende Äthylester, aber die Rk. verläuft nicht so glatt. Die Alkylester der *o-Nitrostyrylaminoameisensäure* und insbesondere der Methylester liefern, wenn man sie reduziert und das Reduktionsprod. stark alkal. macht, glatt *Indol*. Die Reduktion wird zweckmäßig mit Eisenpulver und Essigsäure oder mittels Zinkstaub und Essigsäure ausgeführt. Hierbei wird die Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert und hierauf durch das Alkali das Urethan verseift, wobei man die intermediäre B. von *o-Aminophenylacetaldehyd* oder von *o-Aminophenylvinylalkohol* annehmen kann, die sich dann in der alkal. Lsg. sofort zu *Indol* kondensieren.

Kl. 12_p. Nr. 213714 vom 29/3. 1908. [15/9. 1909].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Leukokörpern schwefelhaltiger Farbstoffe*. Es wurde gefunden, daß *Dioxindol* sich mit *3-Oxy-(1)-thionaphthen* („Thioindoxyl“) sowie mit den im Benzolkern homologen oder substituierten *3-Oxy-(1)-thionaphthenen* zu schwefelhaltigen Leukokörpern kondensiert. Die Oxythionaphthene können hierbei auch in Form ihrer *2-Carbonsäuren* zur Anwendung kommen. Die Kondensation erfolgt bei längerem Erhitzen der wss. Lsg. von *Dioxindol* mit dem betreffenden Oxythionaphthen; die Rk. geht vor sich sowohl in neutraler wie in saurer Lsg., am besten indes in Ggw. von kohlen sauren Alkalien.

Der aus *Dioxindol* u. *3-Oxy-(1)-thionaphthen* gewonnene Leukokörper löst sich in Alkalilaugen zu einer gelblichen Kuppe auf, welche an der Luft einen roten *Farbstoff* ausscheidet und zur Erzeugung roter Färbungen auf der Faser dient.

Kl. 12_q. Nr. 213591 vom 16/1. 1908. [15/9. 1909].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Herstellung von Trichloracetylsalicylsäure*. Zur Herst. reiner *Trichloracetylsalicylsäure*, $CCl_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ (aus Bzl. weiße Krystalle, F. 150—152°), geht man, da sich bei der direkten Chlorierung acidylierter Salicylsäuren auch im Benzolkern chlorierte Prodd. bilden, nach diesem Verf. von der *Trichloressigsäure* aus und behandelt demgemäß die Salicylsäure oder deren Salze mit dem *Anhydrid* oder dem *Chlorid (Halogenid)* der *Trichloressigsäure* (*Trichloracetylhalogenid* oder *-anhydrid*) oder mit der freien S. oder ihren Salzen bei Ggw. von Stoffen, welche, wie Phosphortrichlorid oder Phosphorpentoxyd, die *Trichloressigsäure* intermediär in das Chlorid oder Anhydrid umwandeln können. Die Rk. kann auch durch gleichzeitige Anwendung von kondensierend wirkenden Mitteln, wie tertiären Basen (*Dimethylanilin*), befördert werden. Die *Trichloracetylsalicylsäure* soll therapeutische Verwendung finden.

Kl. 12_q. Nr. 213592 vom 30/11. 1907. [16/9. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 211869 vom 12/10. 1906; vgl. S. 392.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Aralkylderivaten von substituierten p-Aminophenolen*. Zwecks Darst. von *Aralkylderivaten substituierter p-Aminophenole* unterwirft man in weiterer Ausbildung das Verf. des Hauptpat. nach diesem Verf. die *Kondensationsprodd. aus aromatischen Aldehyden und substituierten p-Aminophenolen* der Reduktion mit Zink und Alkali. *4-Benzylamino-3-chlor-1-oxybenzol* (*N-Benzyl-4-amino-3-chlor-1-phenol*) durch Reduktion des durch Kondensation von *3-Chlor-4-amino-1-phenolsulfat* (Pat. 143449, vgl. C. 1903. II. 320) mit Benzaldehyd erhaltenen *Benzylidin-4-amino-3-chlorphenols* (F. 180—181°, ll. in h. A., schwerer in k. A., unl. in verd. Essigsäure und W.) mit Zinkstaub und Natronlauge. Das aus der angesäuerten Lsg. mit Chlorammonium in der Kälte in derben Krystallen gefällte *Chlorhydrat* (da es von W. leicht hydrolysiert wird, muß beim Umlösen stets für einen Überschuß von Salzsäure gesorgt werden) schm. unter geringer Zers. bei 195°; versetzt man die wss. Lsg. mit Natriumsulfit, so fällt die *Base* als Öl aus, welches ll. in Ä., unl. in verd. Alkali, wl. in W. und Sodalslg. ist. Die *Base* konnte bisher nicht krystallisiert erhalten werden. — *4-Benzylamino-3-methyl-1-oxybenzol* (*N-Benzyl-4-amino-3-methyl-1-phenol*) durch Reduktion des durch Kondensation von *3-Methyl-4-amino-phenolsulfat* und Benzaldehyd erhaltenen *Benzyliden-4-amino-3-methylphenols* (aus h. A., F. 133°) mit Zinkstaub u. Natronlauge. Beim Abkühlen wird die M. fest durch Ausscheidung des *Natriumsalzes* vom *n-Benzyl-4-amino-3-methylphenol*, welches in k. Natronlauge swl. ist. Das durch Zersetzen mit Salzsäure hieraus erhaltene *Chlorhydrat* des *N-Benzyl-4-amino-3-methylphenols* fällt als Öl aus, in Krystallform übergeführt, schmilzt es unter geringer Zers. bei 220°, ist gut l. in h. W., wl. in k. W. Mit Natriumsulfit wird daraus die *Base* frei gemacht, ll. in A. und Ä. aus einem Gemisch von Bzl. und PAe, F. 84°. Die neuen Verbb. sollen für photographische und andere technische Zwecke Verwendung finden.

Kl. 12_q. Nr. 213593 vom 22/1. 1908. [14/9. 1909].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Herstellung von Halogenalkyloxy-carbonsäuren der aromatischen Reihe*. Bromalkyloxy-carbonsäuren in Form ihrer Ester, Amide etc., erhält man bisher durch Behandeln von Oxy-carbonsäuren mit großem Überschuß von Dihalogenkohlenwasserstoffen. Unmittelbar, ohne den Umweg über die Ester, Amide etc. erhält man diese zur Herst. von Arzneistoffen dienenden SS., soweit sie der aromatischen Reihe angehören gemäß vorliegendem Verf. dadurch, daß man *Halogenalkyloxykohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe mit Kohlenwasserstoffseitenkette* — am einfachsten die *Halogenalkyläther der Kresole*, z. B. den *p-Kresolbromäthyläther* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 190), $(\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2$, mit solchen Oxydationsmitteln, welche Toluol zu Benzoesäure oxydieren, wie Permanganat, Bichromat und Schwefelsäure oder Braunstein und Schwefelsäure, behandelt. Die *Halogenalkyloxyseitenkette* bleibt dabei unversehrt; lediglich die *Kohlenwasserstoffseitenkette* wird zur *Carbonsäuregruppe* oxydiert. *Bromäthyl-p-oxybenzoesäure*, $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{Br}$, durch Oxydation des vorgenannten *p-Kresolbromäthyläthers* mittels Kaliumpermanganat oder Braunstein und Schwefelsäure, aus A. weiße, glänzende Blättchen, F. ca. 178°, ll. in verd. A., Ä., schwerer l. in W.; *Äthylester*, F. ca. 76°. — *Bromäthylsalicylsäure*, $(\text{COOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{Br})$, aus dem *Bromäthyläther* des *o-Kresols* (LIEBIGS Ann. 357. 356), F. ca. 164°, ll. in A., Ä., schwerer l. in h. W., swl. in k. W.

Kl. 12_q. Nr. 213594 vom 5/2. 1908. [15/9. 1909].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur*

Darstellung von Oxyarylarsenoxyden. Die erheblich stärkere biologische Wrkg. als die *Oxyarylarsinsäuren* besitzenden Oxyarylarsenoxyde werden gemäß diesem Verf. erhalten, wenn man erstere mit schwachen Reduktionsmitteln, wie schweflige S., Jodwasserstoffsäure, Phenylhydrazin, Phosphortrichlorid oder Thionylchlorid behandelt. So erhält man durch Reduktion des *p-oxyphenylarsinsäures Natriums*, $(\text{OH})^2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot [\text{AsO} : (\text{OHONa})]^2$, mittels Jodkalium u. verd. Schwefelsäure das *Phenol-p-arsenoxyd*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{AsO}$, weiße krystallinische M., die ohne Veränderung über 240° erhitzt werden kann; es ist ll. in W., Methyl- u. Äthylalkohol, Aceton, Eg., Essigester, wl. in Bzl., Chlf., Schwefelkohlenstoff. Die wss. Lsg. gibt mit Eisenchlorid eine schmutzviolette Färbung. Erwärmt man Phenol-p-arsenoxyd in neutraler Lsg. mit Hydrosulfit, so scheidet sich *p-Arsenophenol*, $(\text{OH})^2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As}^1 : \text{As}^1 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})^2$, in gelben Flocken aus.

Kl. 12r. Nr. 213715 vom 15/1. 1909. [17/9. 1909].

Gewerkschaft des Steinkohlenbergwerkes „Lothringen“, Gerthe i. W., *Verfahren zur Verbesserung von Teeröl.* Die für ein zu *Konservierungszwecke* dienendes gutes Teeröl erforderlichen Eigenschaften: schwacher oder wenigstens nicht unangenehmer Geruch; angenehme Farbe nach dem Auftragen (braun); möglichst große Viscosität, welche leichtes und sparsames Streichen ermöglicht, erzielt man nach vorliegendem Verf. in einer einzigen Operation dadurch, daß man das Teeröl mit etwa 2% *Tetrachlorkohlenstoff* und kleinen Mengen *Salzsäure* versetzt, auf 200 bis 300° erhitzt u. hierauf einen Teil des Prod. mit passend hoch erhitztem Wasserdampf oder direktem Feuer, oder endlich nach entsprechendem Abkühlen mit gesättigtem Wasserdampf abtreibt.

Eine Abänderung dieses Verf. besteht darin, die gleiche Menge Tetrachlorkohlenstoff zuzusetzen und die Salzsäure wegzulassen. Selbst das Abtreiben eines Teiles des Prod. kann man in diesem Falle unterlassen und trotzdem die oben genannten technischen Effekte weitgehend erreichen, sofern man den Zusatz passend erhöht.

Kl. 18b. Nr. 213480 vom 1/9. 1907. [16/9. 1909].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anmeldung ist die Priorität der französischen Patentanmeldung vom 1/9. 1906 gewährt.)

Société Schneider & Co., Le Creusot, Frankr., Kohlenstoff, Mangan, Nickel und Chrom enthaltender Stahl, insbesondere für Panzerplatten. *Legierungen* für sowohl der Wrkg. von mit Kappen versehener als von nicht mit Kappen versehener Geschosse gut widerstehende Panzerplatten erhält man nach vorliegendem Verf., indem man einen Stahl verwendet, der auf 100 Teile außer Eisen enthält: Kohlenstoff 0,30—0,50, Mangan weniger als 0,550, Nickel 3—5, Chrom 0,5—1,5. Hierzu fügt man, wenn die Mischung geschmolzen ist, 0,5—1,5% *Molybdän* oder 1—3% *Wolfram* oder besser noch 0,2—0,5% *Vanadium*.

Anstatt dem Stahl nur ein einziges der eben genannten Metalle hinzuzufügen, kann man auch zwei gleichzeitig verwenden: Molybdän u. Wolfram zusammen oder Molybdän und Vanadium oder Wolfram und Vanadium. Man kann auch gleichzeitig alle drei Metalle hinzuzufügen: Wolfram, Molybdän und Vanadium. In dem letzteren Falle wird der Prozentsatz der dem Stahl hinzugefügten Metalle im Verhältnis zu jedem von diesen reduziert.

Kl. 21b. Nr. 213725 vom 31/1. 1908. [17/9. 1909].

Wilhelm Schleenbäcker, Berlin, Zweiflüssigkeitselement nach der Bunsenart mit aus leitendem Material, wie Kohle, Graphit bestehendem Diaphragma. Man hat bereits, um die Verluste im Ruhezustande der Bunsenelemente herabzudrücken und

sie für längere Abgabe schwächerer Ströme brauchbar zu machen, die Tondiaphragmen derselben mit Streifen von Paraffin überzogen. Hierdurch wird aber infolge weiterer Verkleinerung des an sich schon schlechtleitenden Tondiaphragmas der innere Widerstand des Elementes außerordentlich gesteigert. Gemäß vorliegender Erfindung werden nun die Poren der aus Kohle, Graphit u. dgl. leitendem Material bestehenden Diaphragmen teilweise verschlossen, was in an sich bekannter Weise entweder durch in dem Diaphragma niedergeschlagene, unl. Salze oder durch eine das Kohlendiaphragma teilweise überziehende undurchlässige Schicht herbeigeführt werden kann.

Kl. 21b. Nr. 214270 vom 29/12. 1908. [25/9. 1909].

Wilhelm Schleenbäcker, Berlin, *Galvanisches Zweiflüssigkeitselement mit Kohlendiaphragma*. Um den gleichen Effekt wie vorstehend bei Zweiflüssigkeitselementen mit Kohlendiaphragma, welches zugleich als Elektrode dienen kann, statt der Tonzelle zu erzielen, werden bei vorliegendem Element in den das Zink aufnehmenden Raum Salze oxydierender, das Zink nicht angreifender SS. gebracht, in erster Linie *Bichromate*, *Permanganate* oder *Chlorate*, denen auch noch andere die Leitfähigkeit verbesserte neutrale Salze zugesetzt werden können, während in den durch die Kohlenwand abgetrennten Raum Salpetersäure oder Gemische dieser S. mit Schwefel- oder Salzsäure kommt. In der Ruhepause des Elements diffundiert ein Teil der Depolarisationslag. in den Zinkraum und entbindet dort die oxydierenden SS. aus den genannten Salzen. Diese SS. (Chromsäure, Chlorsäure etc.) wirken auf das Zink wenig oder gar nicht ein, verleihen dem Element eine sehr hohe Spannung und unterstützen in den Arbeitszeiten in sehr energischem Maße die Depolarisation, bezw. ermöglichen die Abnahme sehr beträchtlicher Ströme. Nebenbei sei bemerkt, daß man dabei als Verdrängungssäure nicht unbedingt Salpetersäure zu nehmen braucht, es genügt auch, wenn man in den Kohlenbehälter bloß Schwefelsäure oder Salzsäure einfüllt, doch ist die Wrkg. lange nicht so günstig wie bei Salpetersäure. Sehr vorteilhaft wirkt diese Anordnung auch in Verbindung mit der Verwendung sehr schwacher Depolarisationslsgg. im Innern der Kohlenzylinder, sofern die Betriebszeiten nur kurz und die Erholungszeiten lang sind; das Element kann dabei äußerst starke Stromstöße abgeben.

Kl. 21b. Nr. 213726 vom 12/4. 1908. [17/9. 1909].

Wilhelm Ph. Rosenberg, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von aus Oxyden bestehenden Elektroden oder in sich fest zusammenhängenden Elektrodenmassen für Primär- und Sekundärelemente*. Die Erzeugung dieser Elektroden geschieht nach dem bekannten *Thermitverfahren*, indem die Oxyde, Monoxyde oder Peroxyde mit feinen Metallpulvern gemischt werden, welche beim Glühen der Mischung unter starker Wärmeentw. den Oxyden den Sauerstoff ganz oder teilweise entziehen und selbst durch Sauerstoffaufnahme in Oxyde übergehen. Dabei findet ein Sintern der Oxyde und teilweise ein Verschweißen der Metallmoleküle unter sich statt, so daß ein sehr festes Gefüge entsteht. Hierauf wird das durch Sauerstoffabgabe entstandene niedere Oxyd durch Wärme oder den elektrischen Strom wieder vollständig rückoxydiert, während das aus dem die Verbrennungswärme liefernden Metall entstandene Oxyd durch geeignete Behandlung entfernt wird. Doch kann auch nur das mehr oder weniger reduzierte, während der Rk. Sauerstoff abgebende Oxyd oder Metall durch geeignete Mittel entfernt und das durch die Oxydation des der Erhitzung erzeugenden Metalls hervorgegangene Oxyd belassen werden.

Kl. 21e. Nr. 213612 vom 13/8. 1908. [13/9. 1909].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anm. ist die Priorität der
amerikan. Patentanm. vom 30/9. 1907 gewährt.)

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Elektrische Widerstandsmasse*.

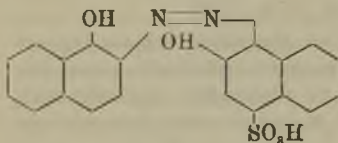
Die aus Carborundum, feuerfestem Ton und Graphit bestehenden Widerstandsstäbe zeigen verschiedene Übelstände, welche bei den Stäben vorliegender Erfindung dadurch vermieden werden sollen, daß das Carborundum durch *Alundum* ersetzt wird. Letzteres ist ein sehr hartes, kristallinisches Material, das aus Bauxit in einem Reinigungsprozeß und darauffolgender Behandlung im elektrischen Ofen gewonnen wird (vgl. ESCARDS, Fours électriques, 1905, S. 451). Das so gewonnene Alundum ist im wesentlichen geschmolzene Tonerde von größter Reinheit und Gleichförmigkeit; es folgt im allgemeinen der Formel Al_2O_3 , ist also eine Art künstlicher Korundmischung.

Kl. 22a. Nr. 213278 vom 12/3. 1908. [13/9. 1909].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Azoxyfarbstoffen*. Durch alkal. Reduktion der in saurer Lsg. gebildeten *Monoazofarbstoffe aus m- und p-Nitrodiazoverbb. und 2,5-Aminonaphthol-7-sulfosäure* erhält man Azoxyfarbstoffe, welche sich durch ihre Affinität zur Baumwolle auszeichnen, und die namentlich dadurch technischen Wert beanspruchen, daß ihre Färbungen mit Diazoverbb., wie z. B. p-Nitrodiazobenzol, nachbehandelt, unter bedeutender Vertiefung der Nuance rote Färbungen von hervorragender Waschechtheit und Chlorechtheit liefert. Farbstoffe, die durch nachträgliche Behandlung mit Diazoverbb. auf der Faser derartig echte rote Färbungen liefern, sind bisher nicht bekannt geworden.

Kl. 22a. Nr. 213498 vom 19/7. 1908. [14/9. 1909].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung chromierbarer schwarzer Farbstoffe*. Es wurde gefunden, daß der *Monoazofarbstoff aus 1,2,4-Diazonaphtholsulfosäure und α -Naphthol* durch Einw. aromatischer *Nitrosoverbb.* in wertvolle neue Farbstoffe übergeführt werden kann. Die Kondensation vollzieht sich am besten in molekularem Verhältnis in saurer wss. Lsg. In welcher Weise der Eingriff der Nitrosoverbb. in das Farbstoffmol. erfolgt, konnte bisher nicht mit Sicherheit ermittelt werden. Es steht aber fest, daß die eigenartige Konstitution (nebenstehend) des angewandten Farbstoffs, der als Orthooxyazoverb. des α -Naphthols eine unbesetzte Parastellung zu der Hydroxylgruppe aufweist, eine wesentliche Bedingung für das Eintreten der Rk. ist. Durch Anwendung von *Nitrosoderivaten der Naphthalinreihe*, wie *Nitroso- α -* und *- β -naphthol* und deren *Sulfosäuren* werden Farbstoffe erhalten, die, auf Wolle gefärbt, durch Nachchromieren blau- bis grünschwarze Nuancen von guten Echtheitseigenschaften ergeben; mittels der *Nitrosoverbindungen der Benzolreihe*, wie *Nitrosophenol*, *Nitrosodimethylanilin*, entstehen mehr rötlichschwarze Prodd.



Kl. 22b. Nr. 213501 vom 1/10. 1908. [13/9. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von grauen Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe*. Gemäß Pat. 178129 (vgl. C. 1907. I. 774) entsteht aus dem orangefärbenden α,β -Dianthrimid durch Nitrieren und Reduzieren ein blaugrüner Küpenfarbstoff; gemäß vorliegendem Verf. werden nun wertvolle graue Küpenfarbstoffe erhalten, wenn die nicht färbenden α,α -Di-

anthrimide, bezw. *Trianthrimide* nitriert und reduziert werden. Die aus α,α -Dianthrimid (erhalten durch Kondensation von 1 Mol. α -Aminoanthrachinon und 1 Mol. α -Chloranthrachinon) erhaltene *Nitroverb.* bildet orange gefärbte Krystalle, welche in indifferenten organischen Solvenzien swl., in konz. Schwefelsäure swl. ist und beim Kochen mit Natronlauge verändert wird. Das daraus erhaltene *Reduktionsprod.* ist ein schwarzes, krystallinisches Pulver, das in organischen Solvenzien wl., in konz. Schwefelsäure grün l. ist; er färbt Baumwolle in der Küpe echt grünstichig grau. Der durch Kondensation von 1 Mol. 1,5-Diaminoanthrachinon u. 2 Mol. α -Chloranthrachinon erhaltene *Nitrokörper* bildet orangerote Krystalle, das *Reduktionsprod.* ein schwarzes, krystallinisches Pulver, das in organischen Solvenzien swl. ist. Die Farbe der Lsg. in konz. Schwefelsäure ist oliv. Auf ungebeizter Baumwolle liefert es in der Küpe ein echtes Grau.

Kl. 22. Nr. 213465 vom 24/10. 1907. [13/9. 1909].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung halogenierter roter Thioindigofarbstoffe. Es wurde gefunden, daß man bei vorsichtiger Behandlung der gelblichroten *6,6'-Dialkoxythioindigos* oder deren Leukoverbb. mit Halogenen oder Halogen abspaltenden Mitteln, z. B. mit Brom in der Kälte oder beim schwachen Erwärmen mit Chlor oder besonders vorteilhaft beim Behandeln mit Sulfurylchlorid, zu sehr wertvollen, rein roten u. sehr echten, halogenierten Farbstoffen gelangt. Der so aus *6,6-Diäthoxythioindigo*, $C_{12}H_{10}O : S : C = 4 : 2 : 1$, unter intermediärer B. einer schwärzlichen M. durch Bromieren erhaltene *Farbstoff* färbt Wolle und Baumwolle in rein roten Tönen, die von dem Gelbstich des Ausgangsfarbstoffs frei sind; die Färbungen sind von hervorragender Echtheit. Der Farbstoff ist in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe l. Der mittels Sulfurylchlorid von demselben Dioxäther des Thioindigos erhaltene *Farbstoff* löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe; er färbt in der Küpe, im Gegensatz zu den gelborangefarbenen Ausgangsprod., in rein roten, dem Alizarinrot ähnlichen Tönen.

Kl. 22r. Nr. 213172 vom 29/11. 1908. [10/9. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 198278 vom 6/1. 1907; vgl. C. 1908. I. 1997.)

Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a/M., Verfahren zur Herstellung von in Fetten, Ölen und Harzen löslichen Farbstoffen. Es wurde gefunden, daß sich Farbstoffe, die in Fetten, Ölen und Harzen l. sind, von hoher Farbkraft und Brillanz, sowie großer Lichtechtheit erhalten lassen, wenn man die gemäß dem Hauptpat. erhältlichen Farbstoffe mit solchen fettlöslichen Farbstoffen kombiniert, die in bekannter Weise aus den basischen Farbstoffen hergestellt werden. Diese Kombination kann in der Weise erfolgen, daß man die fertigen Farbstoffe zusammenschmilzt oder zusammenmischt oder aber, daß man die eine Art Farbstoffe in fertigem, fettlöslichem Zustande mit der anderen Art während ihrer Umwandlung zu fettlöslichen Farbstoffen zusammenbringt. Eine weitere Ausführungsform des Verf. besteht darin, daß man beide Arten Farbstoffe zu gleicher Zeit in einem einzigen Prozeß zu fettlöslichen Farbstoffen umwandelt oder aber die *Alkalisalze der Alizarinfarbstoffe* mit den basischen Farbstoffen fällt und die so erhaltene Farbstoffkombination mit den im Hauptpatent genannten *Salzen der Fett- oder Harzsäuren* zusammenbringt.

Kl. 22h. Nr. 213607 vom 31/7. 1908. [15/9. 1909].

Chemische Fabrik Lindenhof C. Weyl & Co., Akt.-Ges., Mannheim, Verfahren zur Reinigung von Teer, Pech, Asphalt und ähnlichen Stoffen durch Extraktion mit Lösungsmitteln unter gleichzeitiger Gewinnung von reinem Kohlenstoff. Bei

diesem Verf. werden gemäß vorliegender Erfindung *Phenol* oder *saure Teerbestandteile mit phenolartigem Charakter* angewendet, welche ein stärkeres Lösungsvermögen wie die bisher als Lösungsmittel angewendeten KW-stoffe besitzen, wobei das Lösungsmittel durch Behandlung mit Alkalien und Waschen mit W. entzogen werden kann. Auch kann man zunächst mit KW-stoffen extrahieren und den verbleibenden Rückstand dann mit Phenolen, bzw. phenolartigen Körpern behandeln.

Kl. 30h. Nr. 213393 vom 10/7. 1908. [10/9. 1909].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Herstellung von wirksamen Präparaten aus Tuberkel- oder Perlsuchtbacillen. Zur Herst. von wirksamen Präparaten aus Tuberkel- oder Perlsuchtbacillen werden nach diesem Verf. die auf Bouillon gezüchteten und darauf abfiltrierten Tuberkel- oder Perlsuchtbacillen nach dem Trocknen fein zerrieben, worauf man sie in der Kulturflüssigkeit bei gewöhnlicher Temp. extrahiert und die so erhaltene Lsg. von dem darin befindlichen Rückstand abfiltriert.

Kl. 30h. Nr. 213394 vom 6/5. 1908. [10/9. 1909].

Paul Wolff, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Lösungen wasserunlöslicher organischer Arsinsäuren und ihrer wasserunlöslichen Salze. Als Lösungsmittel wird nach diesem Verf. *Glycerin* verwendet; dabei hat sich ergeben, daß z. B. eine Lsg. des *p-aminophenylarsinsäuren Quecksilbers* in Glycerin eine erheblich höhere Wrkg. bei Trypanosomenkrankheiten ausübt als das entsprechende Natriumsalz, das Atoxyl. Das Verf. ist außer auf die *Aminophenylarsinsäure* auch auf andere organische Arsinsäuren, wie Homologe, Analoge, Substitutionsprodd. und Derivate der Aminophenylarsinsäure, deren Metallsalze und Verbb. mit organischen Basen, z. B. den Alkaloiden, anwendbar.

Kl. 30h. Nr. 213629 vom 8/10. 1908. [14/9. 1909].

William Zeuner, Berlin, Verfahren zur Herstellung eines Schutz- und Heilmittels gegen Tuberkulose. Dieses Verf. zur Herst. eines Schutz- u. Heilmittels gegen Tuberkulose besteht darin, daß man Tuberkelbacillen mit einer Lsg. von *ölsaurem Natrium* in geeigneten Schüttelvorrichtungen bei 37° tagelang schüttelt, hierauf die bacillenhaltige Fl. während etwa 1 Stde. bei ca. 72° erhitzt, dann ausschleudert und filtriert. — Das gewonnene Extrakt bildet selbst das Heilmittel, da durch die Verwendung des neuen Extraktionsmittels eine Entgiftung der extrahierten Stoffe bewirkt wird, so daß sie ohne weiteres verwendbar sind.

Kl. 30h. Nr. 213630 vom 25/8. 1908. [15/9. 1909].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung eines haltbaren, die therapeutisch wirksamen Bestandteile der Droge in ihrem ursprünglichen Mischungsverhältnis enthaltenden, von unwirksamen und schädlichen Stoffen befreiten Präparats aus *Convallaria Magalis*. Dieses Verf. ist bereits zu gleichem Zweck bei der *Digitalis* angewendet und besteht darin, daß der mittels *hochprozentigen Alkohols* gewonnene Auszug der Droge unmittelbar oder nach dem Einengen in Luftleere so lange mit *Äther* versetzt wird, als noch ein Nd. entsteht; hierdurch werden diejenigen Stoffe, insbesondere das *Convallarin*, entfernt, welche den Magen unnötig belästigen und die Haltbarkeit des Extraktes nachteilig beeinflussen, während mit dem Ä.-Nd. nur geringe Mengen wirksamer Substanzen, insbesondere das *Convallamarin*, die mechanisch mitgerissen werden, verloren gehen. Das vom Nd. befreite Extrakt wird im Vakuum konzentriert und nach Zusatz von Milchzucker oder einem sonst geeigneten Träger völlig in Pulverform übergeführt. Das so erhaltene Prod. bildet

ein gelbes Pulver, das in W. und verd. SS. nicht vollständig, dagegen in verd. Alkalien sl. ist.

Kl. 39b. Nr. 212927 vom 19/2. 1904. [11/9. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 186388 vom 10/6. 1903.)

Louis Collardon, Leipzig, *Verfahren zur Herstellung einer für Buchdruckklichees und andere Zwecke dienenden Masse aus Casein*. Nach dem Hauptpat. werden *plastische Massen* aus Casein durch Behandeln mit Härtungsmitteln und Pressen in h. Formen hergestellt; es wurde nun gefunden, daß bei diesem Verf. die Verwendung kleiner Mengen auf das Casein lösend wirkender Befeuchtungsmittel angezeigt ist, welche der M. vor dem Pressen zugesetzt werden. Als solche sind saure, quellend auf das Casein wirkende feste Salze besonders geeignet. Beispielsweise kann man *sekundäres Calciumphosphat*, CaHPO_4 , und ebenso *Superphosphate*, wie überhaupt die *sauren Salze der Erdalkalien und der Magnesia* — die Patentschrift nennt beispielsweise das *saure Magnesiumglycerborat* — anwenden. Die Menge des zugesetzten sauren festen Salzes richtet sich je nach dem gewünschten Quellungsgrade. Die Verwendung der festen sauren Salze bietet vor SS. den Vorteil, daß sie eine Base enthalten, die einerseits als Füllstoff wirkt, während die mit der Base verbundene S. als Quellungsmittel und als Mittel zur Abspaltung des Formaldehyds aus dem als Härtungsmittel dienenden Hexamethylentetramin wirkt.

Kl. 42e. Nr. 213049 vom 12/3. 1908. [7/9. 1909].

Franz Lawaczek, Camberg, Bez. Wiesbaden, *Vorrichtung zum Anzeigen des Gewichtes einer gas- oder dampfförmigen Flüssigkeit, bei der vor und hinter einer Verengung einer Rohrleitung auftretende Spannungsunterschied durch zwei Druckrohre auf eine Flüssigkeitssäule übertragen wird*. Bekanntlich ergibt bei Vorrichtungen genannter Art die Verschiebung der in einem U-förmigen Rohr befindlichen Flüssigkeitssäule ein Maß für die Geschwindigkeit des in der Rohrleitung strömenden Dampfes oder Gases. Zur Bestimmung des Gewichtes des strömenden Mediums bedürfen die durch die Geschwindigkeit desselben erzeugten Resultate bekanntlich zweier Korrekturen, nämlich durch den Druck und durch die Temp. des Mediums. Durch die vorliegende Vorrichtung werden nun die durch die Bewegung der Flüssigkeitssäule auf einen Zeiger übertragenen Angaben von Druck und von der Temp. des zu messenden Mediums unabhängig gemacht. Wegen der Konstruktion selbst ist die Patentschrift zu vergleichen.

Bibliographie.

- Campbell, M. R., Stone, B. W., and others, *Contributions to Economic Geology*, 1906. Part II: Coal, Lignite and Peat. Washington 1907. 8. 543 pg. with 23 maps and plates and figures. Mark 8.
- Felsen, F., *Der Indigo und seine Konkurrenten*. Berlin 1909. gr. 4. 76 SS. mit 134 Mustern. Gebunden. Mark 10.
- Franke, G., *Handbuch der Brikettbereitung*. 2 Bände. Bd. I: Brikettbereitung aus Steinkohlen, Braunkohlen u. sonstigen Brennstoffen. Stuttgart 1909. gr. 8. XV u. 653 SS. mit 9 Tafeln u. 255 Figuren. Mark 22.
- Grossmann, J., *Die Schmiermittel. Methoden zu ihrer Untersuchung und Wertbestimmung*. 2. Auflage. Wiesbaden 1909. 8. 294 SS. mit 45 Figuren. Leinenband. Mark 6,50.

- Haenig, H.**, Der Graphit. Technische Monographie. Wien 1909. 8 mit 29 Figuren. Mark 4.
- Jolles, A.**, Die Nahrungs- und Genußmittel, ihre Herstellung und Verfälschung. Wien 1909. 8. Mark 3.
- Küster, F. W.**, Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner u. Physiker. 9., neu berechnete Auflage. Leipzig 1909. 8. 106 SS. Leinenband. Mark 2,40.
- Lassar-Cohn, Praxis der Harnanalyse.** 4. Auflage. Hamburg 1909. 8. 80 SS. Mark 1,20.
- Lindner, P.**, Mikroskopische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben, mit Einführung in die technische Biologie, Hefenreinkultur und Infektionslehre. 5., neubearbeitete Auflage. Berlin 1909. gr. 8. 582 SS. mit 4 Tafeln u. 277 Figuren. Leinenband. Mark 21.
- Löwenhaupt, E.**, Leitfaden für die chemischen Schülerübungen. Leipzig 1909. 8. 137 pg. kart. Mark 1,80.
- Mayer, M.**, Über einige Gasreaktionen, Methanbildung und Kohlenoxyd-Kohlensäuregleichgewicht. Karlsruhe 1908. 8. 136 SS. mit 21 Figuren. Mark 4.
- Meyer, W.**, Ausgewählte Kapitel über Chemie. 2 Teile (I: Anorganische, II: Organische Chemie). Berlin 1909. kl. 8. 131 u. 47 SS. kart. Mark 3,20.
- Mohr, O.**, Physik und Chemie der Gärungsgewerbe. Teil I: Physik der Gärungsgewerbe. Berlin 1909. gr. 8. mit 182 Figuren. Leinenband. Mark 8.
- Realenzyklopädie der gesamten Pharmazie.** Begründet von E. GEISLER und J. MOELLER. 2., umgearbeitete Auflage, herausgegeben von J. Moeller und H. Thoms. Band 12. Wien 1909. gr. 8. 704 SS. mit Figuren. Jeder Band Mark 18.
- Rosanow, B.**, Kursus der physiologischen Chemie, nebst Leitfaden für die qualitative und quantitative Analyse des Harns. (Russisch.) Kasan 1909. 8. 145 SS. Mark 6.
- Rose, T. K.**, The Precious Metals, comprising Gold, Silver u. Platinum. London 1909. 8. 312 pg. with figures. cloth. Mark 6,20.
- Rupe, A.**, Anleitung zum Experimentieren in der Vorlesung über organische Chemie. Braunschweig 1909. gr. 8. 140 SS. mit 30 Figuren. Mark 4,50.
- Satava, J.**, Zwei Studien über Saccharometer. (Normale Oberflächenspannung von Flüssigkeiten in der aräometrischen Technik; der Brauereisaccharometer.) Prag 1908. gr. 8. 58 pg. Mark 1,20.
- Spiegel, L.**, Chemische Konstitution und physiologische Wirkung. Stuttgart 1909. (AHRENS-HERZsche Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.) gr. 8. 96 SS. Mark 3,90.
- Stodel, G.**, Les Colloïdes en Biologie et en Thérapeutique. Le Mercure colloïdal électrique. Paris 1908. 8. Mark 5.
- Walland, H.**, Chemisches Praktikum (qualitative Analyse) für höhere Lehranstalten. Wien 1909. gr. 8. 105 SS. Gebunden. Mark 2.
- Watts, W. M.**, Index of Spectra. Appendix T: Arc- and spark-spectra of Tantalum, Zirconium and Lanthanum. Sydenham 1909. 4. 84 pg. Mark 8,50.
Index of Spectra. Revised edition with Appendix A—S. Mark 132.
- Wentzel, F.**, Beiträge zur optischen Sensibilisation der Chlorsilbergelatine. Berlin 1908. 8. 117 SS. Mark 3.
- Zehenter, J.**, Über neuere Methoden der organischen Elementaranalyse, mit besonderer Berücksichtigung des Dennstedtschen Verfahrens. Innsbruck 1908. 8. 45 SS. Mark 1,20.

