

Num. 5579

039

# CHEMISCHES ZENTRALBLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM  
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER

~~DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.~~

  
P. 52/1909

~~DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.~~  
WYKŁADY  
114

80. JAHRGANG (5. FOLGE. 13. JAHRGANG) 1909. II

VIERTES QUARTAL. OKTOBER BIS DEZEMBER.  
SEITE 1105—2216.

80  
4.  
1105-22  
1909

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.



~~Institut für Deutsche  
Chemisches Institut  
Berlin~~

F 506 c

BERLIN,  
KOMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.

~~CHEM. NIEORG.~~  
1909  
~~L. inw.~~ 377

Price list

1. 1000

2. 2000

3. 3000

4. 4000

5. 5000

6. 6000

7. 7000

8. 8000

9. 9000

10. 10000

11. 11000

12. 12000

# Chemisches Zentralblatt.

1909 Band II.

Nr. 14.

6. Oktober.

## Apparate.

Hermann Serger, *Ein neuer Eistrichter*. Gelegentlich der Bearbeitung des Fettes von Extractum Tanaceti konstruierte der Vf. bei der *Best. der Stearinsäure* in Mischungen fester, gesättigter Fettsäuren nach HEHNER-MITCHELL einen *Eistrichter*, welcher die Trennung der ausgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge besser gestattet als die bisher verwendete Methode, ohne durch anhängende Mutterlauge zu hohe Resultate zu geben. Trichter *B* (Fig. 43) ist in Mantel *A* bei *G* eingeschliffen, *C* ist eine Gummihülle, die den Goochtiiegel *D* luft- u. wasserdicht mit *B* verbindet. Man füllt den Raum zwischen *A* und *B* bis nahe an den Rand des Goochtiiegels mit kleinen Eisstückchen, ebenso Schale *E*. Durch Hahn *F* erfolgt der Ablauf. An das Trichterrohr schließt man eine Saugflasche u. die Wasserluftpumpe an. Wenn der Apparat  $\frac{1}{2}$  Stunde mit Eis gestanden hat, kann man die Krystalle in der Stearinsäurelsg. quantitativ absaugen. Man kocht dann den Goochtiiegel mit h. A. aus, verdampft die Lsg. im gewogenen Schälchen u. wägt nach dem Trocknen bei 100°. — Zu beziehen von der glastechnischen Anstalt HEINTZ in Stützerbach. (Pharm. Zentralhalle 50. 641—42. 5/8. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie d. Univ. Jena.)

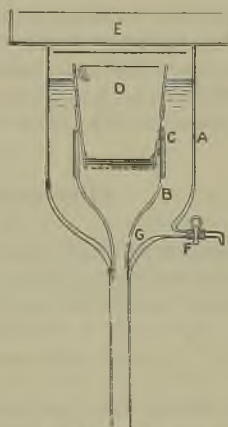


Fig. 43.

Wilhelm Volkmann, *Neue Formen von Rohrstativen und Kreuzmuffen*. Die Rohrstative bestehen aus einem Gußstück, sie stellen einen Dreifuß mit Aufsatz dar. Der Aufsatz ruht auf zwei Stellschrauben und einem flachen, geschlitzten, breiten Fuß, der ein enges Aneinanderschieben zweier Stativ ermöglicht. Die Klemmschraube ermöglicht, 6—13 mm weite Stäbe oder Röhren festzuklemmen. Noch dünnere Stäbe können von der Kreuzmuffe gehalten werden. Beide App. passen in ihren Dimensionen zu den von dem Vf. 1905 angegebenen Normaltypen. Bezugsquelle Mechaniker FRANZ WAX, Berlin N4., Invalidenstr. 42. (Physikal. Ztschr. 10. 646—47. 15/9. [2/8.])

W. A. ROTH-Greifswald.

Wilhelm Volkmann, *Billige und handliche Vorschaltwiderstände*. Der Vf. macht alle optischen Verss. — allerdings bei bester Ausnutzung des Lichtes — mit einer 5 Amp.-Bogenlampe (220 Volt). Der dabei vorgeschaltete Widerstand (Preis ca. 1,50 Mark) ist ein Gewebe, dessen Kette aus Asbestfäden, dessen Einschlag aus Neusilberdraht besteht (10 × 55 cm), und das  $\wedge$ -förmig auf einem Holzklotz mit  $\square$ -Bandeisenbügel befestigt wird. (Bezugsquelle SCHNIEWINDT in

Neuenrade-Westfalen.) Ähnliche Widerstände, die in verschiedenen Längen, Breiten und Widerstandswerten hergestellt werden, sind namentlich auch für Wechselstrom ausgezeichnet verwendbar. (Physikal. Ztschr. 10. 645—46. 15/9. [2/8.])

W. A. ROTH-Greifswald.

R. Olizy, *Studium der Empfindlichkeit der Aräometer*. Besprechung der physikalischen Gesetze, auf denen die Anwendung des Aräometers beruht. Die Empfindlichkeit eines Aräometers läßt sich wesentlich steigern, wenn man es vor dem Gebrauch mit Filtrierpapier abwäscht, welches man mit konz. NaOH getränkt hat. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 1149—62. Juni.) HENLE.

Wilfred W. Scott, *Eine neue Verbrennungspipette*. Dieselbe wird von E. H. SARGENT & Co. in Chicago angefertigt u. besteht aus einem oben mit einem Capillarrohr in Verb. stehenden Glaszylinder, der unten durch einen Stopfen verschlossen wird, durch welchen Drähte hindurchgehen. Dieselben stehen mit Klemmschrauben in Verbindung u. setzen sich fort, der eine in eine Pt-Spirale, der andere in einen dickeren, isolierten Draht, um welchen sich die Spirale herumwindet, und in den sie am oberen Ende übergeht. Der Zylinder ist mit Hg gefüllt, welches durch eine seitliche Öffnung und einen Schlauch mit einer ebenfalls mit Hg gefüllten Hohlkugel kommuniziert. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 118—19. Febr.) HENLE.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Ferencz Jüttner, *Die chemische Reaktionskinetik und eine neue Painlevésche Transcendente*. Eine Betrachtung der Theorie der chemischen Kinetik vom mathematischen Standpunkt aus (vgl. auch Ztschr. f. physik. Ch. 65. 595; C. 1909. I. 1136). (Jahresber. d. Schlesischen Gesellsch. f. vaterländ. Kultur. Mathemat. Sektion. 4/5.\* Breslau. Sep. vom Vf.) LEIMBACH.

E. Cohen, *Der Einfluß des Druckes (bis 1000 Atmosphären) auf die Löslichkeit*. Der Vf. hat gemeinsam mit L. R. Sinnige den Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit von Zinksulfat und Cadmiumsulfat bei 25° untersucht. Die Versuchsanordnung wird später mitgeteilt werden. Die Ergebnisse sind folgende:

Druck	Löslichkeit von ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Löslichkeit von CdSO <sub>4</sub> · <sup>8</sup> / <sub>8</sub> H <sub>2</sub> O
1 Atmosphäre . . .	57,95	76,80
250 „ . . .	57,93	77,40
500 „ . . .	57,91	78,00
750 „ . . .	57,73	78,36
1000 „ . . .	57,55	78,73.

Die Zahlen bedeuten Gramme anhydriertes Salz in 100 g H<sub>2</sub>O. Bei Zinksulfat tritt also eine Abnahme, bei Cadmiumsulfat eine Erhöhung der Löslichkeit durch Drucksteigerung ein. Die analytischen Befunde stimmen ausgezeichnet mit den Ergebnissen einer elektrometrischen Unters. überein. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 600. 15/8. [24/5.\*] Aachen. Hauptvers. d. Deutschen BUNSEN-Gesellschaft. Utrecht.)

SACKUR.

Emil Cohnstaedt, *Untersuchungen über die Wasserhaut und damit zusammenhängende Oberflächenvorgänge*. (Vorläufige Mitteilung.) Jeder Körper besitzt eine in ihrer Dicke — bei chemisch gleichen Substanzen — von der Oberflächenbeschaffenheit abhängende Wasserhaut. Nach langer Zeit wird bei konstantem Wasserdampfdruck ein Gleichgewichtszustand erreicht. Druckerniedrigung des

Gases ohne Änderung der Feuchtigkeit ändert die Wasserhaut nicht. Aus der Temperaturfunktion der Wasserhaut berechnet der Vf. die *Oberflächenspannung Wasser/Luft* zu 0,085. Der *POUILLET*sche Effekt beruht nicht auf der Kontraktion des W. an der Substanzoberfläche, sondern ist mit der Auflösung der Wasserhaut verknüpft. Bestrahlen mit ultraviolettem Licht regeneriert eine verlorene Wasserhaut. Die Abfallszeit einer zu dicken Wasserhaut zeigt bei verschiedenen Metallen einen Zusammenhang mit der Spannungsreihe.

Die in Vakuumröhren beobachtete Druckerhöhung hängt eng mit der B. und dem Verschwinden der Wasserhaut an der inneren Glaswand und den Elektroden zusammen. Ein Vakuumrohr verhält sich im Anfangszustand so, als ob im wesentlichen der gerade vorhandene Wasserdampf der alleinige Stromträger sei. Ein *GEISSLER*sches Rohr ist ganz allgemein ein allseitig geschlossenes Vakuumknallgasvoltmeter. Wie der Voltaeffekt ist auch die lichtelektrische Ermüdung auf die Wasserhaut zurückzuführen (anodische Polarisation, Sauerstoffanlagerung, nicht Oxydation). Die Metallstrahlung und ähnliche Phänomene beruhen ebenfalls wahrscheinlich primär auf der B. von positiv geladenen Sauerstoffionen aus der Wasserhaut des Metalls (B. von  $H_2O_2$  oder einem Stickoxyd etc.). Das von Al erzeugte „Metallgas“ läßt sich von porösen Körper oder destilliertem W. absorbieren. Die typischen Rkk. gehen dabei auf letztere Substanzen über. (Physikal. Ztschr. 10. 643—45. 15/9. [11/8.] Frankfurt a/M. Phys. Inst. d. Phys. Ver.) W. A. ROTH-Greifsw.

**D. Vorländer** und **H. Hauswaldt**, *Achsenbilder flüssiger Krystalle*. Die Achsenbilder der fl. Krystalle im polarisierten Licht sind in ihren einfachen Grundformen u. in den komplizierteren Formen mit denen der festen Krystalle identisch, nur ist die Mannigfaltigkeit geringer; da die Fl. stets optisch einachsige sind. Durch Spannungen u. Verzerrungen können sekundär zweiachsige Bilder entstehen. Die Krystalle lassen sich unter gewissen Druckbedingungen winkelförmig knicken, so daß Doppelkrystalle entstehen. Fl. Krystallschichten, welche klar u. durchsichtig sind, bleiben auch bei der Knickung klar. Die Knickung kann planparallel wie keilförmig erfolgen. Mit den durch Spannung doppeltbrechend gewordenen amorphen Schmelzen und Gläsern haben die fl. Krystalle nichts gemein.

Die auf 9 großen Tafeln zusammengestellten Photographien sind meist im grünen Quecksilberlicht ( $546,1 \mu\mu$ ) gemacht (inaktive Krystalle, zirkularpolarisierende Krystalle, trüb u. klar; Knickung, B. von Doppelkrystallen; Übergang einachsiger Krystalle in zweiachsige; Achsenbilder ohne Deckglas). (Abh. d. Kaiserl. Leop. Carol. Dtsch. Akad. d. Naturf. 90. 107—19. [30/10.] Magdeburg-Halle a/S.)

W. A. ROTH-Greifswald.

**A. A. Jakowkin**, *Über den osmotischen Druck zusammengesetzter Lösungen*. Unter zusammengesetzten Lsgg. versteht man solche Lsgg., die eine oder mehrere Substanzen in einem gemischten Lösungsmittel enthalten. Zur Betrachtung soll hier nur der einfachste Fall kommen, bei dem irgend eine unter den Versuchsbedingungen nicht flüchtige chemisch-reine Substanz in einem Gemisch zweier flüchtiger Lösungsmittel gel. ist. Es ergibt sich leicht, daß die Größe des osmotischen Drucks, d. h. des Drucks der Lsg. auf eine halbdurchlässige Wand, welche die Lsg. von dem zusammengesetzten Lösungsmittel trennt, nicht nur von der Temp. und der Konzentration, sondern auch von der Zus. des zusammengesetzten Lösungsmittels abhängen muß. Es muß auch nach *MARY* (C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 395) die Zusammensetzung des Lösungsmittels auf beiden Seiten der halbdurchlässigen Wand beim Eintreten des osmotischen Gleichgewichts ungleich sein. Theoretisch aber läßt sich ableiten, daß sich das zusammengesetzte Lösungsmittel mit der zusammengesetzten Lsg. in dem Falle im osmotischen Gleichgewicht befindet, wenn das Verhältnis der Molekularwurzeln der Dampfdrucke der

einzelnen Bestandteile des Lösungsmittels für beide Phasen das gleiche sein wird. Dieses Gesetz läßt die Größe des osmotischen Druckes der zusammengesetzten Lsg. bestimmen, wenn die Dampfdrucke der Komponenten des zusammengesetzten Lösungsmittels auf der ganzen seine Zus. zeigenden Strecke bekannt sind, u. wenn diese Drucke bei den zu erforschenden Lsgg. gleichfalls bekannt sind.

Zu den Verss. wurde als Lösungsmittel ein Gemisch von W. und Äthylenglykoläther,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2 \\ | \qquad | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2 \end{array}$ , benutzt, als zu lösende Substanz gereinigtes und kristallisiertes Glycerin, d. h. eine Substanz, die sich in W. gut, in Äthylenglykoläther nicht löste. Nach des Vfs. Theorie der Lsgg. (Sonderabhandlung: „Zur Theorie der Lsgg.“, *ARRHENIUS*-Jubelband) unterscheidet sich der osmotische Druck für verd. Lsgg. von dem Gasdruck praktisch nicht, wenn die Affinität der gel. Substanz zum Lösungsmittel wie bei Glycerin und W. bedeutend ist. Ist die Affinität aber nur schwach, so hängt der osmotische Druck von der Konstante der Assoziation ab und ist ihrer Größe annähernd proportional. Glycerin ist nun in dem Äthylenglykoläther unl., die Affinität zwischen beiden ist also gleich Null oder sehr unbedeutend. Denkbar ist nur eine kolloidale Lsg. mit unbedeutendem osmotischem Druck. Wenn man daher die Stärke des Lösungsmittels durch Zusatz immer größerer Mengen des Äthers zum W. vergrößert, während die Konzentration des Glycerins konstant gehalten wird, so wird der Dissoziationsgrad der Verb. des Glycerins mit W. vergrößert und auf diese Weise die Assoziationskonstante verringert werden. Es muß folglich der osmotische Druck, trotz der Unveränderlichkeit der Konzentration des Glycerins, in dem Maße abnehmen, wie die Stärke des Äthers zunimmt. Und so erwies es sich auch in Wirklichkeit.

Die Versuchsergebnisse der Erforschung von Partialtensionen des Äthers u. W. aus Lsgg., die in ihnen Glycerin bei gleicher Konzentration (368 g auf 1000 g der Lsg.) bei 50° bildet, sind folgende: In den ersten drei Verss., bei denen die Äthermenge 20 Gew.-% nicht überstieg, bleibt der osmotische Druck praktisch konstant, vom 4. Vers. an nimmt er ab u. in den letzten Verss. erweist er sich fast zehnmal kleiner als in den ersten. Diese Erscheinung läßt sich nur dadurch erklären, daß die Assoziationskonstante zwischen Glycerin und W. in dem Maße, wie der Äther zugesetzt wird, stark abnimmt, da der Äther dem Glycerin W. entzieht und auf diese Weise den Dissoziationsgrad ihrer Verb. vergrößert. Das Diagramm mit dem Verhältnis  $\frac{100 - A}{A}$ , worin  $A$  die Menge Äther und  $100 - A$  die Menge W. in

Molekülprozenten der Lsg. bedeutet, als Abszisse u. das Verhältnis des osmotischen Drucks zum Gasdruck als Ordinate erinnert an die Kurve, welche die Abhängigkeit des Verhältnisses des osmotischen Drucks zum Gasdruck von der Assoziationskonstante zum Ausdruck bringt. (*Ztschr. f. physik. Ch.* 67. 309—20. 17/8. [Januar.] St. Petersburg. Technolog. Inst.)

LEIMBACH.

**H. Freundlich**, *Die Bedeutung der Capillarchemie für technische und physiologische Fragen*. Die Ausführungen gipfeln darin, daß man bei den meisten Vorgängen, zu deren Deutung die Capillarchemie herangezogen wird (Färben, Gerben, Vorgänge auf der photographischen Platte, biologische Prozesse wie Enzymrkk., Fällung der Agglutininbakterien etc.), neben der capillarchemischen Seite auch die rein chemische, osmotische u. a. m. nicht vernachlässigen darf. In vielen Fällen werden chemische Rkk. zeitlich und ursächlich durch Adsorptionsvorgänge eingeleitet. (*Ztschr. f. angew. Ch.* 22. 1393—95. 9/7.)

HÖHN.

**F. Cornu**, *Zur Theorie der Kolloide*. Vf. stellt folgende Thesen auf: 1. Der kolloide Zustand — also der Zustand disperser Systeme mit vektoriellen Eigen-

schaften der einzelnen Phasen — ist ein allgemeiner Zustand der Materie (P. P. VON WEIMARN, ROHLAND, CORNU). — 2. Es gibt kontinuierliche Übergänge zwischen den Kolloiden über die fl. Krystalle zu den Krystalloiden, ebenso wie es Übergänge gibt zwischen den Solen über die reversiblen Hydrosolen zu den ionisierten Legg. (Suspensionstheorie). — 3. Die Sole sind entweder + oder — elektrisch geladen, verhalten sich also den Ionen analog (elektrische Theorie von JEAN BILLITZER). — 4. Die Koagulation der Sole erfolgt durch alle möglichen Energiearten (Wärme, Licht, Schall etc.); die B. eines Nd. in einer ionisierten Lag. erfolgt nur durch spezielle Energiearten (Affinität). — 5. Kolloide vermögen Krystalloide zu adsorbieren (Gesetz der Homoisochemite CORNUS). Hierdurch erklärt sich die Mannigfaltigkeit der Verbb. der lebendigen Substanz (Absorptionstheorie von VAN BEMMELEN). — 6. Ebenso wie durch Quellung (Adsorption) können auch durch den inversen Vorgang (Schrumpfung) stöchiometrische Verbb. entstehen. — 7. Die durch Schrumpfung u. Quellung entstandenen Körper besitzen krystalloide Doppelgänger. — 8. Ein allgemeines Kennzeichen aller dispersen Systeme ist die BROWNSCHE Molekularbewegung. — 9. Die den Kolloiden spezifische Energieart ist die Oberflächenenergie. Die molekular- und iondispersen Systeme können als Spezialfälle von Kolloiden betrachtet werden. — 10. Der disperse Zustand ist der Urzustand der Materie. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 4. 305. Mai.) ETZOLD.

H. T. Barnes und A. N. Shaw, *Eine Erscheinung bei der elektrischen Entladung von spitzen Konduktoren*. ZELENY (Phys. Rev. 25. 305 [1907]; 26. 448 [1908]) beobachtete beim Studium der Einwirkung von Feuchtigkeit auf elektrische Entladungen zuerst auf Stahlnadeln die Bildung mikroskopischer, gefärbter Abscheidungen. Die Vf. haben diese Untersuchungen wieder aufgenommen und untersuchen die Niederschläge genauer, indem sie verschiedene Metalle als Elektroden verwenden und den Einfluß von Feuchtigkeit bei dieser Rk. systematisch beobachten. *Aluminium, Zink, Stahl, Cadmium* gaben die relativ größten Ndd., dann folgten *Zinn, Magnesium, Silber, Messing* und *Kupfer*; *Platin* lieferte nach 40 Min. einen leichten Anflug von Substanz, bei Blei, Nickel und Palladium war es zweifelhaft, ob sich ein Beschlag bildete, Gold gab keine Abscheidung. Die Form der Gebilde wird genau beschrieben (körnig, röhrenförmig, bezw. eiszapfenartig, glatt etc.). Wenn die Metalle die positive Elektrode bildeten, war die Menge des Nd. größer, als wenn sie negativ waren. Abstand u. Potentialdifferenz zwischen den Spitzen spielen eine große Rolle; für Al, Stahl u. Zn erwies sich ein Abstand von 2 cm als Optimum. Die Zeit, während welcher die Entladung erfolgt, ist für die Ausbeute nur von untergeordneter Bedeutung, dagegen ist es von Wichtigkeit, wie oft die Elektrodenspitzen benutzt werden. War die Luft, in der sich die Entladung vollzog, mit *Wasserdampf* gesättigt, so nahm der Betrag der gebildeten Substanz stark zu. Bei vollständiger Trockenheit wurde kein Nd. gebildet. Da man bei Ggw. von nur einer Spur Feuchtigkeit eine Ausbeute erhält, die mindestens gleich der Hälfte der Maximalausbeute ist, so muß die Feuchtigkeit offenbar katalytisch wirken.  $\text{CO}_2$  beeinflußt die B. des Nd. nicht. Mit feuchtem Sauerstoff erhielt man eine Ausbeute, die um 50% höher ist als bei Anwendung von feuchter Luft. Die B. von Ozon scheint bei der Rk. keine Rolle zu spielen. Läßt man die neue Luft um die Spitzen zirkulieren, so erhält man bedeutend größere Mengen Nd. Ob der Druck von Einfluß ist, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Die Vf. sind der Ansicht, daß es sich bei der B. der Ndd. um die *Oxyde* der betreffenden Metalle handelt (mit Ausnahme des Pt, bei dem der Nd. aus Pt-Schwarz besteht). Wahrscheinlich kondensieren sich zunächst um die O-Ionen Wassertropfen, und an der Berührungsfäche mit dem Metall bildet sich dann ein Oxyd-

ring, der sich durch Oberflächenspannung in einer dünnen Schicht um den Tropfen zieht.

**John Zeleny** schließt sich im allgemeinen den obenstehenden Ausführungen an und vervollständigt sie durch einige theoretische Bemerkungen. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **82**. 336—50. 30/6. [29/4.\*] Montreal. MC GILL Univ. u. Minnesota, Univ.)  
BUGGE.

**J. A. Crowther**, *Über den Einfluß der Temperatur auf die Ionisation*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. **82**. 103; C. 1909. I. 1379.) Der Vf. hat die Ionisation durch X-Strahlen in Luft bei der Temp. der fl. Luft gemessen. Mehrfach wiederholte Verss. zeigen, daß bei  $-170^{\circ}$  die Ionisation in einem bestimmten Vol. Luft konstanter D. normal ist. Es ist also, wenn man die Verss. von MC CLUNG mit in Betracht zieht, die Ionisation innerhalb  $-170^{\circ}$  und  $+273^{\circ}$  unabhängig von der Temp. des Gases. Ferner wurde die Ionisation von *Methyljodid* und *Äthyljodid* bei verschiedenen Temp. ( $14-184^{\circ}$ ) bestimmt. Bei diesen Verss. wurde die Erwärmung des Ionisationsgefäßes durch einen elektrischen Ofen vorgenommen. Hierbei ist zu beachten, daß sowohl Methyl-, als auch Äthyljodid bei hohen Temp. leicht durch Kautschuk diffundieren, derartige Verschlüsse am App. also zu vermeiden sind. Auch für Methyl- und Äthyljodid erwies sich der durch X-Strahlen erzeugte Ionisationsbetrag als unabhängig von der Temp., vorausgesetzt daß die D. des Gases konstant blieb. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **82**. 351 bis 357. 30/6. [29/4.\*] Cambridge. ST. JOHNS Coll.)  
BUGGE.

**Pierre Weiss**, *Sind die magnetischen Zustände verschiedene Phasen?* Auszug aus einem auf dem Kongreß der internationalen Vereinigung zur Materialprüfung zu Kopenhagen gehaltenen Bericht. Die bisher geäußerten Anschauungen über das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Eisen widersprechen sich. Doch spricht nichts gegen ihre kristallographische Identität. Auch die Theorie des Ferromagnetismus erfordert keine Unterscheidung der zwei Phasen  $Fe\alpha$  und  $Fe\beta$ . Es besteht nur eine Analogie, keine Identität mit den Erscheinungen beim Komprimieren von einem Gase, wo eine scharf definierte neue Phase auftreten kann. Der Umwandlungspunkt ist dem F. oder Kondensationspunkt daher nicht genau entsprechend und nicht gleich scharf definiert. Die allotrope Natur des  $\gamma$ -Eisens ist weniger zweifelhaft. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **27**. 593—97. 15/6.)  
W. A. ROTHE-Greifswald.

**H. A. Lorentz**, *Die Betrachtungsweisen der Theorie der Gase in ihrer Anwendung auf andere Gebiete*. Es werden die wichtigsten Lehren der kinetischen Gastheorie besprochen, u. es wird gezeigt, wie die dieser Theorie zugrunde liegenden Prinzipien mit Erfolg auch zur Erklärung vieler Erscheinungen auf anderen Gebieten der physikalischen Chemie herangezogen worden sind, wie sie insbesondere in der Elektrochemie und Thermochemie, in der Theorie der Lsgg. u. in der Lehre von den Emulsionen eine große Rolle spielen. (Chemisch Weekblad **6**. 655—78. 28/8. [12/6.\*])  
HENLE.

**J. Stark**, *Über die Ionisierung von Gasen durch Licht*. Die Absorption des Lichtes ist die notwendige Voraussetzung für die ionisierende Wrkg. Aus diesem Grunde erklärt der Vf. manche älteren Beobachtungen von LENARD (Ann. der Physik [4] **1**. 486 u. **3**. 298; 1900) anders als LENARD, der Ionisation durch ultraviolettes Licht angenommen hatte, nämlich als lichtelektrischen Effekt an festen und fl., in den Gasen suspendierten Körpern. Erst PALMER hat 1908 die Ionisierung von Sauerstoff durch ultraviolettes Licht oberhalb  $\lambda = 1 \times 10^{-5}$  cm nachgewiesen. — Der Vf. hat früher abgeleitet, daß die Absorption von Licht in langwelligen



Banden keine Ionisierung des absorbierenden Atoms oder Moleküls zur Folge hat, während sie in kurzwelligen Banden bei genügender Strahlungsdichte die Ionisierung bewirkt, und zwar um so häufiger, je größer bei gleicher Häufigkeit der Quanten die Frequenz ist. Das gilt für alle drei Aggregatzustände, doch liegen die Verhältnisse für Gase am einfachsten. Die Methoden zum Nachweis der Ionisierung werden eingehend diskutiert. Die Methode des lichtelektrischen Effektes zum Nachweis der Ionisierung durch Licht versagt bei kleinen Frequenzen. Die Leitfähigkeitsmethode versagt, wenn die Zunahme der Leitfähigkeit durch die Belichtung nur klein ist gegen die Leitfähigkeit ohne Belichtung. Sie ist für feste und fl. Körper kaum anzuwenden. Die bei Gasen möglichen Fälle werden ausführlich diskutiert. Am besten legt man an das Gas eine Spannungsdifferenz kleiner als die Ionisierungsspannung und beobachtet bei sinkendem Druck die Stromstärke, während das Gas durch Licht in dem Gebiet seiner kurzwelligen Bande bestrahlt wird. Geht die Stromstärke dabei durch ein Maximum, so hat das absorbierte Licht das Gas ionisiert. Eine dritte mögliche Methode, die Kanalstrahlenmethode, ist schwer zu realisieren.

Der Vf. experimentiert mit Dämpfen von *Anthracen*, *Diphenylamin*,  $\alpha$ -*Naphthylamin* u. *Diphenylmethan*, die sich in einem pipettenförmigen, bestrahlten, erhitzten und hoch evakuierten Quarzgefäß mit eingekitteten Nickelstahlelektroden befinden. Als Strahlenquelle dient eine Quecksilberlampe, deren wirksames Licht zwischen 185 u. 380  $\mu\mu$  liegt. Die untersuchten Substanzen besitzen zwischen 185 u. 400  $\mu\mu$  kurzwellige Banden, fluorescieren in Lsg. stark und zeigen in festem Zustande einen starken, lichtelektrischen Effekt. Ihr Dampfdruck kann durch verschiedenes Erhitzen stark variiert werden. Alle untersuchten Dämpfe zeigen mit abnehmender Temp. (Dampfspannung) ein deutliches Maximum und nach einem Minimum ein nochmaliges, oft starkes Ansteigen. Der Vf. schätzt die Dampfdrucke bei der maximalen Ionisierung auf ca. 50 mm. Die Spannung-Stromstärkekurven werden abgebildet und diskutiert. Verss. mit Bzl. und Naphthalin sind weniger schlüssig, weil ihr Absorptionsgebiet zu weit nach dem Ultraviolett zu liegt. Die Zentra der kurzwelligen Absorptionsbanden sind gelockerte Valenzelektroden der C-Atome der kondensierten Benzolringe. (Physikal. Ztschr. 10. 614—23. 15/9. [August.] Aachen. Phys. Inst. d. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. P. H. Trivelli, *Die photographische Platte als physiko-chemisches System*. Besprechung der Lichtempfindlichkeitsverhältnisse bei den Silberhaloiden und den verschiedenen Arten photographischer Platten, des Einflusses, welchen Bindemittel, Sensibilisation u. Desensibilisation auf die Lichtempfindlichkeit ausüben, des Prozesses der Entw. des photographischen Bildes und der Einw. chemischer u. physikalischer Natur, unter denen die photographische Platte verändert wird. (Chemisch Weekblad 6. 341—57. 15/5. [17/4.\*]) HENLE.

H. Greinacher, *Einfluß der  $\alpha$ -Strahlen auf die elektrische Leitfähigkeit der festen Dielektrika*. (Vgl. Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 11. 179; C. 1909. I. 1793.) BECQUEBEL und BECKER haben gefunden, daß die Leitfähigkeit fester Isolatoren zunimmt, wenn sie der Einw. von Radiumstrahlen ausgesetzt werden. Diese Verss. wurden mit  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlen angestellt. Der Vf. studiert den Einfluß der  $\alpha$ -Strahlen auf die Leitfähigkeit fester Dielektrika. Die hierzu erforderliche Versuchsanordnung ist in der oben zitierten Abhandlung beschrieben. Als Dielektrikum diente eine *Schellackschicht* zwischen einer Al- und einer Messingplatte; der Kondensator wurde von den  $\alpha$ -Strahlen eines *Poloniumpräparates* getroffen, deren Einw. durch einen beweglichen Schirm aufgehoben werden konnte. Aus dem Ionisationsstrom des Poloniumpräparates, der Zahl der Ionen, die ein  $\alpha$ -Teilchen pro Sekunde er-

zeugt, und der Ladung eines  $\alpha$ -Teilchens ergab sich, daß 2 qcm der Oberfläche des Prod. ca. 2 Millionen  $\alpha$ -Teilchen pro Sekunde lieferten. Die Kurve, welche die Veränderungen des Stromes darstellt, zeigt, wie bei Einw. der  $\alpha$ -Strahlen der Strom stärker wird; er erreicht bald ein Maximum und nimmt dann wieder ab bis zu einem Wert, der dem Anfangswert nahekommt. Macht man die  $\alpha$ -Strahlung unwirksam, so wird der ursprüngliche Wert wieder erreicht. Bei erneuter Einw. der  $\alpha$ -Strahlen wiederholt sich die Kurve nicht; es tritt eine schwache, aber konstante Zunahme des Stromes auf, bis man die Strahlen wieder ausschaltet. — Was die theoretische u. mathematische Behandlung dieser Erscheinungen anbetrifft, so muß auf das Original verwiesen werden. (Le Radium 6. 219—24. Juli. [9/7.] Zürich. Phys. Inst. der Univ.)

BUGGE.

**B. Hodgson**, *Die Leitfähigkeit von Dielektrika unter dem Einfluß von Radiumstrahlen*. Die Verss. wurden unter allen erdenklichen Vorsichtsmaßregeln mit sehr reinen Substanzen ausgeführt. Die angewendeten Feldstärken schwankten zwischen 100 und 500 Volt/cm, die Stromstärken wurden mit dem Quadrantelektrometer gemessen. Bei Abwesenheit von Radiumsalzen war die Stromstärke bei schwerem Paraffinöl, festem Paraffin und Ebonit kaum meßbar, jedenfalls nicht größer als  $10^{-14}$  Amp. Bei Einw. der Strahlen von 5 mg Radiumbromid, die vor dem Auftreffen auf die Elektroden bereits einige cm des Dielektrikums passieren mußten, stieg die Stromstärke sofort auf  $1,5-5 \cdot 10^{-12}$  (je nach den Versuchsbedingungen), und nahm bei längerer Einw. der Strahlen noch weiter langsam zu. Wurde das Ra-Salz entfernt, so nahm die Leitfähigkeit langsam ab u. erreichte den Anfangswert erst nach längerer Zeit. Die Resultate stimmen mit den Ergebnissen JAFFÉS überein (Ann. der Physik [4] 25. 257; C. 1908. I. 917). (Philos. Magazine [6] 18. 252—58. August.)

SACKUR.

**K. George Falk**, *Die Veränderung des Brechungsindex mit der Temperatur*. II. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 86; C. 1909. I. 814). Die vorliegende Abhandlung betrifft Verss. mit *Isobutylacetat*, *n. Buttersäureäthylester*, *Isoamylacetat*, *Methylhexylketon*, *Nitrobenzol*, *Monomethylanilin*, *Benzylcyanid* und *Benzaldehyd*. Die Versuchsdaten, die im einzelnen aus dem Original zu ersehen sind, zeigen, daß bei der Berechnung des Brechungsvermögens für Temp. zwischen  $10-80^\circ$  der Ausdruck  $(n^2 - 1) / d$  mit steigender Temp. fallende Werte, während der Ausdruck  $(n^2 - 1)(n^2 + 2) / d$  für normale (nicht tautomere) Substanzen mit steigender Temp. steigende Werte gibt.  $(n - 1) / d$  gab in einigen Fällen steigende, in anderen fallende Werte. Bei der Berechnung der Molekularrefraktionen mit Hilfe der BRÜHLSchen Werte für die Atomrefraktionen wurden Werte erhalten, die mit den bei niedrigen und den bei hohen Temp. experimentell ermittelten Werten gleich gut übereinstimmen. Der Gleichgewichtszustand zwischen zwei Formen tautomerer Substanzen kann mit Hilfe des Brechungsvermögens nur qualitativ ermittelt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 806—21. New-York City, Columbia Univ., Phönix Phys. Lab.)

ALEXANDER.

**O. v. Baeyer und E. Gehroke**, *Über den Zeemaneffekt in schwachen Magnetfeldern*. Die früheren Verss. der Vf. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 423; C. 1908. II. 568) bedürfen einer kleinen Korrektur, weil die Dispersion der Interferenzplatte berücksichtigt werden muß. Es wurden neue Verss. mit den drei Hauptlinien des Quecksilbers angestellt. Die Zusammenstellung der für  $\frac{e}{m}$  erhaltenen Werte u. der Vergleich mit den Ergebnissen anderer Beobachter zeigt nahezu Übereinstimmung mit der spezifischen Ladung der Kathodenstrahlen. Eine vollständige Gleichheit

zwischen den den einzelnen Linien zukommenden Werten besteht jedoch nicht. Für die beiden gelben Linien 577 und 579  $\mu\mu$  unterscheiden sich die  $\frac{e}{m}$ -Werte unzweifelhaft um einige %. Wie diese Abweichungen zu erklären sind, steht noch dahin. (Ann. der Physik [4] 29. 941—55. 10/8. [8/6.] Charlottenburg. Physik. Techn. Reichsanstalt.)

SACKUB.

**F. Haber** und **H. J. Hodsman**, *Die Zusammensetzung der Gase in sehr heißen Flammen*. Es werden die Verss. von HABER u. LE ROSSIGNOL an der Kohlenoxydknallgasflamme (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 181; C. 1909. I. 1471) fortgesetzt. Der Wasserdampfgehalt des Gases spielt eine Rolle, und mit befeuchtetem Kohlenoxyd

erhält man besonders regelmäßige Werte:  $K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} P_{O_2}^{1/2}}$ , aber etwas höher als mit trockenem Gas. Die Werte, welche mit feuchtem CO erhalten werden, leiten auf Temp., welche mit denen von HABER und LE ROSSIGNOL gegebenen übereinstimmen. Je größer der Teildruck des Sauerstoffs im Flammengase wird, um so stärker macht sich ein endothermes Prod. geltend, welches sich aus dem Sauerstoff bildet. Qualitativ konnte Ozon in der Flamme nachgewiesen werden. Die Ausdehnung der Unters. auf die Acetylenflamme bestätigte, daß der Dissoziationszustand der Gase in der Kohlenoxydknallgasflamme durch die Zus. der abgezogenen Proben so weit richtig dargestellt wird, als nicht der Einfluß des endothermen, aus Sauerstoff entstehenden Prod. die Verhältnisse trübt.

Der von den Vf. zur Gasentnahme benutzte Silberapp. endet in einer dickwandigen Silbercapillare, welche sich in die Mündung des passend verjüngten Glasrohres Metall an Glas einschiebt. Diese Vorrichtung vermag die B. von W. aus Wasserstoff und Sauerstoff wesentlich unvollkommener hintanzuhalten als die Vereinigung von Kohlenoxyd u. Sauerstoff zu Kohlensäure. Das Studium der Wasserstoffsauerstoffflamme bestätigte dies. Es werden aus dieser Flamme Gase gewonnen, welche nicht dem Gleichgewichte bei der Flammentemp., sondern demjenigen einer tieferen auf dem Abkühlungswege durchlaufenen Temp. angehörten. Qualitativ ist in der Wasserstoffsauerstoffflamme ebenfalls Ozon nachzuweisen. Dagegen bereitet der Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd Schwierigkeiten. Eine theoretische Erörterung führt zu dem Schluß, daß die thermischen Gleichgewichtsgehalte für Ozon und für Wasserstoffsuperoxyd nicht notwendig bei den Flammentemp. bereits erhebliche Werte haben müssen.

Bei allen drei Flammen entstehen nitrose Prodd., deren Konzentration am Flammensaume am größten ist. Bei der Acetylensauerstoffflamme, welche am meisten nitrose Prodd. lieferte, wurde in vorläufiger Art festgestellt, daß die nitrosen Prodd., berechnet auf Stickoxyd im Rauchgase, etwas über 4 Vol. auf 100 Mol. CO<sub>2</sub> ausmachen. Was die Temp. der drei untersuchten Flammen angeht, so ist die Kohlenoxydknallgasflamme die kälteste, die Acetylenknallgasflamme die heißeste. Nach Ansicht der Vf. hat die Kohlenoxydknallgasflamme eine Temp. von 2600°, die Wasserstoffsauerstoffflamme eine Temp. von 2800—2900° und die Acetylensauerstoffflamme eine Temp. von über 3000°. Auch halten Vf. die elektrische Dissoziation in den Flammengasen über 2500° aufwärts für das Verständnis der chemischen Verhältnisse vornehmlich von Bedeutung. (Ztschr. f. physik. Ch. 67. 343—83. 17/8. [2/4.] Karlsruhe. Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem. an d. techn. Hochschule.)

LEIMBACH.

**H. Schottky**, *Messung von spezifischen Wärmen mit einem neuen Flüssigkeitscalorimeter*. Der Vf. verbessert ein früher von ihm benutztes Calorimeter (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 425; C. 1908. II. 1964) dadurch, daß er das mit Pentan gefüllte,

zugleich als Thermometer dienende Gefäß mit einem Vakuummantel umgibt. Der App. wird auf 0° gehalten; die zu untersuchende Substanz wird in ein reagensglasähnliches Gefäß geworfen, das wie bei einem BUNSENSchen Eiscalorimeter von der Meßflüssigkeit umgeben ist, die bei dem App. des Vfs. den Vakuummantel in einem Spirälröhrchen durchsetzt. Das aufwärts steigende Rohr verzweigt sich in die Meßcapillare und in ein umgebogenes Rohr mit Kugel und Hahn, das zum Füllen des App. u. zum Einstellen des Meniscus dient. Da das Pentan durch alle Schliffe kriecht, ist letzteres Rohr zum Teil mit  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. gefüllt. Die einzuführende Substanz befindet sich in einer Metallhülse, die gerade in das Calorimetergefäß hineinpaßt. Die Substanz wird in einem elektrisch geheizten Dampfbade mit Ä. vorgewärmt, so daß die Mitteltemp. der Substanzen 17—18° ist. Die Korrektur für die von 0° verschiedene Endtemp. wird für jede Capillare direkt u. indirekt ermittelt.

Der Vf. bestimmt folgende *Molekularwärmen*: *Mercuriosulfat* (30,94), *Bariumchlorid* (entwässert 17,96, monohydratisch 28,18, dihydratisch 37,29), *Kaliumferrocyanid* (entwässert 79,10, trihydratisch 110,97), *Zinkvitriol* (100,1), *Bleisulfid* (17,67), *Bleichlorid* (18,31), *Bleibromid* (18,97), *Bleijodat* (19,49), *Natriumthiosulfat* (anhydrisch 34,91, pentahydratisch 86,22). Die Molekularwärme der Bleihalogenide steigt also mit wachsendem At. Gew. des Halogens nicht unerheblich an. Die spezifische Wärme des  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  steigt zwischen 0 und 34° stark an, weil bei 39° der Umwandlungspunkt liegt. Ähnliches gilt für das Natriumthiosulfatpentahydrat. (Physikal. Ztschr. 10. 634—39. 15/9. [26/7.] Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

## Anorganische Chemie.

O. de Vries, *Moderne Strukturchemie an Hand der Wernerschen Theorie*. Vf. legt dar, wie die WERNERSchen Theorien eine Reihe von Isomerieerscheinungen auf anorganischem Gebiete erklären, wie sie neues Licht werfen auf die Zus. von basischen Salzen u. von Mineralien, wie sich aus den WERNERSchen Anschauungen eine neue Theorie der SS. und Basen ergibt, und wie auch die Eigenschaften gewisser komplexer organischer Metallverb. u. von Beizenfarbstoffen bei Anwendung der WERNERSchen Betrachtungen ihre Erklärung finden. (Chemisch Weekblad 6. 387—96. 5/6. [11/3.\*]) HENLE.

Richard Hosking, *Die Viscosität von Wasser*. Die kürzlich mitgeteilten Werte (Philos. Magazine [6] 17. 502; C. 1909. I. 1794) müssen nach erneuter Revision lauten:  $\eta_{60} = 0,005\,500$ ,  $\eta_{25} = 0,008\,926$  und  $\eta_0 = 0,017\,928$  in c. g. s.-Einheiten. KNIBBS hat aus POISEUILLES Beobachtungen die Zahl  $\eta_{10} = 0,013\,107$  berechnet (Journ. Roy. Soc. of N. S. Wales 31). Stellt man alle bekannten zuverlässigen Werte von  $\eta$  zusammen, so erhält man eine Interpolationsformel:

$$\eta_t = \frac{\eta_0}{1 + k_1 t + k_2 t^2},$$

doch kann man die  $k$ -Werte nur immer in Intervallen von 25° berechnen. Man erhält dann folgende Tabelle:

	$k_1$	$k_2$		$k_1$	$k_2$
0—25°. . .	0,034 45	0,000 235	50— 75°. . .	0,0364	0,000 175
25—50°. . .	0,035 44	0,000 195	75—100°. . .	0,0390	0,000 142.

(Philos. Magazine [6] 18. 260—63. August.)

SACKUR.

E. Paternò und A. Mazzucchelli, *Über die Emissionsspektren einiger Elemente bei hohen Temperaturen.* (Gaz. chim. ital. **39**. I. 584—89. — C. 1909. I. 339.)

W. A. ROTH-Greifswald.

F. Olivari, *Über das Molekulargewicht des Selen in Lösung.* (Vergl. S. 103.) In *Mercurichlorid* behalten die Lsgg. der Elemente der Schwefelgruppe die Farbe der Elemente, nämlich gelb für S, rot für Se, während Te nicht unverändert in Lsg. geht. Wiewohl geschm.  $\text{HgCl}_2$ , S und Se löst, löst es sich selbst kaum in diesen Metalloiden. In den Systemen  $\text{HgCl}_2$ -S u.  $\text{HgCl}_2$ -Se tritt keine Rk. (weder B. von Kalomel, Quecksilberselenid etc.) ein, dagegen wird eine solche beim Tellur wohl nach der Gleichung:  $2\text{HgCl}_2 + \text{Te} = \text{Hg}_2\text{Cl}_4 + \text{TeCl}_2$  beobachtet. Kryoskopische Molekulargewichtsbest. mit  $\text{HgCl}_2$ , F. 287,5°, ergaben für *Schwefel* 252, 270, bzw. 256,2, ber. für  $\text{S}_8$  256, für *Selen* dagegen in verd. Lsgg. Werte, die zwischen  $\text{Se}_8$  und  $\text{Se}_4$  schwankten, sich aber bei Erhöhung der Konzentration dem Werte  $\text{Se}_8$  näherten. Graphisch dargestellt bilden diese Werte eine einer Dissoziationskurve ähnliche Kurve. Vielleicht erleiden in Lsg. auch die mehratomigen Elemente, ähnlich den Molekularverbb., eine allmähliche Dissoziation, die von der besonderen Wrkg. des Mediums, von der Verdünnung u. von der Temp. abhängt. Jedenfalls erleiden die Moleküle  $\text{Se}_8$  in  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. durch Verdünnung Dissoziation. Das Molekül  $\text{S}_8$  besitzt eine größere Beständigkeit als das Molekül  $\text{Se}_8$ . (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. II. 94—100. 15/8. Parma. Chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Arthur Rosenheim und Max Pritze, *Über einige komplexe selenhaltige Anionen.* Die Vf. wollten feststellen, in welcher Richtung die *Komplexität schwefelhaltiger Anionen bei Ersatz des Schwefels durch Selen verändert* wird. Sie untersuchten daher *Metallsalze der Selencyanwasserstoffsäure* u. die *Hg-Salze der selenigen Säure*.

I. Metallselencyanide. Aus einer wss. Lsg. von 2 Mol.  $\text{KSeCN}$  und einer konz. Lsg. von 1 Mol.  $\text{HgCl}_2$  entsteht *Quecksilberselencyanid*,  $\text{Hg}(\text{SeCN})_2$ ; weiße Nadeln; werden durch h. W. zers. unter Abscheidung von Se. Zur Analyse wurde mit  $\text{HCl}$  gekocht, das quantitativ abgeschiedene schwarze Se auf einem Goochtiiegel abfiltriert, bei 100° getrocknet und im Filtrat  $\text{HgS}$  ausgefällt. Aus einer warmen, wss. Lsg. von 1 Mol.  $\text{KSeCN}$  und einer solchen von 1 Mol.  $\text{HgCl}_2$  entsteht die *Verb.  $\text{Hg}(\text{SeCN})\text{Cl}$* , gelbliche Nadeln (aus sd. W.); zers. sich bei längerem Kochen mit W. unter Abscheidung von Se; l. in absol. A. Aus einer gemischten wss. Lsg. von 3 Mol.  $\text{KSeCN}$  und 1 Mol.  $\text{HgCl}_2$  kristallisiert die *Verb.  $\text{KHg}(\text{SeCN})_3$*  aus; gelbe Nadeln, wl. in k. W., leichter l. in sd. W. Aus einer wss. Lsg. von 4 Mol.  $\text{KSeCN}$  und 1 Mol.  $\text{HgCl}_2$  entsteht die *Verb.  $\text{K}_3\text{Hg}(\text{SeCN})_4$* , bernsteingelbe Tafeln (aus absol. A.), sl. in W. und A. — *Verb.  $\text{CoHg}(\text{SeCN})_4$* ; grünlichblaue, mkr. Kristalle. —  *$\text{ZnHg}(\text{SeCN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$* ; weiß, kristallinisch. Die B. dieser Salze durch doppelte Umsetzung beweist, daß das K-Salz das komplexe Anion,  $[\text{Hg}(\text{SeCN})_4]'$ , enthält. Gestützt wird diese Beobachtung durch das *molekulare Leitvermögen* der wss. Lsg. des *K-Salzes*;  $\Delta$  bei 25°  $= \mu_{1024} - \mu_{32} = 22,3$  reziproke Ohm. — Es zeigt sich demnach, so wohl in bezug auf die Verbindungstypen wie auf die Komplexität der Verbb., die vollständige Analogie der Quecksilberselencyanide mit den Quecksilberrhodaniden (vgl. ROSENHEIM, COHN, Ztschr. f. anorg. Ch. **27**. 280; C. 1901. II. 199). Dagegen bilden weder zweiwertiges Co, noch dreiwertiges Fe oder Cr isolierbare Komplexverbb. mit Selencyanwasserstoffsäure.

II. Quecksilberselenite. Abweichend von einer Angabe von LEY (ABEGG, Handbuch d. anorg. Ch. II. 2. 663) gelang es den Vf. nicht,  $\text{HgO}$  in wss. Lsgg. von seleniger S. zu lösen. Setzt man aber zur sd. Fl. tropfenweise  $\text{KOH}$  oder  $\text{NaOH}$ , oder behandelt man  $\text{HgO}$  mit einer Lsg. von Alkalihydroselenit, oder fällt man die Lsg. von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ , so entsteht *Quecksilberselenit*,  $\text{HgSeO}_3$ ; weißes Krystalpulver, unl. in W. u. verd. k.  $\text{HNO}_3$ , ll. in  $\text{HCl}$ ; wird durch Alkali

unter Abscheidung von  $\text{HgO}$  zers.; l. sich in Natriumselenitlsgg. in größeren Mengen, und aus diesen Lsgg. wird entsprechend LEY durch Alkalihydroxyd kein  $\text{HgO}$  ausgefällt, sie enthalten wahrscheinlich komplexe Quecksilberselenitanionen. Zur Analyse wurde die schwach salzsaure Lsg. unter Erwärmen auf dem Wasserbad portionenweise mit einigen g Ammoniumpersulfat in nicht zu verd. Lsg. versetzt, nach  $\frac{1}{2}$ -stünd. Stehen wurde mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stark angesäuert, bis zum Aufhören der Gasentw., bezw. Verschwinden des Chlorgeruches gekocht, nach dem Erkalten 100 ccm gesättigtes  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser zugesetzt und sofort ein lebhafter  $\text{CO}_2$ -Strom eingeleitet. Nach dem Vertreiben des überschüssigen  $\text{H}_2\text{S}$  wurde das  $\text{HgS}$  sorgfältig ausgewaschen u. im Goochtiiegel gesammelt. — Aus konz. Lsgg. von 1 Mol.  $\text{HgCl}_2$  und 2 Mol.  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  entsteht beim Eindampfen zur Krystallisation *Quecksilber-natriumselenit*,  $\text{Hg}(\text{SeO}_3\text{Na})_2$ , weiße, ziemlich beständige Krystalle; zers. sich bei Zusatz von reinem W. oder Alkali unter B. des Quecksilberselenits (ist also schwächer komplex als das analoge Sulfid). Aus einer Lsg. von 1 Mol.  $\text{HgCl}_2$  und 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  krystallisiert beim Einengen *Quecksilbernatriumchloridselenit*,  $\text{Cl}\cdot\text{Hg}\cdot\text{SeO}_3\cdot\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; weiße Nadeln; wird durch W. zersetzt.

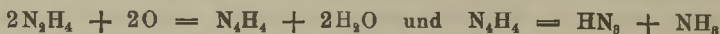
Es bestehen also unzweifelhaft komplexe *Mercuriselenitanionen*, jedoch nur in Ggw. eines Überschusses von Selenitanionen, sonst zerfallen sie in Quecksilberselenit und Selenitanionen. Bestätigt wird dies durch die Leitfähigkeit von *Mercuriselenit* in Natriumselenitlsgg. bei 25°;  $K\chi = \frac{[\text{Hg}(\text{SeO}_3)_2'']}{[\text{SeO}_3'']}$  ist für die konzentrierteren

Natriumselenitlsgg. konstant; die Rk. verläuft nach  $\text{HgSeO}_3 + \text{SeO}_3'' \rightleftharpoons [\text{Hg}(\text{SeO}_3)_2'']$ . Bei geringerer Selenitkonzentration ist der Reaktionsverlauf offenbar komplizierter, wohl infolge einer stattfindenden Hydrolyse. (Ztschr. f. anorg. Ch. 63. 275—81. 16/8. [4/7.] Wissensch.-chem. Lab. Berlin N.)

BLOCH.

**A. W. Browne** und **F. F. Shetterly**, *Über die Oxydation des Hydrazins*. IV. Die in der vorliegenden und den früheren Abhandlungen (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 221; C. 1909. I. 983) beschriebenen Verss. erstrecken sich auf mehr als 30 Oxydationsmittel, die in der Absicht geprüft wurden, die Mengen Stickstoffwasserstoffsäure und Ammoniak zu bestimmen, welche bei der *Oxydation des Hydrazins* entstehen. Die Rk. verläuft mit verschiedenen Oxydationsmitteln in saurer Lsg. auf wenigstens dreierlei Weise, und zwar a) unter B. ziemlich großer Mengen von  $\text{HN}_3$  und  $\text{NH}_3$ ; b) unter B. von wenig oder keiner  $\text{HN}_3$ , aber großen Mengen von  $\text{NH}_3$  und c) unter B. von wenig oder keiner  $\text{HN}_3$  und wenig oder keinem  $\text{NH}_3$ . Typische Oxydationsmittel für die drei Oxydationsweisen sind: für a)  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KClO}_3$  und Kaliumpersulfat; für b)  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$  u.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; für c)  $\text{KJO}_3$ ,  $\text{HgO}$  und  $\text{HgCl}_2$ . Das Verhalten des Hydrazins gegen die drei Gruppen von Oxydationsmitteln läßt sich in der folgenden Weise erklären:

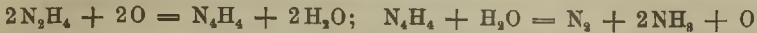
a) Oxydierende Mittel, wie  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KClO}_3$  und Kaliumpersulfat zers. Hydrazinsulfat in saurer Lsg. unter Bildung wechselnder Mengen von Zwischenprodd., wie „Buzylen“,  $\text{HN}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$  oder „Aminotriimid“,  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{N} < \begin{matrix} \text{NH} \\ | \\ \text{NH} \end{matrix}$ , die sich weiter unter B. von  $\text{HN}_3$  und  $\text{NH}_3$  zersetzen. Der Reaktionsverlauf könnte den beiden Gleichungen:



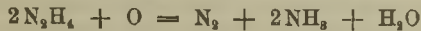
entsprechen.

b) Oxydierende Agenzien der zweiten Klasse, wie  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zers. das Hydrazinsulfat in saurer Lsg. unter B. wechselnder Mengen eines Zwischen-

prod., wie „Tetrazon“,  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{NH}_2$ , das unter den Versuchsbedingungen unter B. von  $\text{N}_2$  und  $\text{NH}_3$  zerfällt. Diese Rk. könnte den Gleichungen:



entsprechen, bezw. durch die einfache Gleichung:



ausgedrückt werden.

c) Oxydierende Agenzien der dritten Klasse, wie  $\text{KJO}_3$ ,  $\text{HgO}$  und  $\text{HgCl}_2$ , zers. Hydrazinsulfat in saurer Lsg. bei  $100^\circ$  wahrscheinlich ohne B. intermediärer Kondensationsprodd. oder, falls doch solche Zwischenprodd. entstehen, wie z. B. aus dem Verhalten von  $\text{HgO}$  gegen unsymm. sekundäre Hydrazine geschlossen werden könnte, so werden diese sofort vollkommen ohne B. von  $\text{HN}_3$  und  $\text{NH}_3$  oxydiert. Bei gewissen oxydierenden Agenzien scheint die Rk. gleichzeitig auf zweierlei oder sogar nach jeder der drei Weisen zu verlaufen. Im allgemeinen wird der Reaktionsverlauf stark beeinflusst durch die Temp., durch die Konz. des Hydrazins, der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder des Alkalis, sowie des Oxydationsmittels, durch das Potential des Oxydationsmittels u. durch die sonstigen Versuchsbedingungen. Gegen die von THIELE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2681) ausgesprochene Vermutung, daß die verschiedenen Ausbeuten an  $\text{HN}_3$  unter verschiedenen Bedingungen bei gegebenem Oxydationsmittel oder unter gleichen Bedingungen bei verschiedenen Oxydationsmitteln ganz oder hauptsächlich durch die wechselnde Oxydierbarkeit der Stickstoffwasserstoffsäure unter wechselnden Bedingungen veranlaßt würden, ist einzuwenden, daß die Ausbeuten an  $\text{NH}_3$  bei Oxydationsmitteln der zweiten Klasse sehr oft beträchtlich größer sind, als der theoretischen Menge bei Oxydationsmitteln der ersten Klasse entsprechen würde. Sodann stehen bei einem gegebenen Oxydationsmittel der ersten Klasse die Ausbeuten an  $\text{HN}_3$  und  $\text{NH}_3$  meist im umgekehrten Verhältnis zueinander. Dies würde bei der Annahme THIELES voraussetzen, daß durch Oxydation von  $\text{HN}_3$   $\text{NH}_3$  gebildet werden könne, was nach den Verss. von DENNIS und BROWN (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 577; C. 1904. II. 290) in Wirklichkeit nicht der Fall ist.

Die Vermutung der Vf., daß es möglich sein würde, eine einfache Beziehung zwischen dem Potential der verschiedenen Oxydationsmittel und deren Fähigkeit,  $\text{HN}_3$  aus Hydrazin zu bilden, festzustellen, hat sich nicht bestätigt, weil zu viele Faktoren die Rk. beeinflussen. Auf Grund der maximalen Ausbeuten an  $\text{HN}_3$ , welche in jedem Falle erhalten werden können, ergibt sich folgende Reihenfolge der hauptsächlichsten Oxydationsmittel: Kaliumpersulfat (40,3),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (38,5),  $\text{KClO}_3$  (22,4),  $\text{KClO}_4$  (22,4),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (13,6),  $\text{KBrO}_3$  bei Ggw. von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (11,2),  $\text{KJO}_3$  bei Ggw. von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (11,2),  $\text{KBrO}_3$  (6,68),  $\text{PbO}_2$  (4,10),  $\text{KMnO}_4$  (3,19),  $\text{MnO}_2$  (2,32). Gewisse Beziehungen scheinen auch zu bestehen zwischen dem Oxydationsvermögen der verschiedenen Oxydationsmittel u. der Stellung der in ihnen enthaltenen Elemente im periodischen System. So hat sich gezeigt, daß die Tendenz,  $\text{HN}_3$  zu bilden, sowohl bei den Chloraten, Bromaten und Jodaten, als auch bei freiem Cl, Br und J im umgekehrten Verhältnis zu den Atomgewichten schwankt. Während  $\text{H}_2\text{SO}_4$  keine  $\text{HN}_3$  gibt, entsteht bei der Einw. von Selensäure eine merkbare, bei Einw. von Tellursäure eine größere Menge  $\text{HN}_3$ . Das Verhalten von  $\text{KMnO}_4$  ist sehr ähnlich dem des Kaliumchromats, während sich das Verhalten von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nicht sehr von dem der Nickel- u. Kobaltseesquioxyde unterscheidet. Merkbare Mengen  $\text{HN}_3$  werden bei Einw. von  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  gebildet. Wenn auch diese scheinbaren Analogien zum Teil zufällige sein können, so ist es doch wahrscheinlich, daß das Verhalten der oxydierenden Agenzien gegen  $\text{N}_2\text{H}_4$  wenigstens in gewissem Umfange von der Stellung im periodischen System abhängig ist.

Wasserstoffsuperoxyd ist das geeignetste Mittel zur *Darst. von Stickstoffwasserstoffsäure*, sobald es darauf ankommt, die S. in sehr reinem Zustande zu gewinnen, da sowohl  $H_2O_2$ , als auch Hydrazin leicht rein erhalten werden können, und nur eine einzige Dest. unter geeigneten Bedingungen erforderlich ist. Es ist möglich, daß die Ausbeuten erhöht werden können, wenn nicht wss. Lsgg. und ein organ. Derivat des  $H_2O_2$  verwendet werden. Aber selbst wenn diese Voraussetzung zutreffen sollte, werden aus gegebenen Mengen  $N_2H_4$  auch nicht annähernd so große Mengen  $HN_3$  gewonnen werden können, wie sie THIELE und STOLLÉ (l. c.) bei der Einw. von Alkylnitriten auf Hydrazin erhalten haben, weil bei der Einw. von  $H_2O_2$  oder ähnlicher Oxydationsmittel neben  $HN_3$   $NH_3$  gebildet wird, so daß 1 Mol.  $HN_3$  aus 2 Mol.  $N_2H_4$  wahrscheinlich die höchste zu erwartende Ausbeute darstellt. Bei der THIELESchen Methode dagegen ist die maximale theoretische Ausbeute doppelt so groß, da die N-Atome sowohl von  $N_2H_4$ , als auch von  $N_2O_5$  an der Synthese des Nitrinringes teilnehmen.

Da kleine Mengen von  $HN_3$  mittels der  $FeCl_3$ -Probe (DENNIS, BROWNE, l. c.) nachgewiesen werden können, und Hydrazin sich leicht in  $HN_3$  überführen läßt, kann eine Methode zum *Nachweis von Hydrazin* auf die Überführung in  $HN_3$  gegründet werden. Die Empfindlichkeit der Probe hängt ab von der Fähigkeit des gewählten Oxydationsmittels,  $HN_3$  zu bilden. Handelt es sich um den Nachweis sehr kleiner Mengen  $N_2H_4$ , so empfiehlt es sich, die auf der Verwendung von Äthylnitrit beruhende THIELESche Methode zu benutzen, während für den Nachweis größerer Mengen auch Agenzien, wie  $HNO_3$ ,  $H_2O_2$  oder  $KClO_3$ , gut verwendet werden können. Die Methode ist nicht anwendbar, wenn neben  $N_2H_4$ ,  $HN_3$  oder deren verseifbare Derivate, sowie Sulfozylsäure, Ameisensäure, Mekonsäure oder andere mit  $FeCl_3$  eine rötliche Färbung gebende Substanzen zugegen sind.

Auf der Annahme, daß Hydrazin vollkommen zu  $N_2$  und  $H_2O$  oxydiert werde, sind verschiedene *Methoden zur Best. von Hydrazin durch Oxydationsmittel und zur Best. oxydierender Agenzien durch Reduktion mittels Hydrazin* gegründet worden. Bei einigen dieser Methoden wird jedoch auch  $NH_3$  als Reaktionsprod. gebildet, bei anderen sowohl  $NH_3$ , als auch  $HN_3$ . Es ist in jedem Falle möglich, die Versuchsbedingungen so zu gestalten, daß  $N_2H_4$  quantitativ in  $N_2$  und  $H_2O$  übergeführt wird, doch muß geprüft werden, ob dies unter den gegebenen Versuchsbedingungen in Wirklichkeit der Fall ist, wenn Fehler vermieden werden sollen.

Die *Analogie zwischen Hydrazin und dessen Substitutionsprod.* ergibt sich 1. aus der B. von Anilin bei Einw. von FEHLINGScher Lsg. auf Phenylhydrazin (E. FISCHER, LIEBIGs Ann. 190. 67) entsprechend der B. von  $NH_3$  aus  $N_2H_4$ ; 2. aus der B. von Diazobenzolimid, entsprechend der B. von  $HN_3$  aus  $N_2H_4$ , bei der Oxydation von Phenylhydrazin mittels  $H_2O_2$  (WURSTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2631) und 3. aus der B. aromatischer Azoimide, entsprechend der B. von  $HN_3$  aus  $N_2H_4$ , bei der Oxydation primärer aromatischer Hydrazine durch verschiedene oxydierende Agenzien (CHATTAWAY, Journ. Chem. Soc. London 91. 1323; 93. 270; C. 1907. II. 1067; 1908. I. 1386). (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 783—99. Juli. Ithaca, N. Y. Cornell Univ.)

ALEXANDER.

**J. Norman Collie**, *Notiz über eine merkwürdige Eigenschaft des Neons*. Bekanntlich leuchten manche Gase, wenn man sie mit Quecksilber schüttelt. Besonders auffallend ist diese Eigenschaft beim Neon. Bei gewöhnlichem Druck, sowohl wie bei Drucken von 120—200 mm tritt beim Schütteln von Ne mit Hg ein intensives Leuchten auf. Spuren von Feuchtigkeit verhindern das Leuchten. Auch minimale Mengen von  $CO_2$  verringern das Leuchtvermögen, während spektroskopische Mengen von H nur wenig Einfluß auszuüben scheinen. Je reiner das Ne ist, desto besser leuchtet es. In Quarzröhren ist die Erscheinung bei Atmo-



sphärendruck viel heller als in Glasröhren. Nach mehrstündigem Schütteln läßt das Leuchten merklich nach und wird schließlich sehr schwach. Läßt man Induktionsfunken durch das Gas gehen, so regeneriert sich das Leuchtvermögen wieder. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 82. 378—80. 30/6. [6/5.\*]) **BUGGE.**

**E. Dorn**, *Dopplereffekt bei Kanalstrahlen von Neon*. Der Vf. hat bei der Neonlinie 6335 Angström eine deutliche Trennung der ruhenden u. der bewegten Linie erhalten, bei anderen Linien eine starke Verbreiterung. (Physikal. Ztschr. 10. 614. 15/9. [16/8.] Halle a. S. Phys. Inst. d. Univ.) **W. A. ROTH-Greifswald.**

**W. E. Ringer**, *Die Wasserstoffionenkonzentration in verdünnten Lösungen von Phosphorsäure und von Mono- und Dinatriumphosphat*. Je 10 ccm einer Phosphorsäurelg., die im l 20,76 g  $P_2O_5$  enthielt, wurden mit wechselnden Mengen  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH versetzt, die Lsg. jedesmal auf 100 ccm verd. und die Wasserstoffionenkonzentration dieser Lsgg. gemessen. Die für letztere ermittelten Werte liegen zwischen 0,0108 ( $H_3PO_4$ ) und  $5,2 \cdot 10^{-13}$ ; für  $NaH_2PO_4$  betrug der Wert  $7,5 \cdot 10^{-6}$ , für  $Na_2HPO_4$   $5,3 \cdot 10^{-9}$ , für  $Na_2PO_4$   $8,7 \cdot 10^{-13}$ . Die Kurve, welche die Abhängigkeit der H-Ionenkonzentration von der Zus. der Lsgg. zum Ausdruck bringt, zeigt zwei Knicke; der erste liegt da, wo die Zus. der Lsg.  $NaH_2PO_4$  geworden ist, der zweite liegt in der Hauptsache etwas jenseits der Abszisse von  $Na_2HPO_4$ . Die Abszisse von  $Na_2PO_4$  zeigt keine Besonderheiten. (Chemisch Weekblad 6. 446—52. 26/6. Utrecht. Physiol. Lab. d. Reichsuniv.) **HENLE.**

**J. D'Ans**, *Zur Kenntnis der sauren Sulfate*. IV. *Saure Sulfate des Kaliums*. (III. vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 61. 91; C. 1909. I. 903.) Der Vf. hat mit **L. Medicus** zunächst die Grenzlgg. für verschiedene saure Sulfate des K bei 25° bestimmt. Es schiebt sich zwischen  $K_2H(SO_4)_2$  und  $KHSO_4$  ein nadelförmiges saures Sulfat ein, dessen Zus. der Verb.  $K_2SO_4 \cdot 6KHSO_4$  von **STORTENBEKER** (Rec. trav. chim. Pays-Bas 21. 399; C. 1903. II. 822) entspricht, das aber nach dem Vf. 1 Mol. Krystallwasser enthält, welches bei 180° leicht entweicht. Beide Sulfate sind wohl identisch und werden vom Vf. vorläufig als  $K_Y$  bezeichnet. Grenzpunkt  $K_2SO_4$ — $K_2H(SO_4)_2$ ; bei 18° sind in 1000 g Lsg. 1,206 Mole  $H_2SO_4$  und 1,115 Mole  $K_2SO_4$ , bei 25° 1,31 : 1,27 Mole; Grenzpunkt  $K_2H(SO_4)_2$ — $K_Y$ ; bei 25° in 1000 g Lsg. 1,99 Mole  $H_2SO_4$  und 1,33 Mole  $K_2SO_4$ ; Grenzpunkt  $K_Y$ — $KHSO_4$ ; bei 18° in 1000 g Lsg. 2,337 Mole  $H_2SO_4$ , 0,8150 Mole  $K_2SO_4$ , bei 25° 2,35 : 1,04. Für die Isotherme des  $KHSO_4$  wurden weiter erhalten: 2,345 Mole  $H_2SO_4$ ; 1,032 Mole  $K_2SO_4$ , 2,83 : 0,67, 4,13 : 0,22, 5,36 : 0,15. Bestst. zwischen den Grenzpunkten  $K_2H(SO_4)_2$ — $K_Y$  und  $K_Y$ — $KHSO_4$  ergaben noch 2,03 Mole  $H_2SO_4$ ; 1,24 Molen  $K_2SO_4$ , bzw. 2,17 : 1,13. Es lassen sich also keine Anhaltspunkte (auch bei der mkr. Prüfung des Bodenkörpers nicht) für das Auftreten eines weiteren sauren Sulfats des K zwischen  $K_2H(SO_4)_2$  u.  $KHSO_4$  bei 25° erkennen. Die Isothermen 18 u. 25° weisen ganz analogen Verlauf u. analoge Gestalt auf. — Die Verbb.  $4K_2SO_4 \cdot 3H_2SO_4 \cdot H_2O$  u.  $7K_2SO_4 \cdot 6H_2SO_4 \cdot H_2O$  von **ARZALIER** (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 129; C. 1908. II. 756) gehören in das Konzentrationsintervall  $K_2H(SO_4)_2$ — $K_Y$  und  $K_Y$ — $KHSO_4$ . Sie bestätigen den Befund von der Existenz mindestens eines wasserhaltigen sauren Sulfats des K. Die erste Verb. **ARZALIER'S** ist, abgesehen vom Wassergehalt, identisch mit **STORTENBEKER'S** Verb.  $K_2SO_4 \cdot 6KHSO_4 \cdot H_2O$ .

Zur Entscheidung der Frage, ob bei anderen Temp. als 18 und 25° zwischen  $K_2H(SO_4)_2$  und  $KHSO_4$  eines oder mehrere stabile saure Sulfate des K auftreten, wurde die Isotherme 0° aufgenommen unter Berücksichtigung der Möglichkeit des Auftretens einer isomorphen oder isodimorphen Mischungsreihe zweier saurer Sulfate. Es wurden etwa 100 g einer gesättigten  $K_2SO_4$ -Lsg. u. sehr viel Bodenkörper

genommen, und nach Entnahme der Proben für die Analyse wurde jemals eine gemessene, kleine Menge reiner  $H_2SO_4$  zugesetzt. Das Auftreten eines neuen Bodenkörpers wurde durch einen Knick, wie durch Stehenbleiben der  $H_2SO_4$ -Konzentration bei neuen Zusätzen angezeigt. Zwei wohldefinierte saure Sulfate von relativ kleinem Existenzgebiet schieben sich ein, von denen eines wohl mit  $K_7$  identisch ist. Das andere Salz muß nach Lage des Existenzgebietes weniger sauer sein u. wird wohl dem Sulfat  $K_2SO_4 \cdot 3KHSO_4$  von STORTENBEKER nahestehen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 63. 225—29. 16/8. [26/6.] Chem. Inst. d. techn. Hochschule Darmstadt.)

BLOCH.

**D. Gernez, Über die Natur der Änderung, welche Krystalle des Natriumsulfat-heptahydrats in Berührung mit Krystallen des Dekahydrats erleiden.** Die Ursache dieser Änderung hat man zuerst in einer allotropen Modifikation gesehen, ähnlich dem Undurchsichtigwerden des monoklinen Schwefels durch Berührung mit rhombischem. Dann hat man angenommen, daß ein Körper, der zwei Hydrate gibt, spontan aus seiner Lsg. Krystalle des einen absetzt, wenn man ihn in Berührung mit Krystallen des anderen Hydrats bringt; es vollzieht sich eine Umwandlung unter dem Einfluß desjenigen Hydrats, das sich spontan absetzte. Die dritte Erklärung (von VAN'T HOFF, Vorlesungen über theoretische u. physikalische Chemie, I. Teil, S. 62) ist die, daß das Heptahydrat sich nach und nach in eine porzellanartige M. umwandelt, welche zweifellos von einer Zers. in Dekahydrat und wasserfreies Salz herrührt. Die erste Ansicht, daß sich nur die Krystallform, nicht die Zus. ändert, wird widerlegt dadurch, daß die porzellanartige M. tatsächlich Dekahydrat enthält, denn sie verursacht die B. von Krystallen dieses Hydrats in Berührung mit einer übersättigten Lsg. von  $Na_2SO_4$ . Die zweite Erklärung ist nicht möglich, da das Heptahydrat das sich spontan ausscheidende Salz ist; es müßte sich danach eine Umwandlung im umgekehrten Sinne, vom Dekahydrat zum Heptahydrat, vollziehen. Für die dritte Annahme spricht, daß sich in jeder Parzelle der weißen Krystalle Dekahydrat findet. Die beim Vorgang zu bemerkende Wärmetw. entspricht der Erstarrungswärme des Dekahydrats und ist für die Erklärung der Umwandlung nicht heranzuziehen.

Der Vf. greift daher auf eine von ihm früher beobachtete Erscheinung bei der Krystallisation zurück. Wächst ein Krystall in einer Lsg., so schließen die übereinander wachsenden Schichten eine kleine Menge Mutterlauge ein. Die Ggw. dieser Fl. ändert die Durchsichtigkeit der Krystalle nicht merklich. Bringt man jedoch die umgebende Fl. zur Krystallisation, so dringen solche Krystalle in die krystallinen Schichten des anderen, setzen sich beim Abkühlen dort im festen Zustand nieder, ändern die Richtung durchgehender Lichtstrahlen u. rufen die gleiche Wrkg. hervor, wie wenn man einen durchsichtigen Körper (Eis oder Glas) pulvert, ohne daß die Zus. beider Körper eine Änderung erleidet. Der Vf. zeigt dies in bezug auf Natriumsulfat auf indirektem Weg. *Natriumchromatdekahydrat*,  $Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$ , läßt nach dem Schmelzen und Sieden beim Abkühlen ein Tetrahydrat,  $Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$ , auskrystallisieren in einer Lsg., welche bei niedriger Temp. übersättigt ist in bezug auf Dekahydrat. Die Fl. zeigt beim Impfen ähnliche Erscheinungen wie die beim Natriumsulfat, es tritt Opakwerden ein. Hier läßt sich zeigen, daß die Krystalle des Tetrahydrats unverändert sind. Erhitzt man das Gefäß mit den opaleszenten Krystallen über  $22^\circ$  (F. des Dekahydrats) und unter  $60^\circ$  (F. des Tetrahydrats), so sind die Krystalle des Dekahydrats in der übersättigten Lsg. verschwunden, u. die Krystalle des Tetrahydrats sind wieder durchsichtig geworden. *Natriumacetattrihydrat*,  $Na \cdot C_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$ , gibt mit W. zum Sieden erhitzt, dann auf gewöhnliche Temp. abgekühlt, Krystallblätter von  $Na \cdot C_2H_3O_2 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ , umgeben von einer in bezug auf Trihydrat übersättigten Lsg. Berührt man die Fl. mit einem Krystall des Trihydrats, so wird auch sie vollständig opak

durch Eindringen von Krystallen des Trihydrats in solche mit  $1\frac{1}{2}H_2O$ . Erhitzt man nämlich über  $58,7^\circ$  (F. des Trihydrats) u. läßt erkalten, so erhält man wieder durchsichtige Krystalle des Hydrats mit  $1,5H_2O$  und eine in bezug auf Trihydrat übersättigte Lsg. — *Calciumnitrat-tetrahydrat*,  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , gibt ähnlich ein Trihydrat und eine in bezug auf Tetrahydrat übersättigte Lsg., welche beim Aufhören der Übersättigung weiß wird. Erhitzt man den Bodenkörper über  $42^\circ$  (F. des Tetrahydrats), so wird das Trihydrat nach der Abkühlung wieder durchsichtig und von der ursprünglichen übersättigten Lsg. umgeben. Ähnlich ist es mit *Natriumthiosulfat*, mit welchem man ein bei  $50,3^\circ$  schm. Dihydrat erhalten kann.

Bei jedem dieser Salze schm. das höher hydratisierte vor dem sich spontan abscheidenden und ruft durch das Eindringen im krystallinischen Zustand in das Netz des letzteren das Opakwerden hervor. Aus Analogie kann man das Gleiche bei den *Hydraten des Natriumsulfats* schließen, dessen Hydratation zu leicht erfolgt, um sie auf gleiche Weise nachzuweisen. Bei Berührung der übersättigten Lsg. des Dekahydrats mit einem Krystall des Dekahydrats wird jeder Krystall des Heptahydrats opak, ausgehend vom Berührungspunkt, und die Erscheinung pflanzt sich im Inneren des Krystalles wie in einem porösen Körper fort. Diese durch Dekahydrat an dem Heptahydrat verursachte Erscheinung kann das Dekahydrat selbst erleiden unter dem Einfluß der Krystallisation einer eindringenden Fl., z. B. Wasser. Umgekehrt kann man z. B. durchsichtige Krystalle von Eis durch Krystallisation von eindringendem Natriumsulfatdekahydrat weiß und opak machen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 77—84. [12/7.\*])

BLOCH.

**Adolfo Campetti, Absorption und Beweglichkeit der Didymionen.** Geschmolzene Alkalisalze können gefärbtes Licht aussenden, das für die ionisierten Alkalimetalle charakteristisch ist. Daß sie in Lsg. nicht gefärbt sind, kann davon herrühren, daß ihre Ionen dort nicht frei, sondern belastet oder gebunden (hydratisiert) sind. Da die Didymionen unter allen Umständen (in allen wss. Lsgg., im Glas, in fester Form) dieselben charakteristischen Schwingungen aussenden, müßten ihre Ionen frei, nicht hydratisiert sein. Es ist daher von Interesse zu prüfen, ob ihre Ionenbeweglichkeit in wss. Lsg. normal oder anomal ist. Bisher liegen keine Bestat. des Leitvermögens in sehr verd. Lsgg. vor. Der Vf. bestimmt das *Leitvermögen* von *Neodymchlorid* und *-sulfat* zwischen 0 u.  $30^\circ$  u. die *Überföhrungszahl* des Chlorids. Das Äquivalentleitvermögen des  $NdCl_3$  bei unendlicher Verdünnung ergibt sich aus den Messungen, die sich von  $V = 10$  bis  $V = 10000$  erstrecken, bei  $0^\circ$  zu 90,5, bei  $18^\circ$  zu 125,2, bei  $30^\circ$  zu 158,5. Der Dissoziationsgrad in jeder Verdünnung ändert sich mit der Temp. nur wenig; er steigt ein klein wenig mit steigender Temp. Ist die Beweglichkeit des  $Cl^-$  bei  $18^\circ = 65,4$ , so ist die des  $\frac{1}{3}Nd = 59,8$ . Die Überföhrungszahlen werden in einer  $\frac{1}{10}$ - und  $\frac{1}{20}$ -Äq.-n. Lsg. bestimmt. Der Mittelwert ist 0,55 für das  $Cl^-$ . Daraus würden sich die Ionenbeweglichkeiten 68,9 und 50,3 bei  $18^\circ$  berechnen, die mit den aus dem Leitvermögen geschlossenen genügend übereinstimmen. Für das Neodymsulfat nimmt der Dissoziationsgrad mit steigender Temp. ab.

Die äquivalente Beweglichkeit des  $Nd$  ist höher als die des  $Ba$  und  $Sr$ , obwohl man nach der Analogie mit den einwertigen Ionen einen noch kleineren Wert erwarten sollte. Andererseits zeigen andere dreiwertige Ionen, welche keine charakteristischen Absorptionsspektren geben, eine erheblich höhere Beweglichkeit, so daß der eingangs erwähnte Gedankengang LENARDS keine Stütze in den Experimentaldaten findet. Doch ist zu berücksichtigen, daß die elektrischen Messungen nur die mittlere Ionenbeweglichkeit ergeben. Es können, wie bei den Gasen, nebeneinander freie und gebundene Ionen mit sehr verschiedener Beweglichkeit existieren. Auch die optischen Unterss. von T. BECQUEREL sprechen dafür, daß nur ein kleiner

Teil der in der Lsg. befindlichen Ionen jederzeit ganz frei ist, daß die meisten an Molekeln des Lösungsmittels gebunden sind. Die elektrisch gefundene Ionenbeweglichkeit braucht also mit der optischen Absorption in keiner Beziehung zu stehen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 53—58. 18/7.)

W. A. ROTH-Greifswald.

**Boris Stahl**, *Absorptionsspektren der Neodymlösungen*. Die Fraktionierung des Praseodym- und Neodymgemisches erfolgte im wesentlichen nach der Methode von LACOMBE. Besondere Schwierigkeiten bereitet die Entfernung der letzten Spuren von Mn. Die erhaltenen Pr- und Nd Salzlsgg. wurden mit Oxalsäure gefällt, die Oxalate in Oxyd übergeführt und dieses in überschüssiger S. gel. Die Fl. wurde bis zur sirupartigen Konsistenz eingedampft und so lange mit W. versetzt, bis die Lsg. 20% Oxyd enthielt. Das Spektrum einer Lsg. des neutralen Chlorids (10% Chlorid) von 1 cm Dicke zeigte folgende Banden:  $\lambda = 742; 690, 681; 636, 628, 622; 575; 533, 524, 521, 513, 509; 476, 469, 462; 428; 356, 354, 350, 347$ . Die Spektren von sauren Lsgg. der Chloride unterscheiden sich nicht von denen neutraler Lsgg.

Variiert man Konzentration und Dicke der angewandten Flüssigkeitsschicht, so beobachtet man folgendes: Die Bande 742 bleibt unverändert. Zu den Banden 636, 628 und 622 kommt bei wachsender Konzentration und Schichtdicke eine vierte Bande,  $\lambda = 624$ , hinzu. Verdünnt man die Fl., so liefert die Bande 575 drei Komponenten,  $\lambda = 579, 575$  und 572. Die Banden 533—509 werden bei größerer Dicke der Flüssigkeitsschicht zu einer einzigen, starken und breiten Bande. Dasselbe geschieht im gleichen Fall mit den Banden 476—462, während neben 428 noch zwei neue Banden,  $\lambda = 434$  u. 419, auftreten. Bei noch größerer Dicke erscheinen neu die Banden 380, 339 und 328.

Während also das Neodymspektrum sehr bandenreich ist, zeigt das *Praseodymspektrum* nur die Banden 597, 589, 482, 469 u. 444. Bei zunehmender Verdünnung werden diese Banden schwächer; der beim Nd beobachtete Zerfall in Komponenten tritt beim Pr nicht auf. Die Bande 469 findet sich beim Pr und beim Nd, ist aber im ersteren Falle etwas stärker und breiter als beim Nd.

Um die Reinheit der verschiedenen Nd-Fractionen festzustellen, wurden ihre Spektren verglichen mit denen einer immer mehr verd. Lsg. von reinem Pr. Aus den Resultaten dieser Unterss. geht hervor, daß 100 Teile der reinsten Fraktion weniger als 0,05 Teile Pr-Chlorid enthalten. Dies entspricht bei der At.-Gew.-Best. des Nd einem Fehler von weniger als 0,002.

Die obigen Resultate werden verglichen mit Messungen von DEMARÇAY, MUTHMANN, DROSSBACH, FORSLING, FORMANEK und EXNER. Die Hauptabweichungen beziehen sich auf die Gegend  $\lambda = 481-462$ . Der Vf. ist der Ansicht, daß die Hypothese, nach der das Neodym ein Gemisch mehrerer Elemente sein soll, unbegründet ist. (Le Radium 6. 215—19. Juli. [10/7.] Paris. Fac. des sciences, Lab. de chim. analyt.)

BUGGE.

**A. Schweitzer**, *Über das elektrochemische Verhalten des Nickels*. MUSTAD hat festgestellt, daß zur elektrolytischen Abscheidung des Eisens ein Kathodenpotential notwendig ist, das wesentlich positiver (unedler) ist als das Gleichgewichtspotential des Eisens (Dissertation, Dresden 1908). Der Vf. hat entsprechende Verss. für die Abscheidung des Nickels ausgeführt. Die Elektrolyse von Nickelchlorür u. Sulfat-lsgg. wurde bei Ggw. von Borsäure mit Ni-Anoden und Pt-Kathoden ausgeführt. Um den Einfluß des Sauerstoffs auszuschließen, wurde in einer  $H_2$ -Atmosphäre gearbeitet und die Lsg. stark gerührt. Das Kathodenpotential wurde gegen eine Normalkalomelektrode bestimmt. Wie vorauszusehen, steigt das Kathodenpotential mit wachsender Stromdichte; Steigen der Temp. hat ein Sinken des Kathoden-

potentials zur Folge. In einer Chlorürlsg. ist die Stromausbeute nahezu 100%, in einer Sulfatlsg. dagegen bei niederer Temp. geringer, weil das Ni dann passiv wird. Um das hierdurch bedingte Auftreten freier S. zu verhindern, wurde den Lsgg. Natriumacetat zugesetzt. Die Beeinflussung des Kathodenpotentials durch die Stromdichte und die Temperatur ist weit größer als bei anderen Metallsalzen, z. B. Cu. Man kann daher annehmen, daß die Ladungsabgabe des Nickelions ein langsam verlaufender Vorgang ist, ebenso wie es LE BLANC und LEVI für die Ionenbildung angenommen haben (BOLTZMANN-Festschrift 192; C. 1904. I. 1396).

Die bisherigen Verss. über das Gleichgewichtspotential des Nickels zeigen erhebliche Abweichungen; sie führen meistens zu unedleren Werten als die Kathodenpotentiale, bei denen quantitative Abscheidung gelingt, und müssen daher nachgeprüft werden. In einer Wasserstoffatmosphäre wurde für pulverförmiges Ni in 1-n. Sulfatlsg. der Wert  $\varepsilon_n = +0,330$  Volt, für Ni-Blech 0,307 Volt gefunden. SCHOCH hat bei Ausschluß von Sauerstoff und Wasserstoff nur 0,20 Volt gefunden (Amer. Chem. Journ. 41. 208; C. 1909. I. 1529). Welcher Wert der richtige ist, läßt sich noch nicht mit Sicherheit angeben. Jedenfalls sind diese beiden Werte als obere und untere Grenze aufzufassen. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 602—10. 15/8. [10/7.] Lab. f. Elektrochem. u. Physik. Chem. Techn. Hochschule Dresden.)

SACKUR.

D. Strömholm und The Svedberg, *Untersuchungen über die Chemie der radioaktiven Grundstoffe.* (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 3. 5 Seiten. — C. 1909. I. 1083.)

BUGGE.

Mc Phail Smith und H. C. Bennett, *Die elektrolytische Darstellung der Amalgame der Alkali- und Erdalkalimetalle.* Die älteren Methoden zur Darst. von Amalgamen der Alkali- und Erdalkalimetalle durch Elektrolyse einer Salzlsg. mittels einer Quecksilberkathode (vgl. KERP, Ztschr. f. anorg. Ch. 17. 284; C. 98. II. 533, KERP, BÖTTGER, Ztschr. f. anorg. Ch. 25. 1; C. 1900. II. 710) erfordern viel Zeit und eine umständliche Apparatur. Die Hauptschwierigkeit bei der elektrolytischen Darst. der genannten Amalgame wird dadurch bedingt, daß die Amalgame durch die als Elektrolyt dienende Lsg. leicht zers. werden. Bessere Ausbeuten, als nach den älteren Methoden konnten Vff. auf die folgende Weise erhalten. In einen 250 cm-Becher von 5,5 cm innerem Durchmesser wird eine geeignete Menge Hg gebracht, das durch einen durch das Ende eines Glasrohres geschmolzenen Platindraht zur Kathode gemacht wird. Das Glasrohr enthält etwas Hg, in welches der negative Draht des Stromkreises eintaucht. Die Hg-Kathode wird mit der Lsg. eines reinen Alkali- oder Erdalkalisalzes bedeckt, und in diese taucht die Platinanode ein. Die Anode besteht aus dickem Blech, 7,5 cm lang und 2,1 cm breit, das rechtwinklig gebogen wird, so daß die eintauchende Oberfläche (2,5 cm : 2,1 cm) der Hg-Oberfläche parallel ist. Die Pt-Anode verbindet man mit einem dicken Cu-Draht mit Hilfe einer Messingklammer, die durch einen Paraffinüberzug vor der Einw. der sich entwickelnden Gase geschützt wird. Es ist wesentlich, daß sehr reine Salze verwendet werden, da Spuren von Verunreinigungen, wie Fe u. Al, die Wechselwirkung zwischen Amalgam und Lsg. wesentlich beschleunigen. Kurz nach Beginn der Elektrolyse beginnen Krystalle der spezifisch leichteren Amalgame die Oberfläche der Kathode zu bedecken, die bald den Zutritt des niedergeschlagenen Metalles zu dem darunter liegenden, nicht gebundenen Hg verhindern. Dies kann anfangs durch leichtes Bewegen des Bechers verhindert werden, sobald aber das Amalgam pastig wird, ist es erforderlich, die Krystalle mit Hilfe eines abgeflachten, rechtwinklig gebogenen Glasstabes herunterzudrücken. In einigen Fällen kann die Elektrolyse so lange fortgesetzt werden, bis das Amalgam eine feste Krystallmasse

bildet. Die Trennung der festen Amalgame von den flüssigen wurde durch Filtration durch Sämischleder in einem GOOCHSchen Tiegel bewirkt.

Nach der angegebenen Methode wurden *Caesiumamalgam*, *Rubidiumamalgam*, *Kaliumamalgam*, *Natriumamalgam*, *Lithiumamalgam*, *Bariumamalgam*, *Strontiumamalgam* und *Calciumamalgam* in besseren Ausbeuten erhalten, als KERP u. BÖTTGER erzielt haben. Bei der Analyse der bei der Filtration zurückbleibenden festen Amalgame fanden Vf. in einigen Fällen einen höheren Gehalt an Alkali- bezw. Erdalkalimetall, als KERP u. BÖTTGER. Dies trifft besonders für das feste *Lithiumamalgam* zu, bei dem die Vf. 0,875% Li fanden, KERP u. BÖTTGER dagegen nur 0,70%. Es ist möglich, daß bei der größeren Menge von festem Amalgam, das den Vf. zur Verfügung stand, die Trennung eine vollständigere war. Die Bedeutung der Verschiedenheit der analytischen Daten ist daran zu erkennen, daß die Formel  $\text{LiHg}_3$  theoretisch 0,70% Li, die Formel  $\text{LiHg}_4$  dagegen 0,87% Li erfordert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 799–806. Juli. Urbana. Ill. Chem. Lab. of the Univ. of Illinois.)

ALEXANDER.

W. Wanjukow, *Über die Zersetzung des Kupfersulfats im trockenen Luftstrom in Abhängigkeit von der Temperatur*. Bekanntlich kann der Schwefel in Pyriten etc. nach JANNASCH durch Zers. im Luftstrom bestimmt werden, eine Methode, die in der Metallurgie von Bedeutung ist. Im Zusammenhang mit dieser Tatsache stehen Unterss. des Vfs. — In einem Porzellanrohr mit Luftzuführung an einem Ende und Gasableitung am anderen befindet sich ein Porzellanschiffchen mit  $\text{CuSO}_4$  und dicht darüber ein Thermoelement zur Messung der Temp. Das Ganze befindet sich in einem HERAEUSSchen Ofen, wo das  $\text{CuSO}_4$  bis  $800^\circ$  erwärmt werden kann. Bei langsamer Temperatursteigerung waren öfters kleine Ruhepunkte zu konstatieren, die jedoch immer im Zusammenhang mit gewissen Zerss. des Kupfersulfats zusammenfielen, welche Erscheinung Vf. bei der Best. der Zersetzungstemp. benutzt. Aus den mehrfachen Beobachtungstabellen zeigt sich folgendes: 1. Bis  $232^\circ$  wird nur das Krystallisationswasser ausgetrieben; 2. zwischen  $232$ – $341^\circ$  ist das wasserfreie Salz,  $\text{CuSO}_4$ , beständig; 3. von  $341^\circ$  beginnt eine Zers. unter Abspaltung von  $\text{SO}_2$  (BRADFORD gibt  $653^\circ$  an); 4. zwischen  $341$  und  $621^\circ$  bildet sich ein braunes Salz von der Zus.  $8\text{CuO}\cdot 3\text{SO}_3$ , das bei der Behandlung mit kochendem W. ein blaues Hydrat gibt; 5. zwischen  $621$  und  $670^\circ$  entsteht ein orangefarbiges Salz unter Abscheidung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$ ,  $2\text{CuO}\cdot\text{SO}_3$ , das mit W. ein blaues Hydrat gibt; 6. von  $704^\circ$  beginnt eine Zers. des orangefarbigen Salzes in  $\text{CuO}$ , die bei  $751^\circ$  ihr Maximum erreicht; 7. über  $751^\circ$  wird die Zers. geringer und ist bei  $850^\circ$  noch nicht völlig erreicht.

Bei der Zers. von  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  im selben App., um die Bildungstemp. der verschiedenen Hydrate festzustellen, kommt Vf. zu folgenden Resultaten: 1. Bei  $30^\circ$  ist die B. von  $\text{CuSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  zu Ende; 2. zwischen  $93$  und  $98^\circ$  bildet sich das Hydrat  $\text{CuSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ; 3. von  $98^\circ$  und höher beginnt B. des wasserfreien Salzes,  $\text{CuSO}_4$ , die bei  $232^\circ$  zu Ende ist. — Dagegen konnte Vf. nicht den geringsten Hinweis für die Existenz eines Hydrats,  $\text{CuSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , finden. — Diese Methode des Vfs. zeichnet sich durch große Genauigkeit aus und steht der bekannten Methode der Messung des Dampfdruckes wasserhaltiger Salze nicht nach. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 688–717. 8/6. [20/4.] Tomsk. Metallurg. Lab. des Technolog. Inst.)

FRÖHLICH.

Maxwell Adams und Eliza Overman, *Die Reduktion des Kupfersulfats mit Hydroxylamin*. Bei der Best. des freien Hydroxylamins mit FEHLINGS Lsg. erhält man mit der Konzentration und der Temp. der Reagenzien veränderliche Resultate. Werden wenige Tropfen von FEHLINGS Lsg. zu einer k., verd. Lsg. von

Hydroxylamin zugefügt, so entsteht ein grüner Nd., der bald braun wird. Sind die Lsgg. warm, so ist der Nd. gelb, sind sie warm und einigermaßen konz., so wird der Nd. rot. Das Studium dieser Rk. zeigte, daß, wenn Hydroxylamin in alkoh. Lsg. bei  $-10^{\circ}$  zu überschüssigem  $\text{CuSO}_4$  zugefügt wird, Verb.  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{NH}_2\text{OH}$  (I.) entsteht; wird ein geringer Überschuß von Hydroxylamin zu dieser selben k. Lsg. zugefügt, so entsteht aus Verb. I. die Verb.  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{NH}_2\text{OH}$  (II.). Zusatz einer konz. Lsg. von Hydroxylamin führt Verb. II. in Verb.  $\text{Cu}_2\text{O} \cdot 5\text{NH}_2\text{OH}$  (III.) über. Der Zusatz von W. führt Verb. III. in Verb.  $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_2\text{OH}$  (IV.), sowie in  $(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{NH}_2\text{OH}$  über. Durch wss.  $\text{NaOH}$  entsteht aus Verb. IV.  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ . Fortgesetztes Kochen mit überschüssigem Hydroxylamin vollendet die Reduktion:  $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{NH}_2\text{OH} = 2\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ . Fügt man ein Hydroxylaminsalz zu einer Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  und dann  $\text{NaOH}$  zu, so vollzieht sich die Einw. in den oben festgestellten Phasen, aber so rasch, daß schließlich nur die Entw. von N und die B. von  $\text{Cu}_2\text{O}$  und Cu zu beobachten ist.

*Verb.  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{NH}_2\text{OH}$  (I.);* man behandelt Na-Methylat mit äquivalenten Mengen  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  und mischt das auf  $-10^{\circ}$  gekühlte Filtrat mit einer überschüssigen methylalkoh. Lsg. von wasserfreiem  $\text{CuSO}_4$  von  $-10^{\circ}$ ; hellgrüne, mkr. Krystalle. — *Verb.  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{NH}_2\text{OH}$  (II.);* tiefgrüner, krystallinischer Nd. Beide Salze sind im trockenen Zustand beständig, geben aber beim Erwärmen mit W. u. einem Tropfen Alkali Kupferoxyd. — *Verb.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_2\text{OH}$  (III.);* entsteht, wenn eine gesättigte Lsg. von wasserfreiem  $\text{CuSO}_4$  in Methylalkohol mit einem großen Überschuß von reinem Hydroxylamin behandelt wird, als violette, mkr. nadelige Krystalle, die nur in Berührung mit einer konz. Lsg. von  $\text{NH}_2\text{OH}$  beständig sind, beim Trocknen aber Form und Glanz verlieren; die Verb. wird im direkten Sonnenlicht braun u. zers. sich bei etwa  $74^{\circ}$  mit explosiver Heftigkeit. — *Verb.  $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_2\text{OH}$  (IV.);* ist in Ggw. von W. die beständigste dieser Verb., entsteht beim Mischen k. gehaltener wss. Lsgg. von  $\text{CuSO}_4$  u.  $\text{NH}_2\text{OH}$ , sowie beim Lösen von alkalifreiem  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  in Hydroxylaminhydrosulfat und Zusatz von A. zur grünen Lsg. — Diese Verb. sind beständig in reinem A. u. Ä. mit Ausnahme der Verb. III. Bei Abwesenheit von Alkali oder freiem Hydroxylamin sind sie beständig (mit Ausnahme von Verb. III.) in W. von  $0^{\circ}$ , beginnen aber bei  $15^{\circ}$  sich damit zu zers. Sie sind ll. in SS. Mit  $\text{HNO}_3$  gelinde erhitzt, entweicht  $\text{NO}$ , u. ein Teil des Cu bleibt metallisch zurück. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 637—40. Juni. Chem. Lab. Univ. Nevada in Reno.)

BLOCH.

W. Oechsner de Coninck, *Über die Reaktionen einiger Salze.* Während  $\text{ZnCO}_3$  durch eine wss. Lsg. von  $\text{NaCl}$  nicht angegriffen wird, findet zwischen *Cadmiumcarbonat* und wss.  $\text{NaCl}$  Umsetzung in geringem Maße statt. Auf  $\text{MnCO}_3$  wirkt eine wss. Lsg. von  $\text{NaNO}_3$  nicht ein. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1909. 664. 15/7. [4/5.\*] Montpellier.)

HENLE.

W. Oechsner de Coninck, *Über die Reaktionen einiger Salze.* Bei längerer Einw. von wss.  $\text{NaCl}$  auf  $\text{ZnCO}_3$  und von wss.  $\text{NaNO}_3$  auf  $\text{MnCO}_3$  im Sonnenlicht ließ sich keinerlei Rk. feststellen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1909. 691—92. 15/8. [5/6.\*] Montpellier.)

HENLE.

W. Oechsner de Coninck, *Beobachtungen über Bleichromat.* Wird *Bleichromat* mit einer konz. sd. Lsg. von  $\text{KNO}_3$  behandelt, so geht es teilweise in den kolloiden Zustand über; beim Filtrieren erhält man eine rötliche, fluoreszierende Fl. Das Salz verbleibt aber unter diesen Bedingungen nur kurze Zeit im kolloiden Zustand; filtriert man nach einigen Minuten von neuem, so erhält man ein farbloses Filtrat,

und das Bleichromat wird vom Filter zurückgehalten. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1909. 665. 15/7. [4/5.\*] Montpellier.) HENLE.

W. Oechsner de Coninck, *Beitrag zur Kenntnis der Peruransäure*. Durch Behandlung einer wss. Lsg. von Urano- und Uranisulfat mit einer schwach salzsauren Lsg. von  $H_2O_2$  wurde ein hellgelber Nd. erhalten, der sich als *Peruransäure*,  $UO_4 \cdot 2H_2O$ , erwies. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1909. 692. 15/8. [5/6.\*] Montpellier.) HENLE.

## Organische Chemie.

Guido Garbarini, *Reinigung von Äther*. Um Äther von oxydierenden Verunreinigungen zu befreien, empfiehlt es sich, ihn mit *Eisenoxydulhydrat* zu schütteln, welch letzteres man in der Weise bereitet, daß man äquimolekulare Mengen Eisenvitriol und CaO in fein pulverisiertem Zustande innig miteinander vermischt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 26. 1165—68. Juni.) HENLE.

L. Rivière, *Durch Verseifung und durch alkoholische Gärung gewonnenes Glycerin*. Kurze Schilderung der Methoden zur Gewinnung des Glycerins u. seiner Bedeutung auf dem Weltmarkt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 26. 1173—74. Juni.) HENLE.

W. Ssodikow, *Bildung von Oxalsäure aus Leimstoffen*. (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 193; C. 1907. I. 1437.) Bei der Einw. von Salpetersäure (D. 1,40) auf Thioglutan entsteht je nach den Bedingungen mehr oder weniger *Oxalsäure*. Glutin gibt nur dann Oxalsäure, wenn die Oxydation in Ggw. von Calciumsalzen vorgenommen wird, welche die Zers. der entstehenden Oxalsäure durch Salpetersäure verhindern. Tendokollagen gibt gleichfalls Oxalsäure. — Um die wirklich entstehenden Mengen Oxalsäure (unabhängig von der Zers. durch  $HNO_3$ ) festzustellen, wurden dieselben Stoffe der Kalischmelze bei  $240^\circ$  unterworfen, bei welcher Temp. die Oxalsäure ganz beständig ist. Glutin gab bei 6 Stdn. langer Schmelze bis 39,17% Ausbeute an Oxalsäure (auf den Kohlenstoff des Glutins bezogen), ein geringer Teil, bis 11%, ist nicht faßbar. Analog verläuft die Schmelze von Thioglutan und Tendokollagen. — Während die Kohlenhydrate bei der Kalischmelze Wasserstoff entwickeln, geben *Klebersubstanzen* Oxalsäure neben Ammoniak. Letzteres scheidet sich schon beim Lösen in KOH bis zu 2,5% N aus, der Rest erst bei  $240^\circ$ , was auf eine verschiedene Bindung des Stickstoffs wohl in allen Proteinstoffen schließen läßt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 641—51. 8/6.) FRÖBLICH.

Ralph H. Mc Kee, *Die Sauerstoffäther der Dialkylharnstoffe*. Vf. berichtet über *asymmetrische Methyl- (und Äthyl-)dialkylisoharnstoffe*,  $R_1N \cdot COCH_2 : NH$ , bei denen  $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$ , oder  $C_6H_{11}$  ist. Sie wurden dargestellt, um ihre Eigenschaften mit denen der Muttersubstanz, des Methylisoharnstoffs und mit Isoharnstoffen zu vergleichen, bei denen aromatische Reste an N gebunden sind. Zum Teil dienten sie als Material für physikalisch-chemische Unterss., über die später berichtet werden wird.

Die Darstellungsmethoden stimmen im allgemeinen mit denen überein, die früher bei analogen aromatischen Substanzen angewendet worden sind, nur mußte die bedeutend größere Empfindlichkeit der Glieder dieser Reihe gegen Wärme und Reagenzien berücksichtigt werden. Besonders beim niedrigsten Gliede der Reihe, dem Dimethylmethylisoharnstoff,  $(CH_3)_2N \cdot C( : NH)OCH_3$ , bereitet der Umstand, daß



diese Verb. mit Äther- u. Alkoholdämpfen stark flüchtig ist, sich mit allen Lösungsmitteln vollkommen mischt, und daß die Salze auch bei Zimmertemp. sich schnell verflüssigen und zers., große Schwierigkeiten. Die D.D. dieser basischen Öle verringern sich mit den an N gebundenen Radikalen vom Methyl bis zum Amyl, bleiben aber immer unter 1. Die größte D. ist ca. 0,97. Das höchste Glied der Reihe, die Isoamylverb., ist in W. wl. (1 : 1500). Die Löslichkeit steigt die Reihe abwärts, so daß der Dimethylmethylisoharnstoff in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ll. ist. Die Zwischenglieder zeigen das außergewöhnliche Phänomen, in k. W. bedeutend leichter l. zu sein, als in w. W. Die Verb. sind starke Basen, welche die Haut in der gleichen Weise angreifen, wie eine KOH-Lsg.,  $Al(OH)_3$  auflösen und mit der äquivalenten Menge einer starken S. vollkommen neutrale Salze geben. Von allen Salzen ist nur das Salz der Ferrocyanwasserstoffsäure wl., das ein saures Salz ist u. auf 1 Mol. der S. 1 Mol. der Base enthält. Die Hydrochloride entstehen leicht beim Einleiten von trockenem HCl in eine Lsg. der Base in k. Ä. oder Lg. Beim Erhitzen spalten die Hydrochloride  $CH_3Cl$  ab, und es entstehen Dialkylharnstoffe entsprechend der Gleichung:



Diese Rk. geht auch bei Zimmertemp. leicht vor sich, so daß z. B. Diisoamylmethylisoharnstoff innerhalb dreier Monate sich praktisch vollkommen in dieser Weise zers. Dimethylmethylisoharnstoffhydrochlorid ist nur wenig beständiger. Beim Erhitzen wss. Lsgg. der Hydrochloride auf  $100^\circ$  tritt schnell die gleiche Zers. in Dialkylharnstoff u. Alkylchlorid ein. Es wurde bisher angenommen, daß Alkylchlorid umso leichter abgespalten wird, je negativer die an N gebundenen Gruppen sind. Bei den Hydrochloriden der vorliegenden Reihe sind aber die basischesten Alkyle, die es gibt, an N gebunden, und trotzdem spalten sie bedeutend leichter Alkylchlorid ab, als die entsprechenden aromatischen Verb. Von besonderem Interesse ist die Feststellung, daß die B. von Alkylchlorid und Harnstoff beim Erhitzen der wss. Lsgg. der Hydrochloride ausschließlich eine Zers. des nicht ionisierten Anteils ist. Beim Erhitzen mit W. werden die höheren Glieder nur langsam, die niedrigeren schneller, aber immer vollkommen entsprechend der Gleichung:  $R_2N \cdot COCH_3 : NH + H_2O = R_2NCONH_2 + CH_3OH$  zers. Die B. von  $NH_3$  und eines Urethans konnte nie beobachtet werden. Beim Erhitzen ohne Lösungsmittel werden die niedrigeren Glieder, analog wie die Imidoäther in Nitril und Alkohol (vgl. PINNER „Imidoäther“) unter B. von Cyanamid und Alkohol zers. Bei Einw. von Acylchloriden wird wie bei den monophenylierten O-Äthern (vgl. MC KEE, Amer. Chem. Journ. 26. 226; C. 1901. II. 919) ausschließlich der Imid-H ersetzt.

Experimentelles. *Diisobutylmethylisoharnstoff* (*Diisobutylimidomethylcarbamate*),  $C_{10}H_{21}ON_2 = (C_4H_9)_2N \cdot COCH_3 : NH$ . B. Eine Lsg. von 1,1 Atomen Na in 10 Mol. trockenem Methylalkohol versetzt man mit 1 Mol. Diisobutylcyanamid, erwärmt 2 Stdn. lang auf  $55^\circ$ , neutralisiert nach dem Abkühlen auf  $15^\circ$  nahezu mit verd. HCl, extrahiert unverändertes Diisobutylcyanamid mit Ä., versetzt mit konz. KOH im Überschuß und extrahiert das Öl mit Ä. Farblose Fl., von basischem, etwas fischartigem Geruch, Kp.<sub>14</sub>  $102^\circ$ , Kp.<sub>33</sub>  $116^\circ$ , Kp.<sub>43</sub>  $135^\circ$ , Kp.<sub>74,2</sub>  $218-222^\circ$  unter geringer Zers., D.<sup>18,5</sup> 0,8933, ll. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, wl. in W. Hydrochlorid,  $C_{10}H_{21}ON_2 \cdot HCl$ , unl. in Ä., Lg., ll. in sd. Bzl., Essigester, sil. in W., A. Kann aus w. Essigester umkristallisiert werden. Ferrocyanid,  $C_{10}H_{21}ON_2 \cdot H_4Fe(CN)_6$ , wl. in W., ist bei Zimmertemp. beständig, wird aber bei  $100^\circ$  unter B. überliechender Dämpfe (Isonitril?) zers. — *Diisobutylharnstoff*,  $(C_4H_9)_2N \cdot CO \cdot NH_2$ , wurde zum Vergleich mit dem beim Erwärmen von Diisobutylmethylisoharnstoff mit HCl entstehenden Prod. auch durch Einw. von Kaliumisocyanat auf mit verd. HCl neutralisiertes Diisobutylamin dargestellt. Kristalle, F.  $72-74^\circ$ , Kp.<sub>16</sub>  $180^\circ$ ,

ll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln, l. in k. W., schwerer l. in w. W., die wss. Lsg. reagiert neutral. Oxalat,  $C_8H_{20}ON_2 \cdot H_2C_2O_4$ , flache, vierseitige Prismen, F. 115°, wl. in W. Pikrat,  $C_9H_{30}ON_2 \cdot C_6H_5O_7N$ , mkr. Nadeln (aus W.), F. 90–91° ohne Zers. — *Diisobutylmethylcarbamat* (*Diisobutylmethylurethan*),  $(C_4H_9)_2N \cdot CO_2CH_3$ , wurde dargestellt, um die Eigenschaften dieser Verb. für das Studium der Rk. zwischen Diisobutylmethylisoharnstoff und HCl kennen zu lernen. Es entsteht in guter Ausbeute, wenn man eine mit 1,2 Mol. 20%ig. KOH versetzte äth. Lsg. von Diisobutylamin allmählich unter starkem Schütteln bei 10° nicht übersteigender Temp. mit der äquimolekularen Menge Chlorkohlensäuremethylester versetzt. Stark und charakteristisch, den homologen Urethanen ähnlich riechendes Öl, Kp.<sub>753</sub> 204°, ll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln, wl. in W. Ist schwach basisch. In entsprechender Weise wurde auch *Diisobutyläthylcarbamat* (*Diisobutylurethan*),  $(C_4H_9)_2N \cdot CO_2C_2H_5$ , erhalten. Ausbeute 90% der Theorie. Öl, Kp.<sub>13</sub> 100°, Kp.<sub>717</sub> 203°. Die Eigenschaften sind denen des Methylesters sehr ähnlich. Bei 17° ist 1 Tl. des Esters l. in 320 Volumteilen 12-n. HCl, 640 Tln. 3-n. HCl und 1600 Tln. W. — *Benzoyldiisobutylmethylisoharnstoff*,  $(C_4H_9)_2N \cdot C( : NCOC_6H_5)OCH_3$ . B. Auf eine mit überschüssiger 10%ig. KOH versetzte Lsg. des Diisobutylmethylisoharnstoffs in absol. Ä. läßt man bei 5° die äquivalente Menge  $C_6H_5COCl$  einwirken u. verdunstet den Ä. im Vakuum über  $H_2SO_4$ . Farbloses, visköses Öl, ll. in Ä., Chlf., A., wl. in Lg., unl. in W. und konz. NaOH. Das beim Einleiten von HCl in eine Lsg. des Isoharnstoffs in Lg. bei –15° als feste M. sich ausscheidende Hydrochlorid,  $(C_4H_9)_2N \cdot COCH_3 : NCOC_6H_5 \cdot HCl$ , geht bei Zimmertemp. schnell in  $CH_2Cl$  und *Benzoyldiisobutylharnstoff*,  $C_{16}H_{34}O_2N_2 = (C_4H_9)_2N \cdot CO \cdot NHCO_6H_5$ , über, der auch quantitativ aus dem Isomethylharnstoff beim Erhitzen mit verd. HCl auf 100° entsteht. Der Harnstoff wurde zum Vergleich auch aus dem entsprechenden Isoharnstoff durch Einw. von trockenem HCl auf die absol. ätb. Lsg. dargestellt. Dicke, rhombische Platten (aus 50%ig. A.), F. 123–123,5°, unl. in k., wl. in h. W., ll. in Ä., A., und kaustischem Alkali. Aus der alkal. Lsg. wird er durch S. unverändert gefällt.

*Diisoamylmethylisoharnstoff* (*Diisoamylimidomethylcarbamate*),  $C_{13}H_{26}ON_2 = (C_6H_{11})_2N \cdot COCH_3 : NH$ , entsteht aus Diisoamylcyanamid und Natriummethylat entsprechend der Diisobutylverb. Öl, Kp.<sub>7</sub> 125°, Kp.<sub>11</sub> 133°, Kp.<sub>20</sub> 153°, D.<sub>15</sub> 0,8860, ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, l. in 1500 Tln. W. bei 15°. Hydrochlorid,  $C_{12}H_{24}ON_2 \cdot HCl$ , F. 104° unter Gasentw. Der aus dem Hydrochlorid beim Erwärmen oder spontan bei Zimmertemp. entstehende *Diisoamylharnstoff*,  $(C_6H_{11})_2N \cdot CO \cdot NH_2$ , wurde zum Vergleich dargestellt durch Erwärmen einer Lsg. von Diisoamylaminsulfat mit der äquivalenten Menge Kaliumisocyanat. Nicht kristallisierendes Öl. Oxalat,  $C_{11}H_{24}ON_2 \cdot H_2C_2O_4$ , vierseitige Prismen, F. 102,5° unter Gasentw. — *Diisoamyläthylisoharnstoff* (*Diisoamylimidoäthylcarbamate*),  $C_{13}H_{26}ON_2 = (C_6H_{11})_2N \cdot COC_2H_5 : NH$ , wurde in entsprechender Weise dargestellt, wie Diisobutylmethylisoharnstoff, Kp.<sub>22</sub> 158°. Nach BRUCE (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 435; C. 1904. I. 1560) hat das Ag-Salz des Methylphenylisoharnstoffs die Formel  $C_6H_5NH \cdot C( : NAg)OCH_3$  u. nicht, wie nach den Unterss. von BAMBERGER (LIEBIGS Ann. 273. 277; C. 93. I. 734) zu erwarten wäre, die Formel  $C_6H_5NAg \cdot C( : NH)OCH_3$ . Wenn in den Metallsalzen der Isoharnstoffe das Metall sich in der Imidgruppe befindet, müßte ein Isoharnstoff wie  $(C_6H_{11})_2N \cdot C( : NH)OC_2H_5$ , der vertretbaren Imidwasserstoff enthält, gleichfalls Metallsalze geben. Zahlreiche Verss., ein Na- oder Ag-Salz des Diisoamyläthylisoharnstoffs zu erhalten, verliefen aber negativ. Alle Isoharnstoffe, von denen bisher Metallsalze beschrieben worden sind, haben vertretbaren H in der Amidgruppe. Die Verss. des Vf. sprechen zugunsten der BAMBERGERSCHEN Anschauung. Diisoamyläthylisoharnstoffhydrochlorid,  $C_{12}H_{24}ON_2 \cdot HCl$ , mkr. Nadeln, F. 125° unter Entw. von  $C_2H_5Cl$ , sl. in W., unl. in Lg., 100 Tle.

absol. Ä. lösen bei 17° 3,59 Tle. — *Dipropylmethylisoharnstoff* (Dipropylimidomethylcarbamate),  $C_9H_{18}ON_2 = (C_3H_7)_2N \cdot C(:NH)OCH_3$ . Hydrochlorid,  $C_9H_{18}ON_2 \cdot HCl$ . Geht beim Erhitzen und langsam bei Zimmertemperatur in  $CH_2Cl$  und *asymm. Dipropylharnstoff* über, dessen Pikrat (vgl. ZANDE, Rec. trav. chim. Pays-Bas 8. 224) bei 136° schm. — *Dipropylmethylcarbamate* (*Dipropylmethylurethan*),  $(C_3H_7)_2N \cdot CO_2CH_3$ , wurde in entsprechender Weise dargestellt, wie Diisobutylmethylcarbamate. Ausbeute 82% der Theorie.  $Kp_{-75}$  191°, ist in k. W. bedeutend leichter l., als im w. W., bei 18° ist 1 Teil l. in 300 Tln. W. und in 160 Tln. 3-n. HCl, ll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln und in konz. SS. Aus den sauren Lsgg. wird es durch W. unverändert ausgefällt. — *Dipropyläthylcarbamate* (*Dipropylurethan*),  $(C_3H_7)_2N \cdot CO_2C_2H_5$ ,  $Kp_{-74}$  200°, ist in jeder Beziehung dem Methyl ester sehr ähnlich. — *Dipropyläthylisoharnstoff* (*Dipropylimidoäthylcarbamate*),  $C_9H_{20}ON_2 = (C_3H_7)_2N \cdot C(:NH)OC_2H_5$ ,  $Kp_{-10}$  92°. Entspricht in seinem Verhalten vollkommen dem Methyl ester. Bei 50-stdg. Erhitzen auf 100° wird er nicht merkbar zers. — *Dimethylmethylisoharnstoff* (*Dimethylimidomethylcarbamate*),  $C_6H_{10}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C(:NH)OCH_3$ . B. 5,06 g Na löst man in absol. Methylalkohol, verdampft den A., bis ca. 25 g zurückbleiben, setzt nach dem Erkalten 14 g Dimethylcyanamid hinzu und kühlt unter dem Wasserhahn. Nach 20 Min. langem Stehen versetzt man mit 100 cem Ä. und etwas Methylorange und fügt sehr vorsichtig tropfenweise konz. HCl unter Eiskühlung bis zu saurer Rk. hinzu. Dann neutralisiert man mit KOH (1 : 2), fügt 0,5 cem im Überschuß hinzu, entfernt die äth. Schicht, extrahiert noch zweimal mit Ä. und verwirft die äth. Extrakte. Die was. Lsg. versetzt man mit 100 cem Ä. u. unter Kühlung mit so viel festem KOH, als sich zu lösen vermag, extrahiert die alkal. Lsg. noch zweimal mit Ä. und destilliert die so erhaltenen Ä.-Extrakte, nach dem Trocknen mit festem KOH, im Vakuum.  $Kp_{-37}$  60,5°,  $Kp_{-93}$  86°,  $Kp_{-75}$  146,5° unter geringer Zers. Siedet ca. 38° niedriger, als die nicht substituierte Muttersubstanz,  $H_2NC(NH)OCH_3$  (STIEGLITZ, Mc KEE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1518; C. 1900. II. 40).  $D_{-16}^{20}$  (einer nicht vollkommen reinen Probe) 0,9708. — *Dimethylcyanamid* erhält man in besserer Ausbeute als nach der früher (Amer. Chem. Journ. 36. 211; C. 1906. II. 1046) abgegebenen Methode, wenn man 1 Mol. Dimethylaminhydrochlorid mit  $\frac{1}{6}$  seines Gewichtes W. u. einer großen Menge Ä. versetzt, dann unter Kühlung 2,5 Mol. gepulvertes KOH und allmählich, unter gutem Schütteln u. Kühlen, eine Lsg. von 1 Mol. Bromcyan in der dreifachen Gewichtsmenge W. zusetzt. Die äth. Schicht trocknet man mit  $CaCl_2$ , entfernt etwas überschüssiges Bromcyan durch ein wenig KCN und fraktioniert. Dimethylmethylisoharnstoffhydrochlorid,  $C_6H_{10}ON_2 \cdot HCl$ , schm. bei schnellem Erhitzen unter Gasentw. bei 91°. Nimmt aus der Luft ebenso schnell W. auf wie  $CaCl_2$ , sl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Ä. u. Lg. Der bei der Zers. des Hydrochlorids neben  $CH_2Cl$  entstehende *asymm. Dimethylharnstoff* wurde durch das Pikrat,  $C_6H_8ON_2 \cdot C_6H_5O_2N_2$ , identifiziert. F. 133° (ZAND, l. c., gibt F. 130° an). Bedeutend schneller als Dimethylmethylisoharnstoff in Methylalkohol und Dimethylcyanamid geht *Äthylisoharnstoff*,  $H_2N \cdot C(:NH)OC_2H_5$ , beim Erhitzen auf 100° in Äthylalkohol u. Cyanamid über. Das gebildete Cyanamid polymerisiert sich in der gewöhnlichen Weise unter B. von Melamin,  $(H_2NCN)_3$  u. etwas Dicyandiamid,  $(H_2NCN)_2$ . (Amer. Chem. Journ. 42. 1—29. Juli. [20/4] Lake Forest. Ill. Lake Forest Coll.) ALEXANDER.

Frederic William Robinson, *Doppel- und Tripelferrocyanide des Magnesiums, Aluminiums und Cers mit Kalium und Ammonium*. (Vgl. BROWN, Journ. Chem. Soc. London 91. 1826; C. 1908. I 24.) *Kaliummagnesiumferrocyanid*,  $K_2MgFe(CN)_6$ , aus äquivalenten Mengen k. konz. Lsgg. von  $K_4Fe(CN)_6$  u.  $MgCl_2$ , mkr. quadratische Tafeln; eine gesättigte was. Lsg. des Salzes enthält bei 17° 1,95 g pro l. —  $(NH_4)_2Mg \cdot Fe(CN)_6$ , kleine, weiße Krystalle; die gesättigte was. Lsg. enthält bei 17°

2,48 g im l. — In Ggw. von zunehmenden Mengen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entstehen aus  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  Salze mit steigendem  $\text{NH}_4$ -Gehalt, ohne daß das Verhältnis  $\text{K} : \text{NH}_4$  in der Lsg. und im kristallisierenden Salz dasselbe ist; bei großen Übersüssen an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  beginnt  $\text{NH}_4$  das  $\text{Mg}$  im kristallisierenden Salz zu ersetzen, noch ehe das  $\text{K}$  völlig verdrängt ist. — *Kaliumaluminiumferrocyanid*,  $\text{KAl}\cdot\text{Fe}(\text{CN})_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ , grüner, gelatinöser Nd.; in wasserfreier Form dem Berlinerblau ähnlich. —  $\text{NH}_4\text{Al}\cdot\text{Fe}(\text{CN})_6$ , dem  $\text{K}$ -Salz sehr ähnlich. — Verss. zur Darst. eines Tripelsalzes ergaben ähnliche Resultate wie beim  $\text{Mg}$ . — Ein Kaliumthalliumferrocyanid konnte nicht erhalten werden, weil stets  $\text{Tl}_4\cdot\text{Fe}(\text{CN})_6$  entsteht. — *Kaliumcerferrocyanid*,  $\text{KCe}\cdot\text{Fe}(\text{CN})_6$ , weiße, mkr. Krystalle aus  $\text{CeCl}_3$  und  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ . —  $\text{NaCe}\cdot\text{Fe}(\text{CN})_6$  und  $\text{NH}_4\text{Ce}\cdot\text{Fe}(\text{CN})_6$ , dem  $\text{K}$ -Salz ähnlich. — Tripelsalze wurden nicht erhalten. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1353—59. Juli. Liverpool. Univ. Chem. Departm.) FRANZ

N. Kishner, *Über die Bromierung der Trimethylencarbonsäure*. Bei der Bromierung der S. sowohl wie des Chlorides ging jedesmal Ringsprengung vor sich unter B. von  $\alpha, \gamma$ -Dibrombuttersäurebromid (-chlorid). — 20 g Trimethylencarbonsäurechlorid und 38 g Brom wurden 6 Stdn. auf  $60^\circ$  erwärmt. Das Prod. wurde abdestilliert und direkt mit absol. A. verestert:  $\alpha, \gamma$ -Dibrombuttersäureäthylester,  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{Kp.}_{760}$  149—150°,  $\text{D.}^{20}$  1,6871; fruchtartig riechend, zers. sich bei der Dest. an der Luft. Derselbe Ester wurde aus 20 g Trimethylencarbonsäure, 4 g rotem Phosphor u. 80 g Brom erhalten.  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4960$ ,  $\text{D.}^{20}$  1,6990. — Die Ringsprengung der Trimethylencarbonsäure nimmt Vf. entsprechend obiger Formel des Bromesters an, wofür auch die Entstehung von *Buttersäure* spricht, die bei Behandlung des Bromesters mit Zinkstaub und A. erhalten wurde. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 659—64. 8/6. [1/4.] Tomsk. Organ. Lab. d. Technol. Inst.)

FRÖBLICH.

Rud. Wegscheider und Paul Lux, *Die Sulfosäuren und das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz*. (Vgl. WEGSCHEIDER, Monatshefte f. Chemie 23. 339; C. 1902. II. 201.) Es werden Leitfähigkeitsmessungen an der  $\beta$ -Naphthalinsulfosäure und *p*-Toluolsulfosäure, sowie an ihren Kalium- und Natriumsalzen in wss. Lsg. bei  $25^\circ$  mitgeteilt. Bei dem Vers., auch die Leitfähigkeit der Silbersalze zu messen, trat Silberabscheidung an den Elektroden ein. (Solche Silberabscheidungen können vielleicht auch manche Messung an anderen Silbersalzen beeinflußt haben.) Die aus der Leitfähigkeit der Salze abgeleitete Anionenbeweglichkeit ist größer als die aus der Atomzahl geschätzte. Als wichtigste Fehlerquelle bei den Leitfähigkeitsmessungen an den freien SS. erwiesen sich die durch unkontrollierbare Umstände (Verunreinigungen etc.) entstehenden Fehler bei der Herst. der Lsgg. Die verwendete W. zeigte die spezifische Leitfähigkeit von  $1,0-1,8\cdot 10^{-6}$  reziproke Ohm. Zur Reinigung der  $\beta$ -Naphthalinsulfosäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , wurde sie in das Bleisalz übergeführt, dieses bei  $100^\circ$  getrocknet, mit 85%ig. A. ausgekocht, aus W. umkristallisiert, mit  $\text{H}_2\text{S}$  zerlegt, aus W., dann aus Bzl. umkristallisiert (l. in 500 Tln. sd. Bzl.). —  $\beta$ -naphthalinsulfosaures Kalium,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{K}$ ;  $\mu_\infty = 105,1$ ; Wanderungsgeschwindigkeit des Anions 31,1. —  $\beta$ -naphthalinsulfosaures Natrium,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{SNa}$ ;  $\mu_\infty = 82,3$ ; Wanderungsgeschwindigkeit des Anions 31,3, Mittel aus  $\text{K}$ - und  $\text{Na}$ -Salz 31,2. Beweglichkeit der freien S. 378,2, aus der Atomzahl geschätzt 376. — *p*-Toluolsulfosäureamid, F.  $137^\circ$ . — *p*-toluolsulfosaures Kalium,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{SK}$ ;  $\mu_\infty = 107,6$ . — *p*-toluolsulfosaures Natrium,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{SNa}$ ;  $\mu_\infty = 84,5$ . Beweglichkeit des Anions 33,6. — *p*-Toluolsulfosäure,  $\mu_\infty = 380,6$ , nach der Atomzahl geschätzt 377,3.

Zur Darst. der Leitfähigkeitsmessungen an der  $\beta$ -Naphthalinsulfosäure erwies sich die Formel:  $\mu = A - Bv^{-1/2} - Cv^{-1}$  als ungefähr geeignet, für Lsgg. von der Verdünnung 80 l aufwärts auch die KOHLRAUSCH-MALTHYSche Formel:

$(\mu_{\infty} - \mu) : \mu^p = c v^{-1/2}$ . Letztere erfordert (abweichend von den anorganischen Salzen) ein negatives  $p$ . Beide Darst. zeigen aber systematische Abweichungen von den Versuchswerten. Für verd. Lsgg. bis 0,003-normal hat die Interpolationsformel:  $(\mu_{\infty} - \mu)^2 \log V = C$  einen sehr guten Anschluß an die Beobachtungen gegeben. — Die Ermittlung der molekularen Leitfähigkeit der SS. bei unendlicher Verdünnung  $\mu_{\infty}$  durch Extrapolation aus Interpolationsformeln für die Leitfähigkeitswerte fällt je nach der gewählten Formel verschieden aus. Bei den untersuchten SS. ist die VAN'T HOFF'sche Formel annähernd gültig, wenn man für  $\mu_{\infty}$  einen hohen Wert wählt. — Das OSTWALD'sche Verdünnungsgesetz gibt mit einem  $\mu_{\infty}$ , welches dem aus der Leitfähigkeit der Salze mit den üblichen Konstanten abgeleiteten nahezu gleich ist, ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Beobachtungen an verd. Lsgg. bis 0,006-normal und schließt sich ihnen besser an als die zur Darst. des gesamten Meßbereiches verwendeten empirischen Interpolationsformeln. Bei passend (etwas kleiner) gewählten  $\mu_{\infty}$  stimmt es auch noch ungefähr bis zu 0,016-n. Lsgg., entsprechend einer Gesamtionenkonzentration von 0,03 Mol. : Liter. Die untersuchten Sulfosäuren verhalten sich also diesbezüglich wie andere organische SS.

Hiermit stehen ältere Beobachtungen an anderen Sulfosäuren in Übereinstimmung (Benzolsulfosäure) oder wenigstens nicht im Widerspruch (m-Sulfobenzoesäure und ihre b-Methylestersäure). Auch die Beobachtungen an der *Pikrinsäure* sind mit der Annahme verträglich, daß diese S. sich ebenso verhält.

Die Zahlenwerte der Konstanten des Verdünnungsgesetzes bei der  $\beta$ -Naphthalin- und p-Toluolsulfosäure stehen mit der Annahme im Einklang, daß der *Einfluß der Konstitution auf die Größe der Konstanten bei Carbon- und Sulfosäuren* ähnlich ist. (Monatshefte f. Chemie 30. 411–46. 12/7. [29/4.\*] I. Chem. Lab. d. Univ. Wien.)

BLOCH.

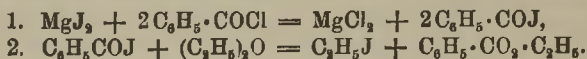
**R. Ciusa und U. Pestalozza, Über die Beziehungen des  $\alpha$ -Benzalphenylhydrazons zu einigen stickstoffhaltigen Substanzen.** Zur Aufklärung der Beziehungen zwischen *Benzalphenylhydrazon*,  $C_6H_5CH : NNHC_6H_5$ , *Benzolazoanilid*,  $C_6H_5N : NNHC_6H_5$ , und *Benzalbenzylamin*,  $C_6H_5CH : NCH_2C_6H_5$  (vgl. PADOA, S. 809), haben Vff. auf (1 Mol.) Benzolazoanilid (Diazoaminobenzol), F. 96°, das nach seiner B. aus Nitrosobenzol durch Phenylhydrazin:



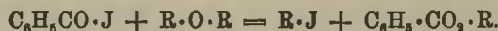
(vgl. BAMBERGER und STIEGELMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3554; C. 1900. I. 330) auch als Phenylhydrazon des Nitrosobenzols bezeichnet werden kann, in alkoh. Lsg. (96%ig.) *Pikrinsäure* (1 Mol.) einwirken lassen. Dabei entsteht zunächst ein braunes Pulver [Pikrat(?)], das sich aber bald in das *Pikrat des Diazobenzols*,  $C_6H_5N_2OC_6H_4O_6N_6$ , bei 85° explodierend, verwandelt. Diese Methode empfiehlt sich sogar zur Darst. dieses Pikrats. Bei Zusatz von Amylnitrit zur äth. Lsg. von Diazoaminobenzol wurde *Diazoazobenzonitrat*,  $C_6H_5N_2ONO_2$ , bei 90° explodierend, erhalten. Beim  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von Diazoaminobenzol in Chlf.-Lsg. mit HgO am Rückflußkühler wurde ein *Hg-Salz des Diazoaminobenzols*,  $(C_6H_5N_2C_6H_5)_2Hg$ , goldgelbe Nadelchen, F. 232°, erhalten. Das verschiedene Verhalten des Diazoaminobenzols im Vergleich zu dem des isomorphen (nach BRUNI) Benzalhydrazon, entspricht dem sauren Charakter der Diazoaminokörper gegenüber dem schwach basischen der Hydrazone. Molekulargewichtsbest. in Azoxybenzol ergaben für Diazoaminobenzol n. Werte: 174,5–188,1, ber. für  $C_6H_5N_2HC_6H_5$  197. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 90–93. 15/8. Bologna. Allgem. Chem. Univ.-Institut.)

ROTH-Cöthen.

N. Kishner, *Benzoyljodid und sein Verhalten zu Äthern* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 1212; C. 1905. I. 346. 1082, und MENSCHUTKIN: Über Ätherate und andere Molekularverbb. mit Magnesiumbromid und -jodid, S. 235, Russ.). Vf. stellte Verss. an, die die Einw. von *Benzoylchlorid* auf das *Magnesiumjodätherat* nach nebenstehenden Gleichungen illustrieren:



5 g Mg mit 300 ccm Ä. übergossen, wurden durch Zugabe von 50 g Jod zur Lsg. gebracht, darauf 56 g Benzoylchlorid zugegeben und auf dem Wasserbade erwärmt, bis aller Ä. abgetrieben war, wobei das gebildete *Äthyljodid* mit hinüberdestillierte. Der Rest, eine dicke M., wurde mit PAe. extrahiert und die nach Abtreiben des PAe. hinterbliebene Fl. fraktioniert: *Benzoyljodid*, Kp.<sub>14</sub> 117, Kp.<sub>20</sub> 128°, Kp.<sub>25</sub> 135°, F. 3°. Der in PAe. unl. Rest, in Bzl. l., eine Komplexverb. von Benzoesäureäthylester mit Magnesiumsalz, wurde durch W. zers. u. der *Benzoesäureäthylester* mit Wasserdampf übergetrieben. — Weiter zeigte es sich, daß Benzoyljodid allgemein mit Äthern nach der Gleichung reagiert:



15 g Benzoyljodid und 10 g absol. Ä. wurden im Rohr 8 Stdn. lang auf 103° erwärmt und darauf fraktioniert. Ausbeute: 8 g *Jodäthyl* und 9 g *Benzoesäureäthylester*. — Bei gemischten Äthern verläuft die Rk. nach zwei Richtungen, wobei das kleinere Radikal mehr Alkyljodid liefert. 9 g Benzoyljodid u. 8 g Äthylisoamyläther gaben nach 1¼-stdg. Kochen *Äthyljodid*, *Isoamyljodid*, *Benzoesäureäthylester* und *Benzoesäureisoamylester*. — Ähnlich, nur langsamer, verlief die Rk. bei Anwendung von Benzoylchlorid u. KJ. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 651—59. 8/6. [10/4.] Tomsk. Organ. Lab. d. Technol. Inst.)

FRÜHLICH.

Chas. H. Herty und W. S. Dickson, *Die Beständigkeit von Kolophonium bei mäßig erhöhter Temperatur*. Daß Kolophonium beim Erhitzen im Luftstrom auf 120—140° CO<sub>2</sub> abgibt, beruht nicht, wie SCHWALBE (Ztschr. f. angew. Ch. 18. 1852; C. 1906. I. 362) annimmt, auf einer Zers. von Abietinsäure in Abieten und CO<sub>2</sub>, sondern auf einer Oxydation, welche entweder das Harz selbst oder das in ihm enthaltene Terpentinöl bei Ggw. von Feuchtigkeit oder Luft erleidet. Bei 7-stdg. Erhitzen von Kolophonium in einem trocknen N-Strom auf 140° wurde CO<sub>2</sub> nicht gebildet. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 68—69. Febr. Chapel Hill, North Carolina.)

HENLE.

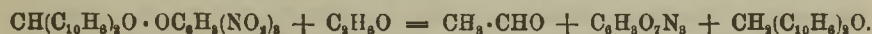
G. Barzens und E. Berger, *Neue Art der Darstellung der β-Halogenderivate des Naphthalins*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 785—87. 20/7. — C. 1909. I. 1567.)

DÜSTERBEHN.

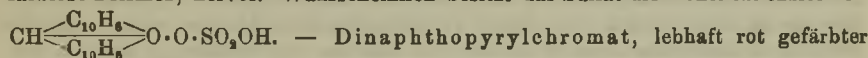
G. Bargellini und A. Mannino, *Einwirkung von Schwefelsäure auf das Santonin*. I. Mitteilung. Nach ANDREOCCI (Literatur vgl. Gaz. chim. ital. 28. II. 529; C. 99. I. 626) schien es, als ob die SS., HCl, bezw. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, auf *Santonin*,  $[\alpha]_D = -173^\circ$ , eine spezifische Wrkg. ausüben, derart, daß HCl es in *Desmotroposantonin*,  $[\alpha]_D = +112^\circ$ , H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dagegen in *Lävodesmotroposantonin*,  $[\alpha]_D = -140^\circ$ , verwandelt. Diese Annahme hat sich nicht bestätigt. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, D. 1,44, hat auf *Santonin* keine spezifische Wrkg., sondern verwandelt es je nach der Versuchstemp. in *Lävodesmotroposantonin* (niedere Temp.) oder aber in *Desmotroposantonin* (höhere Temp.), welch letzteres auch aus *Santonin* durch HCl oder HBr erhalten wird. Wahrscheinlich läßt sich *Lävodesmotroposantonin* durch Erhitzen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,

D. 1,44, in Desmotroposantonin verwandeln, wie überhaupt alle bisher bekannten Stereoisomeren des Desmotroposantonins in dieses durch  $H_2SO_4$ , D. 1,44, übergeführt werden. Dieses Desmotroposantonin, F.  $260^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +112^\circ$ , ist also die stabile Form. Das von ANDREOCCI und BERTOLO (Gaz. chim. ital. 28. II. 535; C. 99. I. 626) aus Lävodesmotroposantonin erhaltene *Stereoisomere*, F.  $174^\circ$ , konnten Vff. nicht gewinnen; wahrscheinlich haben ANDREOCCI und BERTOLO (l. c.) dem Schmelzen mit KOH ein Gemisch von Lävo- u. Desmotroposantonin unterworfen. (Gaz. chim. ital. 39. II. 101—5. 27/8.)  
ROTH Cöthen.

**B. Fosse**, *Durch Sauerstoffsäuren gebildete Pyrylsalze*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 371.) Nachzutragen ist folgendes. Wie die übrigen Pyrylsalze ruft auch das Pikrat beim Kochen mit A. eine Oxydation desselben unter Zerfall in Dinaphthopyran und Pikrinsäure hervor:



Dinaphthopyrylsulfat. Das Pyranol oder sein Oxyd lösen sich in verd.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade mit blutroter Farbe; beim Erkalten scheidet die Lsg. rote Krystalle von der Zus.  $CH(C_{10}H_8)_2O \cdot SO_3H + H_2SO_4 + nH_2O$  ab. Es scheinen mehrere Hydrate zu existieren. Durch sd. A. wird das Sulfat unter gleichzeitiger B. von Acetaldehyd in Dinaphthopyran und  $H_2SO_4$  zerlegt. KJ ruft in einer Lsg. des Sulfats in verd.  $H_2SO_4$  einen Nd. von Pyryltriiodid,  $CH(C_{10}H_8)_2O \cdot J_3$ , rote, grünlich reflektierende Krystalle, und Bisdinaphthopyryl,  $O(C_{10}H_8)_2CH \cdot CH(C_{10}H_8)_2O$ , farblose Prismen, hervor. Wahrscheinlich besitzt das Sulfat die Konstitutionsformel:



Nd. auf Zusatz von  $CrO_3$  zu einer essigsäuren Lsg. von Dinaphthopyranol. — Dinaphthopyrylnitroprussiat, kantharidengrüne Krystalle aus Nitroprussidnatrium u. Pyrylbromid in essigsaurer Lsg. — Ferricyankalium gibt mit Dinaphthopyrylbromid einen lebhaft rot gefärbten Nd. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 787—90. 20/7. Lille. Chem. Inst. d. Univ.)  
DÜSTERBEHN.

**B. Fosse**, *Metallcharakter der Dinaphthopyrylsalze*. *Verdrängung der Chlorwasserstoffsäure des Pyrylchlorids durch Bromwasserstoffsäure und, umgekehrt, der Bromwasserstoffsäure des Pyrylbromids durch Chlorwasserstoffsäure. Verdrängung der Säuren der Pyrylsalze durch Pikrinsäure*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 371.) Nachzutragen ist folgendes. Das Pikrat wird durch sd. HCl in Pikrinsäure u. Dinaphthopyrylchlorid zerlegt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 790—96. 20/7. Lille. Chem. Inst. d. Univ.)  
DÜSTERBEHN.

**B. Fosse**, *Elektropositiver Charakter des Dinaphthopyrylradikals*. *Außerordentlich stark hervortretende Fähigkeit zur Bildung unlöslicher oder schwerlöslicher Verbindungen*. — *Verdrängung der Kalium-, Ammonium- und Alkylammoniumchloride aus ihren Chlorplatinaten durch das Pyrylchlorid*. — *Verdrängung des Kaliums des Kaliumpikrats durch die Sauerstoffbase: das Dinaphthopyranol*. Das Dinaphthopyranol wird durch HCl, HBr,  $H_2SO_4$  und Pikrinsäure in das korrespondierende Dinaphthopyrylchlorid, -bromid, -sulfat und -pikrat verwandelt. Ferner verbinden sich bekanntlich *Dinaphthopyrylchlorid* und -bromid mit Halogenwasserstoff,  $PtCl_4$ ,  $HgCl_2$  und  $HgBr_2$ , sowie den Haloidsalzen der meisten Metalle und erzeugen mit mehreren Alkaloidreagenzien swl. Ndd. — Bringt man eine Lsg. des Dinaphthopyrylchlorids in verd. HCl mit einer salzsauren Lsg. von Kalium-, Ammonium-, Methylammonium- oder Trimethylammoniumplatinchlorid zusammen, so tritt doppelte Umsetzung unter Abscheidung des Dinaphthopyrylplatinchlorids ein. — Dinaphtho-

pyranol setzt sich in essigsaurer Lsg. mit Kaliumpikrat in Dinaphthopyrylpikrat u. Kaliumacetat um. Umgekehrt verdrängt KOH das Dinaphthopyranol aus seinem Pikrat, wobei sich indessen nicht freies Pyranol, sondern dessen Äther, das Dinaphthopyryloxyd bildet. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 797—800. 20/7. Lille. Chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Ernst Schmidt, *Notiz über das Aconitin*. 1. Aconitin aus *Aconitum Napellus*. Vf. berichtet über die von A. SCHWANTKE an den von H. SCHULZE (Arch. der Pharm. 244. 136; C. 1906. II. 128) dargestellten Präparaten ausgeführten kristallographischen Untersuchungen. *Aconitin*, F. 195—196°, rhombische Krystalle,  $a : b : c = 0,544\ 92 : 1 : 0,389\ 17$ , stimmen mit den von TUTTON beschriebenen völlig überein. Hydrobromid, rhombische Krystalle,  $a : b : c = 0,864\ 55 : 1 : 1,3095$ . Hydrochlorid, rhombische Krystalle,  $a : b : c = 0,874\ 88 : 1 : 1,3040$ . *Methylpikraconitin*, rhombische Krystalle,  $a : b : c = 0,995\ 72 : 1 : 1,314\ 16$ . *Äthylpikraconitin*, rhombische Krystalle,  $a : b : c = 0,979\ 52 : 1 : 1,2700$ . *Aconinhydrochlorid*, monokline, hemimorphe Krystalle,  $a : b : c = 0,634\ 61 : 1 : 1,0374$ ,  $\beta = 90^\circ$ . Einige wenige Krystalle zeigten hiervon abweichende rhombisch tetraedrische oder vollkommen holocidrische Ausbildung; diese sind als *Ergänzungszwillinge* aufzufassen. — 2. *Pseudoaconitin* aus *Aconitum ferox*. Das *Pseudoaconitin* mußte zur Reinigung zuerst in das Nitrat verwandelt, aus diesem wieder abgeschieden und dann aus verd. Methylalkohol durch sehr langsames Verdunsten der Lsg. kristallisiert werden. Farblose Nadeln, F. 201—202°. — 3. *Japaconitin* aus *Aconitum Fischeri* (Var.). Glasglänzende, kompakte Einzelkrystalle aus 90%ig. A., F. 197°. Die von A. SCHWANTKE ausgeführte kristallographische Unters. ergab, daß die Formen, in denen das Japaconitin als freie Base zur Abscheidung gelangt, durchaus verschieden sind von denen des Aconitins, während in den beiderseitigen Hydrochloriden und Hydrobromiden eine große Ähnlichkeit obwaltet. Die von MAKOSHI dargestellten Japaconitinkrystalle sind ohne Zweifel identisch mit den von J. POPE gemessenen. (Arch. der Pharm. 247. 233—43. 19/6. und 31/7. Marburg. Pharm. chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

K. Makoshi, *Über das Aconitin der japanischen Aconitknollen*. Vf. hat auf chemischem Wege die schon früher von MIYABE vom botanischen Standpunkte aus behauptete Verschiedenheit der *Kusausuknollen von Hondo* u. der *Kusausuknollen (Bushi) von Hokkaido* festgestellt u. durch die Unters. von authentischem Material die Japaconitinfrage geklärt. Außerdem hat Vf. das Japaconitin-Merck in den Kreis seiner Unters. gezogen und mit dem von ihm selbst dargestellten Alkaloid identifiziert. — 1. Über das Aconitin der Bushiknollen (Kusausuknollen von Hokkaido, Jeso). Die Bushiknollen stammen nach MIYABE von der wirklichen *Aconitum Fischeri*, die Kusausuknollen von Hondo aber von einer Varietät derselben ab. Zur Isolierung des in den Bushiknollen enthaltenen Jesaconitins extrahierte Vf. die grob gepulverten Knollen mit 96%ig. k. A., zum Schluß unter Zusatz von etwas Weinsäure, entfernte den A. durch Dest., entzog dem Auszug Harz und Farbstoffe durch PAe. und fällte das Alkaloid durch Sodalsg. aus. Ein zweites, noch nicht näher untersuchtes Alkaloid wurde der mit Ä. ausgeschüttelten Mutterlauge durch Chlf. entzogen. Das *Jesaconitin* bildete eine schwach gelblich gefärbte, firnisartige M., die weder selbst in kristallinische Form zu bringen war, noch kristallinische Salze lieferte. Beim mehrstündigen Erhitzen der Base mit W. unter einem Druck von 8—9 Atm. spaltete dieselbe sich in Anissäure, Benzoesäure und Aconin. Letzteres erwies sich als identisch mit dem Spaltungsprod. des Aconitins aus *Aconitum Napellus*. Durch wochenlange Einw. von Acetylchlorid im Rohr bei gewöhnlicher Temp. wurde das Jesaconitin in ein kristallinisches



Acetylderivat, feine Nadeln aus Ä., F. 213—213,5°, ll. in A., zwl. in Ä., verwandelt, in dem möglicherweise ein *Triacetyljesaconitin* von der Zus.  $C_{40}H_{48}(C_2H_3O)_2O_9N + 2H_2O$  vorliegt. Die Au- und Pt-Salze dieses Acetylderivats sind amorph. — Über die physiologische Wrkg. des Jesaconitins berichten MORGENROTH, Berlin, und HEINZ, Erlangen, ausführlich. Das Jesaconitin ist ein sehr starkes Gift und zeigt die typische Wrkg. des Aconitins. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen.

2. Über das Aconitin der Kusauzukunftollen von Hondo. Das in der gleichen Weise wie das Jesaconitin gewonnene *Japaconitin*,  $C_84H_{110}O_{11}N$  oder  $C_{84}H_{110}O_{11}N$ , farblose Nadeln oder Tafeln, F. 202—203,5°, erwies sich als identisch mit dem Japaconitin-Merck u. als isomer mit dem Aconitin aus *Aconitum Napellus*. Hydrochlorid,  $C_{84}H_{110}O_{11}N \cdot HCl + 3H_2O$  oder  $C_{84}H_{110}O_{11}N \cdot HCl + 3H_2O$ , tafelförmige Krystalle aus W., F. 149—150°. Hydrobromid, enthält 3,5 Mol., nach DUNSTAN und READ (Journ. Chem. Soc. London 77. 45; C. 1900. I. 351) 4 Mol. Krystallwasser, F. 154—156°. Hydrojodid, blaßgelbliche, wasserfreie Krystalle, F. 208 bis 210°. Au-Salz,  $C_{84}H_{110}O_{11}N \cdot HCl + AuCl_3$  oder  $C_{84}H_{110}O_{11}N \cdot HCl + AuCl_3$ , kleine, goldgelbe Prismen aus verdünntem Alkohol, F. 231°, hellgelbe, sternförmig gruppierte Nadeln vom F. 154° beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlange. — *Triacetyljapaconitin*, durch 7-tägige Einwirkung von überschüssigem Acetylchlorid im Rohr bei gewöhnlicher Temp., farblose Nadeln aus Ä., F. 189°. Das von DUNSTAN und READ erhaltene Triacetylderivat vom F. 166° dürfte nicht völlig rein gewesen sein. Das Au Salz ist ein amorpher, gelblich-weißer Nd. — *Pyrojapaconitin*,  $C_{82}H_{108}O_9N$  oder  $C_{82}H_{108}O_9N$ , farblose Kryställchen aus Ä. + PAe., sintern bei 135°, schm. bei 165—167°. Das Hydrobromid,  $C_{82}H_{108}O_9N \cdot HBr + H_2O$  oder  $C_{82}H_{108}O_9N \cdot HBr + H_2O$ , farblose Prismen aus W., schm. lufttrocken bei 240°, wird bei 100° wasserfrei. — *Japbenzaconinhydrochlorid*,  $C_{82}H_{108}O_{10}N \cdot HCl + 3,5H_2O$  oder  $C_{82}H_{108}O_{10}N \cdot HCl + 3,5H_2O$ , F. 244—245°. — *Tetraacetyljapaconin*,  $C_{85}H_{87}(C_2H_3O)_4O_9N$  oder  $C_{85}H_{87}(C_2H_3O)_4O_9N$ , durch 7-tägige Einw. von überschüssigem Acetylchlorid im Rohr bei gewöhnlicher Temp., kompakte, durchsichtige, farblose Krystalle aus A., F. 236—237°, zwl. in A. Au-Salz, gelbe Tafeln aus verd. A., F. 253°. — Das Japaconitin ist also in Übereinstimmung mit den Angaben von DUNSTAN und READ mit dem Aconitin aus *Aconitum Napellus* nicht identisch, wahrscheinlich aber isomer. Von dem Jesaconitin ist das Japaconitin dagegen völlig verschieden. (Arch. der Pharm. 247. 243—82. 31/7. [15/4.]; Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 47. 229—30. 15/5. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

D. H. Wester, *Studien über das Chitin*. Die Veranlassung zur vorliegenden Arbeit war eine von der Groninger Universität ausgeschriebene Preisaufgabe, die sich auf den von VAN WISSELINGH entdeckten mikrochemischen Chitinnachweis gründete. — Die Chemie des Chitins. Vf. prüfte zunächst die Hypothese KRAWKOWS von der Existenz verschiedener Chitinarten nach, indem er aus Chitin verschiedener Herkunft Glucosamin, Chitosan und deren Derivate darstellte u. diese miteinander verglich. Hierbei ergab sich, daß die obige Hypothese unzutreffend ist. — Von verd. SS. und alkoh. Laugen wird Chitin zwar langsam, aber nicht unbeträchtlich angegriffen. — Reines Chitin zeigt weder die Xanthoprotein-, noch die Biuret- oder die MILLONsche Eiweißrk. — Chitin entfärbt eine auch nur schwach gefärbte Jodstärkelsg. entgegen den Angaben der Literatur nicht. — Die Methode zur *Reindarst. des Chitins* ist, je nach der Natur des Ausgangsmaterials, abzuändern. Geht man von Garneelenschalen aus, so behandelt man dieselben zunächst in der Kälte mit 5%ig. Essigsäure, bis die  $CO_2$ -Entw. aufhört, darauf 3 Stdn. mit 5%ig. HCl, erwärmt sie dann 15 Min. mit einer neuen Menge 5%ig. HCl auf dem Wasserbade u. kolliert heiß. Durch diese Vorbehandlung wird das Cyanokrystallin

in den zweiten Farbstoff der Schalen, das Crustaceorubin, übergeführt, der durch jetzt folgendes Auskochen mit A. leicht entfernt wird. Den Rückstand erhitzt man nunmehr 5 Stdn. mit mehrfach erneuerten Mengen 5%ig. Kalilauge am Rückflußkühler auf dem Wasserbade, wiederholt diese Behandlung noch eine weitere Stde. mit 10%ig. Kalilauge, wobei man mit Jod + verd.  $H_2SO_4$  stets auf etwa bereits gebildetes Chitosan fahndet, koliert dann h., wäscht gut aus, trocknet und extrahiert mit Ä., bis dieser nichts mehr aufnimmt. Das auf diese Weise erhaltene Chitin ist, abgesehen von anorganischen Beimengungen ( $SiO_2$  vor allem), ziemlich rein. Etwa bereits gebildetes Chitosan ist durch verd. HCl zu entfernen.

Werden 5 g Chitin mit 70 g 50%ig. Kalilauge etwa 1 Stde. auf 160° erhitzt, so entsteht neben Chitosan  $NH_3$ , Essigsäure, etwas Ameisensäure, Oxalsäure, sowie Spuren von Butter- und Weinsäure, aber kein Indol. Wird gesättigte Kalilauge verwendet und allmählich auf 250° erhitzt, so entsteht außerdem Indol. Die Möglichkeit einer Chitosanbildung bei einer Reinigung des Chitins durch Lauge ist sehr groß. So ist nach 40 Min. langem Erhitzen des Chitins mit 40%ig. Kalilauge auf 110° fast alles Chitin in Chitosan übergegangen, während bei 12-stdg. Erhitzen mit 10%ig. Kalilauge auf 100° das Chitin unverändert bleibt.

Zur Darst. von *Chitosan*,  $C_{14}H_{20}O_{10}N_2$ , erhitzt man gereinigtes Chitin mit etwa der 8-fachen Menge 50%ig. Kalilauge so lange im Ölbad auf 160–170°, bis sich (nach etwa einer Stde.) eine Probe nach gründlichem Auswaschen in 2,5–3%ig. Essigsäure völlig löst, bringt dann die ganze M. in Lsg. u. fällt das Chitosan durch Lauge wieder aus. Das Chitosan ist l. in konz. und verd. organischen SS. u. verd. HCl, unl. in verd. und konz.  $H_2SO_4$ , konz.  $HNO_3$  u. konz. HCl; 1%ig.  $H_2SO_4$  fällt das Chitosan aus seinen Lsgg. aus. Durch sehr langsames Abkühlen der w. Lsgg. ließ sich das Hydrochlorid und Sulfat in deutlich kristallinischer Form erhalten. Im Chitosanmolekül ist eine primäre Aminogruppe enthalten; bei der Diazotierung entsteht unter N-Entw. ein stickstofffreier Körper. Chitosan vermag eine schwach gefärbte Jodstärkelsg. zu entfärben. Kongorot färbt das Chitosan intensiv rot.

Von einer Löslichkeit des Chitins in 95%ig.  $H_2SO_4$  kann praktisch keine Rede sein, weil schon nach einer halben Stde. in dieser Lsg. fast alles Chitin zers. ist. In 37%ig. HCl- u. 50%ig.  $HNO_3$ -Lsg. ist das Chitin, zumal in letzterer Lsg., weit beständiger. Immerhin ist die Zers. des Chitins in diesen Lsgg. schon bald eine sehr beträchtliche. In Alkalihypochloriten und Chlorwasser ist das Chitin entgegen den Angaben der Literatur unl.; bei höherer Temp. tritt Zers. ein. — Von Jodlsgg. wird reines Chitin nicht oder nur schwach braun gefärbt; gegenteilige Angaben in der Literatur sind in der Regel auf eine B. von Chitosan zurückzuführen. — Garneelenhäute enthalten, auf Trockengewicht berechnet, etwa 21,6, Kanthariden 10, Champignons 5,14–7,2, Mutterkorn 4,9, Sepiaschalen 2, Krebsaugen 0,9% Chitin. — In künstlichem Magen- und Pankreassaft ist das Chitin unverdaulich.

Im Anschluß an die chemische Unters. des Chitins hat Vf. die Verbreitung u. Lokalisation des Chitins im Tier- u. Pflanzenreich studiert. Die Ergebnisse dieser Studien wird Vf. ausführlich an anderer Stelle veröffentlichen, in der vorliegenden Abhandlung berichtet er kurz über die Hauptresultate. Als Untersuchungsmethode diente der mikrochemische Chitinnachweis von VAN WISSELINGH. Man erhitzt die kleinen Präparate in zugeschmolzenen, mit 60%ig. Kalilauge beschickten Röhrchen von etwa 7 mm Durchmesser im Ölbad langsam auf 160°, erhält das Bad, je nach der Beschaffenheit des Objektes, bis zu 20 Min. auf dieser Temp., läßt erkalten, entleert die Röhrchen in ein Uhrglas, spült mit starkem A. nach und wäscht die Präparate sorgfältig zuerst mit A. und, nach vollständiger Entfernung der Lauge, mit W. aus. Das ausgewaschene Objekt bringt man auf ein Objektglas, legt ein Deckglas auf und läßt  $\frac{1}{6}$ %ig. Jodlsg. hinzutreten. Nach einiger Zeit saugt man diese weg und setzt 1%ig.  $H_2SO_4$  hinzu, wodurch die ursprünglich chitinhaltigen

Stellen prachtvoll violett gefärbt werden. Die Ergebnisse dieser Unterss. stimmten durchaus mit den Resultaten VAN WISSELINGHs überein. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Arch. der Pharm. 247. 282—307. 31/7. Groningen und Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

## Physiologische Chemie.

**Eug. Collin, Stärke im Tafelsenf.** Im Auftrage des ständigen Ausschusses zur Prüfung der analytischen Methoden hat Vf. die Angaben von GRÉLOT (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 210; C. 1908. I. 2045) an verschiedenen Handelssorten von Senfsamen und Tafelsenf nachgeprüft. Die Ergebnisse seiner Unterss. waren folgende: Die Senfsamen und die aus diesen gewonnenen Prodd. können normalerweise Stärke enthalten, die sich vor allem in der Samenschale findet. Die Menge dieser Stärke wechselt mit dem Grade der Sorgfalt, mit der die Samen ausgelesen wurden, u. mit deren Reifegrade, sie ist andererseits unabhängig von der Herkunft der Samen und scheint außerdem in den verschiedenen Handelssorten unbeständig zu sein. In den vom Vf. untersuchten Senfsamen überstieg der Stärkegehalt 1% nicht; bisweilen war er gleich Null und häufig unbestimmbar. Die von GRÉLOT beobachteten stärkeähnlichen Gebilde, bezw. eine Neubildung von Stärke konnte Vf. nicht bestätigen. Die normale Stärke der Senfsamen läßt sich durch folgende, u. Mkr. leicht erkennbare Merkmale von den anderen Stärkearten unterscheiden. Die Größe der *Senfsamenstärke* schwankt zwischen 1,5 und 20  $\mu$  im Durchmesser, in der Regel beträgt sie 8—10  $\mu$ . Das Stärkekorn ist sehr selten polyedrisch, meistens rund oder oval, häufig an mehreren Stellen deformiert. Die Stärkekörner sind niemals zusammengesetzt, bisweilen einzeln, bisweilen in Gruppen, aber nie in kompakten Massen. Durch Jod wird die Stärke gebläut.

Die Best. der dem Senf absichtlich zugesetzten Stärkemenge kann auf mikroskopischem Wege nur schätzungsweise erfolgen dadurch, daß man eine Reihe von Vergleichsproben mit reinem Senf unter Zusatz bekannter Mengen derselben Stärke anfertigt. (Ann. des Falsifications 2. 206—15. Mai.) DÜSTERBEHN.

**H. Matthes und W. Heintz, Über die unverseifbaren Bestandteile des Petersilienöles.** Als Ausgangsmaterial diente ein vom äth. Öl befreites fettes Öl des Petersiliensamens (vgl. VONGERICHTEN und KÖHLER, S. 12). Das aus dem festen Fett des Öles gewonnene Unverseifbare stellte ein gelbliches, mit Krystallen durchsetztes Öl von aromatischem Geruch dar. Der krystallinische Anteil wurde mit wenig absol. A. erwärmt. Die dabei ungelöst bleibenden Krystalle waren ll. in Chlf. und Bzl., weniger leicht l. in Ä., Ätheralkohol, PAe. und Essigäther. Die aus Ä. umgelösten Krystallblättchen schmolzen bei 69°. Die Analyse ergab einen KW-stoff *Petrosilan*, C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>. Durch Gefrierpunkterniedrigung in 20 g Bzl. wurde im Mittel das Mol.-Gew. 289,1 gefunden. Das Petrosilan gab keine Phytosterinrk. — Der in A. l. feste Teil des Unverseifbaren wurde in wenig h. Chlf. gel., die sich beim Erkalten ausscheidenden Krystalle hatten nach dem Umkrystallisieren aus Ä. den F. 88°, sie entsprachen ihrer Löslichkeit, Krystallform, sowie F. nach dem *Melissylalkohol*. — Der in k. Chlf. l. Teil wurde in absol. A. gel., es wurden Krystalle erhalten vom F. 133—145°, die die SALKOWSKI-HESESche Phytosterinrk. gaben. Es lag ein Gemisch verschiedener Stoffe vor. — Durch Ausfrierenlassen der alkoh. Lsg. wurde ein gelbbraun gefärbtes, fl. Prod. erhalten mit einer Jodzahl (nach HÜBL 24 Stdn.) 111,75 und einem Brechungsindex bei 40° 1,5154.

Aus dem fetten Petersilienöl konnten ca. 14% unverseifbare Bestandteile als ein gelbbraunes, mit Krystallen durchsetztes Öl gewonnen werden mit einer Jod-

zahl 110 und einer Refraktion 1,5232. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 19. 325—28. [10/6.] Jena. Inst. f. Pharmaz. u. Nahrungsmittelchemie.) HEIDUSCHKA.

W. Lenz, *Über Birkensaft*. Nach einer ausführlichen Zusammenstellung der bisher über Birkensaft veröffentlichten Unterss. teilt Vf. die Untersuchungsergebnisse von 4 Proben mit: Die D. betrug 0,9926—1,022, zur Neutralisierung von 100 ccm waren 7—25,49 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH erforderlich, sie enthielten 0,254—1,676 g Trockenstoff (100%), 0,033—0,041 g Asche und 0,0269—1,54 g reduzierenden Zucker. 2 Proben waren alkoholfrei, die anderen beiden enthielten 5,32 und 3,75% A. Die Menge des reduzierenden Zuckers wurde durch Invertieren nicht vermehrt. Gekennzeichnet wurde der Birkensaft in allen Fällen durch die große Menge der Malate, insbesondere des Calciummalats. Weiterhin zeichnete er sich durch den großen Überschub der basischen anorganischen Bestandteile in der Asche und durch die überwiegende Menge des K darin aus. Der Zucker des Saftes war Fruchtzucker. Der Nachweis von Dextrose gelang auf keine Weise. Dagegen trat die SCHIWANOFFSche Rk. bei Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln ein. Dieses Verhalten läßt keinen Zweifel, daß im Birkensaft Lävulose als hauptsächlichster, wenn nicht einziger Zucker vorhanden ist. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 19. 332—43. [18/6.] Berlin. Pharmazeut. Inst. d. Univ.) HEIDUSCHKA.

J. E. Halligan, *Tillandsia usneoides*. Die chemische Unters. dieses sowohl auf lebenden wie auf toten Bäumen wachsenden *Mooses* ergab die Ggw. von 69,5%  $H_2O$ , 28,9% flüchtiger Substanzen, 0,6%  $SiO_2$ , 0,3%  $Al_2O_3$  +  $Fe_2O_3$ , 0,03%  $P_2O_5$ , 0,06% CaO, 0,2%  $SO_2$ , 0,3%  $K_2O$ , 0,6%  $Na_2O$ ; 3,7% Proteinen, 16% Kohlenhydraten, 8,2% Faserstoff, 1,1% äth. Extrakt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 206—7. März. Baton Rouge, Louisiana.) HENLE.

Johann Plesch, *Hämodynamische Studien*. Sämtliche Methoden zur Best. der Blutmenge werden kritisch besprochen. Von den direkten Methoden liefert nur das WELCKESche Verf. einwandfreie Resultate. Einige Modifikationen beim Entbluten, Ausspülen und Auslaugen des Tieres vgl. im Original. Die colorimetrische Best. der Blutmenge erfolgt in dem vom Vf. konstruierten Chromophotometer (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 216—18; C. 1908. I. 2074). Von den indirekten Methoden eignen sich am besten die Infusions- u. die CO-Inhalationsmethode. Das Prinzip der Infusionsmethode ist, das Blut zu verdünnen und die relative Abnahme der Färbekraft im Vergleich zu dem unverdünnten Blut festzustellen. Zur intravenösen Infusion wird ca.  $\frac{1}{3}$ % des Körpergewichtes einer ca. 0,85%ig. 37° w. NaCl-Lsg. gebraucht. Die Unters. der verschiedenen Blutproben geschieht im Chromophotometer. Als Vergleichsblut dient dasjenige, welches, vor der Infusion entnommen, mit Oxalat versetzt wurde. — Die CO-Inhalationsmethode wird in 2 Variationen ausgeführt. Entweder erfolgt direkte Best. des inhalierten CO nach ZUNTZ u. PLESCH (Biochem. Ztschr. 11. 147—60; C. 1908. II. 545), oder es wird in einem im Original beschriebenen App. die CO-Kapazität vor und nach der Inhalation bestimmt. Aus der Differenz der beiden Kapazitäten berechnet sich die Blutmenge.

Diese 3 Methoden, am selben Tier (Hund) ausgeführt, liefern beinahe übereinstimmende Werte. Am Menschen angewandt, bewiesen die indirekten Blutmengenbestimmungsmethoden, daß die bisherige Annahme, die Blutmenge des Menschen betrage  $\frac{1}{13}$  des Körpergewichtes, falsch ist. Die Blutmenge des normalen Menschen beträgt 5,3% =  $\frac{1}{19}$  des Körpergewichtes. Die Frauen zeigen den Mittelwert von 5,12, die Männer von 5,4. Die Blutmenge des normalen Hundes beträgt im Durchschnitt 8,56% des Körpergewichtes. Diejenigen Tiere, welche momentan große

Arbeit zu leisten fähig sind (Hund, Pferd etc.) besitzen eine größere Blutmenge wie andere Tiere. — In einigen pathologischen Fällen zeigen sich charakteristische Veränderungen der Blutmenge. Bei Fettsucht u. nach chronisch wiederkehrenden Blutungen ist die Blutmenge verringert. Bei den Chlorosen beträgt sie bei 0,449% Hämoglobingehalt 6,2%, bei der Nephritis ohne Ödeme bis zu 10,8%, bei der perniziösen Anämie 3,96% des Körpergewichtes.

Nach den Darlegungen des Vf. ist die *spektrophotometrische Best. des Hämoglobins* nicht genauer als die *chromophotometrische*. Da die Totalabsorption einer Hämoglobinlg. viel eher in Proportionalität mit der O-Kapazität steht als die Partialabsorption in irgend einer Spektralregion, so ist es angezeigt, bei der Hämoglobinbest. die Gesamtlichtabsorption der Standardlg. mit der Totalabsorption der zu untersuchenden Hämoglobinlg. zu vergleichen. Dieser Vergleich erfolgt in dem vom Vf. konstruierten Chromophotometer oder Kolbenkeilhämoglobinometer. Als Standardlg. wird Blut verwendet, das durch Glycerin derart konserviert wird, daß es weder in seiner Farbe, noch in seiner Gasbindungsfähigkeit verändert wird. Andere Testsubstanzen (CO-Hämoglobinlg., Rubinglaskeile, Pikrocarmin) werden teils wegen Unbeständigkeit, teils wegen Ungenauigkeit verworfen. Die *Jollesche Methode der Bluteisenbest.* ist vollkommen unzuverlässig, da die Rhodaneisenfärbung dem Fe-Gehalt nicht proportional und daher zu colorimetrischen Bestat. nicht zu verwerten ist. Die *Hämoglobinmenge des normalen Menschen* beträgt 0,7% des Körpergewichtes, die *Hämoglobinmenge des Hundes* 1,3%. Die *Totalsauerstoffkapazität des Blutes* eines gesunden Menschen beträgt pro Körper-kg 10 cem O.

II. Teil. Um die Leistungen des Herzens im lebenden Organismus direkt zu prüfen, verwandte Vf. eine *Methode zur Best. des Schlagvolumens des Herzens*, die an Tieren, gesunden u. kranken Menschen ohne Belästigung des Versuchsindividuum ausgeführt werden kann. Die Methode basiert auf einer O-Best. des arteriellen u. einer O-Best. des venösen Blutes u. einer Respirationsbest. Dabei wird im Gegensatz zu CH. BOHE (S. 724 u. 725) eine physikalische Erklärung des Austausches zwischen Luft- u. Blutgasen vorausgesetzt. Die Differenz zwischen dem O-Gehalt des arteriellen u. venösen Blutes ist gleich dem Quantum O, welches durch die Respiration ersetzt wird. Die pro Minute umgelaufene Blutmenge, das Minutenvolumen, läßt sich berechnen bei Kenntnis des pro Minute verbrauchten O u. bei Kenntnis derjenigen O-Menge, welche zur Arterialisierung eines bestimmten Volumens venösen Blutes nötig ist. Aus dem Minutenvolumen ergibt sich durch Division mit der Minutepulszahl das Herzschlagvolumen. Der pro Minute verbrauchte O wurde im Respirationsapparat von ZUNTZ-GEPPERT bestimmt, die Bestimmung der O-Sättigung des arteriellen Blutes erfolgte im *Kolbenkeilhämoglobinometer* (Beschreibung im Original). *Der O-Gehalt des arteriellen Blutes* beträgt 98—86% der totalen O-Kapazität je nach der alveolären O-Spannung. *Der O-Gehalt im venösen Blut* wird nach einer Methode bestimmt, deren Prinzip darin besteht, die intrathorakalen Luftsäcke der Lunge mit einem außerhalb befindlichen Gummisack zu verbinden und in dem Sacke auf diese Weise ein analysierbares, mit dem venösen Lungenblut im Gleichgewicht stehendes Gasgemisch zu erhalten. *Der O-Gehalt des venösen Blutes* beträgt bei Gesunden im Minimum 60%. Die mittlere Ausnutzung des arteriellen O ist demnach 29%. Sie ist Schwankungen unterworfen, die von der Schnelligkeit der Zirkulation u. vom O-Bedarf des Körpers abhängt. Aus dem so festgestellten mittleren O-Verbrauch für 100 cem Blut ergibt sich beim ruhenden gesunden Menschen für ein Körpergewicht von 70 kg ein mittleres *Minutenvolumen* von 4,3 l, u. ein *Herzschlagvolumen* von 59 cem. Das Minutenvolumen ist keine konstante Größe. Es ist umgekehrt proportional der O-Kapazität und direkt proportional dem O-Bedarf des Körpers. Der höchste Wert beträgt bei anstrengendster Arbeit 47 l. Der Mangel an Hämoglobin (Anämie, Leukämie) wird

durch Vergrößerung des Minutenvolumens kompensiert. An diese Bestst. schließen sich Berechnungen der Strömungsgeschwindigkeit, der Umlaufdauer, der Kreislaufzeit und der Herzarbeit in normalen und pathologischen Fällen. In betreff derselben muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 6. 380—618. 10/6. Berlin. Physiol. Inst. d. landwirtschaftl. Hochschule und II. med. Klinik d. Charité.) GUGGENHEIM.

**R. von den Velden, Blutverlust und Blutgerinnung.** Blutverlust veranlaßt eine Erhöhung der *Gerinnungsfähigkeit des Blutes*, die sich auch in einer Schwächung der gerinnungshemmenden Hirudinwrkg. ausprägt. Die Erhöhung der Gerinnungsfähigkeit steht in Zusammenhang mit der nach Blutverlust sekundär eintretenden Hydrämie. Bei der Hydrämie wird nämlich mit dem eingeschwemmten Gewebwasser Thrombokinese zugeführt, welches die B. von Fibrin fördert, resp. die Antifibrinfermentwrkg. des Hirudins schwächt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 61. 37—46. 28/7. Düsseldorf. Med. Klinik der Akademie für praktische Medizin.) GUGGENHEIM.

**John Mellanby, Die Koagulation des Blutes. II. Teil. Die Wirkungen von Schlangengiften, Pepton und Blutegelextrakt.** Nach der im I. Teil (Journ. of Physiol. 38. 28; C. 1909. I. 1588) entwickelten Theorie koaguliert das Fibrinogen bei Einw. von Fibrinferment. Das Fibrinferment bildet sich aus dem, dem Fibrinogen stets beigemengten Prothrombin und aus Thrombokinese bei Ggw. von Ca-Salzen. Die Gifte einer australischen Viper (*Notechis scutatus*) u. einer indischen Viper (*Echis carinata*) enthalten Substanzen, welche Fibrinferment aus Prothrombin erzeugen. Sie koagulieren daher Fibrinogenlagg. Die wirksamen Substanzen sind infolgedessen einer Mischung von Gewebekinese und Ca-Salz physiologisch gleichwertig. K-Oxalat vermehrt die koagulierende Wrkg. der Schlangengifte. Durch diese Tatsache wird die Annahme, das Schlangengift enthielte eine Ca-Kinaseverb., hinfällig. Es wird angenommen, daß das blutkoagulierende Agens des Schlangengiftes aus reiner Kinase besteht. Das zur Koagulation nötige Ca-Salz würde durch die Eiweißkörper der Prothrombin- oder Fibrinogenlagg. adsorbiert sein. — Werden kleine Giftmengen langsam in das Gefäßsystem eines Tieres injiziert, so erfolgt starke intravaskuläre Gerinnung. Diese intravaskuläre Gerinnung ist bedingt durch eine schnelle B. von Fibrinferment aus der Kinase des injizierten Giftes und eine infolgedessen rasch erfolgende B. von Fibrin. Das langsam injizierte Gift verursacht eine langsame B. von Ferment u. infolgedessen eine langsame B. von Fibrin. Die allmählich entstehenden kleinen Mengen des letzteren können in den Geweben abgefangen werden. So entsteht das fibrinogenfreie konstant flüssige Blut oder negative Blutphase (WORRIDGE, Arch. f. Anat. u. Physiol. 1886. 397).

*Kobragift* verhindert die Blutkoagulation mittels einer *Antithrombokinese*. Diese Antikinese wird durch Fibrinogen rasch adsorbiert, so daß die antikinetischen Eigenschaften des Kobragiftes durch eine Digestion mit Fibrinogenlagg. geschwächt werden. — *Peptonblut* (Blut nach intravenöser Injektion von Peptonen), welches schwieriger koaguliert als normales Blut, koaguliert nach Zugabe von Fibrinferment, Kinase oder einer entsprechenden Fibrinogenmenge. Es enthält keine größere Menge von Antifibrinferment als normales, vom selben Tier stammendes Blut. Die Ähnlichkeit zwischen den Eigenschaften von Peptonblut und mit Alkali versetztem Blut deutet darauf hin, daß die Beständigkeit des Peptonblutes bedingt ist durch die unter dem Einfluß des injizierten Peptons erfolgte Absonderung von überschüssigem Alkali durch die Leber. Wird dieses überschüssige Alkali wieder ausgeschieden, so erhält das Peptonblut wieder die Fähigkeit, zu koagulieren.

*Hirudin* enthält Antikinese und Antifibrinferment. Die Antikinese übt den größeren Teil der koagulationshemmenden Wrkg. aus. Hirudin wird durch Fibri-

nogen adsorbiert; seine Wrkg. auf nachher zugefügte Kinase oder Fibrinferment wird durch diese Adsorption hemmend beeinflusst. (Journ. of Physiol. **38**. 442—503. 2/7. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

**Henri Iscovesco**, *Über den Einfluß des Cholesterins auf die Seifenhämolysen*. Vf. betont, daß er in seinen von MEYERSTEIN (S. 920) zitierten Abhandlungen (C. r. Soc. Biol. **1908**. I. 404 u. 677) bewiesen hat, daß hämolysierendes Serum oder hämolysierende Seifenslg. im Brutschrank nach  $\frac{3}{4}$ -stdg. Erwärmen mit Cholesterin ihre hämolysierende Wrkg. verlieren. Auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen der Cholesterinseifenslg. wurde die Schutzwrkg. des Cholesterins als chemische Wrkg. betrachtet. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **61**. 94. 28/7. Paris. Physiol. Lab. d. Sorbonne.) GUGGENHEIM.

**B. H. Aders Plimmer und B. Kaya**, *Die Verteilung der Phosphoproteine in Geweben*. II. Teil. (I. Teil: Journ. of Physiol. **38**. 247—53; C. **1909**. I. 1426.) Nach der früher (l. c. u. Journ. Chem. Soc. London **93**. 1699—1721; C. **1908**. II. 941) beschriebenen Methode bestimmten Vf. die prozentuale Verteilung des Phosphors mit nachfolgenden Resultaten:

	Phospho- protein	Äthel. P <sup>1)</sup>	Wasserl. P <sup>2)</sup>	Anorga- nischer P	Protein- P <sup>3)</sup>
Hundepankreas vor der Sekretion . . . . .	1,9	28,6	14,4	6,4	57
Hundepankreas nach der Sekretion . . . . .	0	31,0	16,2	6,7	52,8
Pankreassaft des Hundes . . . . .	40,2	0	59,8	Spuren	36,7
Speicheldrüsen des Schafes . . . . .	1,8	19,4	24,5	13,6	56,1
Hoden des Kabljau . . . . .	0	17,8	22,6	20,5	59,6
Ovariumeier des Frosches . . . . .	61,9	26,2	4,3	0	69,5
Frisch gelegte Eier des Frosches . . . . .	40,9	2	9,6	Spuren	69,0

<sup>1)</sup> Lecithin-P. — <sup>2)</sup> Nucleinsäure- u. anorganischer P. — <sup>3)</sup> Nucleo- u. Phosphoprotein-P.

(Journ. of Physiol. **39**. 45—51. 23/7. London. Phys. Lab. Univ. College.) GUGGENH.

**L. J. Bettger**, *Bemerkungen über die Wirkung von Fluoridplasma*. Zusatz einer 3%ig. NaF-Lsg. zu Plasma bewirkt eine nur lose Bindung des im Plasma enthaltenen Ca. Durch Dialyse wird diese Verb. zerstört, u. es erfolgt Gerinnung. Die Existenzmöglichkeit einer solchen *Fluoridprotein-Ca-Verb.* wird nahegelegt durch die im Fluoridplasma bei vorsichtiger Zugabe von CaCl<sub>2</sub>-Lsg. (1 g in 25 cem W.) erfolgende Ausfällung eines voluminösen Nd., der nicht Fibrinogen ist. Eine weitere geringe Vermehrung des CaCl<sub>2</sub> bewirkt unter B. von Thrombin (Fibrinferment) Gerinnung des in der überstehenden Fl. enthaltenen Fibrinogens. Ein noch größerer Überschuß von CaCl<sub>2</sub> verhindert die Koagulation des Fluoridplasmas. Dadurch entstand die irrige Annahme, daß Fluoridplasma im Gegensatz zu Oxalatplasma durch Zusatz von CaCl<sub>2</sub> nicht gerinnbar wird. (Zentralblatt f. Physiol. **23**. 340—44. 21/8. [22/7.] Baltimore. Physiol. Lab. d. Johns Hopkins Univ.) GUGGENH.

**J. Auer und S. J. Meltzer**, *Die Effekte der örtlichen Applikation von MgSO<sub>4</sub> und MgCl<sub>2</sub> auf die Medulla oblongata verglichen mit dem Effekt der Applikation von NaCl*. Durch die molekularen Lsgg. der Mg-Salze wurden alle Funktionen der Medulla im Durchschnitt innerhalb 15 Min. vollständig außer Funktion gesetzt. Intravenöse Einführung von CaCl<sub>2</sub>-Lsgg. neutralisierte die lokale Wrkg. der Mg-

Salze nicht. Bei einigen Tieren, bei denen, nach Abspülung der beim Vers. bloßgelegten Medulla mit RINGERScher Lsg., die künstliche Atmung unterhalten wurde, kehrt nach einigen Stunden die spontane Atmung zurück. Bei der Applikation von molekularen NaCl-Lsgg. zeigten die Zentren keine Spur von einer Herabsetzung ihrer Funktionen. Dies beweist, daß die tiefe Depression, welche die Mg-Salze bewirken, nicht einfach osmotischer Effekt sein kann. (Zentralblatt f. Physiol. **23**. 349—50. 21/8. [27/7.] New-York. ROCKEFELLER Inst. Abt. f. Physiol. u. Pharmakol.) GUGGENHEIM.

**R. Joseph und S. J. Meltzer**, *Die Einflüsse von NaCl und CaCl<sub>2</sub> auf die indirekte und direkte Erregbarkeit von Froschmuskeln*. Infusion von CaCl<sub>2</sub>-Lsg. bewirkt wie NaCl-Lsg. eine kurareartige Beeinträchtigung der indirekten und eine Herabsetzung der direkten Erregbarkeit. Sekundär jedoch sind CaCl<sub>2</sub>- und NaCl-Lsgg. gegenseitig antagonistisch. Der durch eine primäre Infusion der einen Salzlsg. erzeugte Schaden wird durch die sekundäre Einw. der anderen Salzlsg. mehr oder weniger vollkommen neutralisiert. (Zentralblatt f. Physiol. **23**. 350—51. 21/8. 27/7.] New-York. ROCKEFELLER Inst. Abt. f. Physiol. u. Pharmakol.) GUGGENH.

**Frank W. Bancroft**, *Die elektrische Reizung des Muskels, eine Funktion der relativen Konzentration der Calciumionen*. Bei der elektrischen Reizung des Froschsartorius sind dreierlei Wirkungen zu unterscheiden: 1. die Muskelzuckung beim Schließen u. Öffnen des Stromes, 2. die Dauerkontraktion während der Stromdauer, 3. die fibrillären oder rhythmischen Zuckungen, ähnlich den Zuckungen, die erfolgen, wenn der Sartorius in eine NaCl- oder Na-Citratlsg. gelegt wird. Die drei verschiedenen Stromwrkgg. knüpfen sich wahrscheinlich an die Ggw. von drei verschiedenen kontraktile Substanzen. Die vorliegenden Verss. bringen die galvanischen Beizwrkgg. des Muskels im Zusammenhang mit einer Verminderung des Verhältnisses der Konzentration der Ca-Ionen zu der Konzentration der Na-Ionen. Mg wirkt wie Ca, K wie Na. Die Verminderung dieses Konzentrationsverhältnisses muß mit einer bestimmten Geschwindigkeit erfolgen u. von einer bestimmten absoluten Verminderung der Ca-Ionen begleitet sein. Danach ist die Zuckung beim Schließen des Stromes bedingt durch die Verminderung der relativen Konzentration der Ca-Ionen an der Kathode, die Zuckung beim Stromunterbruch ist begleitet von einer Verminderung der Ca-Konzentration an der Anode, die fibrillären Zuckungen sind an einen bestimmten Wert des Verhältnisses  $C_{Ca}/C_{Na}$  gebunden ( $C$  = Konzentration). Dieser Wert ist niedriger als das normalerweise bestehende Konzentrationsverhältnis. Die unter dem Einfluß des galvanischen Stromes in Lsgg. von NaCl, von NaCl + CaCl<sub>2</sub>, von KCl, MgCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, graphisch registrierten, in Lsgg. von NaCl, Na<sub>3</sub>-Citrat, Na-Butyrat NaF, Na<sub>3</sub>-Oxalat, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>-Oxalat, LiCl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Butter-, Citronen-, Oxalsäure, Harnstoff direkt beobachteten Zuckungserscheinungen lassen sich durch die Theorie des Vfs. erklären. (Journ. of Physiol. **39**. 1—24. 23/7. RUDOLF SPRECKELS Physiol. Lab. Univ. v. Kalifornien.) GUGGENHEIM.

**Th. Boettcher und Hans Vogt**, *Der zeitliche Ablauf der Eiweißzersetzung bei verschiedener Nahrung* (vgl. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 409; C. 1906. II. 1134). Nach intravenöser und subcutaner Zufuhr von Dextrose zeigte sich bei Hunden in 5 von 7 Fällen eine ausgesprochene Verzögerung der N-Resorption. Die Harnstoffausscheidung ist in ähnlicher Weise hintangehalten. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **61**. 7—17. 28/7. Breslau. Universitätsklinik.) GUGGENHEIM.

**August Krogh und Marie Krogh**, *Versuche über die Diffusion von Kohlendioxid durch die Lungen des Menschen*. Vorläufige Mitteilung. Die bei einem



gegebenen Spannungsunterschied aus der Lungenluft in das Blut diffundierende Menge CO wird auf 2 verschiedene Methoden (vgl. Original) bestimmt. Die *Kohlenoxyddiffusion* ist keine konstante Größe. Der nach der einen, zuverlässigeren Methode gefundene Wert ist um ca. 10% höher als der der anderen und beträgt bei dem Lungenvolumen von 5 l pro mm und Minute 33,4 ccm (0°, 760 mm). (Zentralblatt f. Physiol. **23**. 351—54. 21/8. [7/8.] Kopenhagen. Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

**E. Pozerski**, *Beiträge zur Physiologie des Papains. Untersuchung der kräftigen Verdauung. Immunisierung von Tieren.* Vf. zeigt, daß Papain bei reichlicher Ggw. von Hühnereiweiß und Serum, außerordentlich schnell peptonisiert. Man kann das Gemisch fast zum Kochen bringen, ohne daß die Peptonisierung verhindert wird. Die Erscheinung tritt bei 80—95° auf. Das Enzym wird bei dieser Temp. zwar rasch zerstört, jedoch ist die Verdauungsgeschwindigkeit eine so rapide, daß die Lsg. der Eiweißstoffe selbst daun eintritt, wenn man das Gemisch von Eozym und Eiweiß in sd. W. eintropfen läßt. Dagegen nimmt die Verdauungskraft des Papains in Ggw. von Eiweiß bei gewöhnlicher Temp. mit der Zeit ab, Hühnereiweiß verliert seine Viscosität. Auch tierische Gewebe und Pflanzeneiweiß werden bei genannter Temp. hydrolysiert. Wie Papain verhält sich *Bromelin*.

Durch Injektion von Papain bei Tieren findet keine Antifermentbildung statt; das Serum dieser Tiere enthält aber ein Prazipitin u. einen Antikörper, der Komplementablenkung verursacht. Meerschweinchen werden bei wiederholter Papaininjektion anaphylaktisch. (Ann. Inst. Pasteur **23**. 205—39. März. 321—59. April. Paris. Inst. PASTEUR.)

PROSKAUER.

**Sonja Gornaja**, *Über Tetraäthylarsoniumjodid und seine pharmakologische Wirkung.* Das Tetraäthylarsoniumjodid hat zentrallähmende Eigenschaften. Es verursacht weder beim Frosch, noch beim Kaninchen ausgesprochene Curarewrkkg. Das Herz des Frosches wird nicht beeinflußt, beim Kaninchen wird der Blutdruck erniedrigt. Das Tetraäthylarsoniumjodid wirkt rascher und ungefähr 4 mal so stark zentrallähmend wie die entsprechende Methylverb. (BÜRGI, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **56**. 101—14; C. 1907. I. 152). Es konnte bei einem Kaninchen nach subcutaner Injektion im Harn unverändert wiedergefunden werden. Eine nachweisbare As-Abspaltung hatte nicht stattgefunden. Dementsprechend war auch keine As-Wrkg. nachzuweisen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **61**. 76—87. 28/7. Bern. Med. chem. u. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

**H. H. Dale und W. E. Dixon**, *Die Wirkung der bei der Fäulnis gebildeten blutdrucksteigernden Amine.* Die physiologische Wrkg. des von BARGER und WALPOLE (Journ. of Physiol. **38**. 343; C. 1909. I. 1591) aus faulendem Fleisch isolierten *Isoamylamins* u. *Oxyphenyläthylamins* wird an verschiedenen Organen u. Geweben der Adrenalinwrkg. ähnlich gefunden. Das Isoamylamin zeigt in allen Fällen eine schwächere Wrkg. als das Oxyphenyläthylamin. Nach intravenöser u. oraler Eingabe steigt der Blutdruck von Katzen, Hunden, Kaninchen sofort bedeutend. p-Oxyphenyläthylamin bewirkt eine stärkere Erhöhung des Blutdruckes als Isoamylamin. Die durch das Isoamylamin verursachte Druckerhöhung besitzt eine längere Latenzperiode, bisweilen geht ihr eine Drucksenkung voraus. 0,05 mg Adrenalin haben einen stärkeren, aber weniger andauernden Effekt als 1 mg Oxyphenyläthylamin. Die drucksteigernde Wrkg. der beiden Amine wird nach wiederholter Injektion schwächer, dabei nimmt die Wrkg. des p-Oxyphenyläthylamins langsam, die des Isoamylamins rasch ab. Cardiometrische Messungen und Beobachtungen am überlebenden Herzen zeigen, daß ein Teil der blutdrucksteigernden Wrkg. durch eine Vermehrung

des Schlagvolumens bedingt ist. Das Isoamylamin übt zunächst einen hemmenden Einfluß auf die Herztätigkeit aus. Plethysmographische Messungen an isolierten Organen beweisen die arterienkontrahierende Wrkg., welche zum großen Teil peripheren Ursprungs ist. Die Muskeln der Milzkapsel und des Uterus werden durch die Amine in ähnlicher Weise kontrahiert wie die Arterienmuskulatur. Die rhythmischen Bewegungen der Eingeweidemuskeln erleiden eine Hemmung in vivo nach intravenöser Injektion der Basen, und im überlebenden Zustand nach Zugabe der Amine zur Ringerlsg. Die Wrkg. auf das Auge zeigt sich in Pupillendilatation, Erweiterung der Augenlidspalte, Heraustreibung des Augapfels und Tränensekretion. Maximale Pupillenerweiterung des ausgeschnittenen Froschauges erfolgte durch 0,01%ig. p-Oxyphenyläthylaminlsg. oder durch eine  $\frac{1}{100}$ -n. Lsg. von Isoamylamin. Die Drüsentätigkeit (Schweiß-, Tränen- u. Speicheldrüsen) wird durch die Basen, namentlich durch Oxyphenyläthylamin, angeregt. *Ergotoxin* beeinflusst die von Sympathikuserregung gefolgt motorischen Wrkgg. der Basen in gleicher Weise wie die Adrenalinwrkg. Durch *Nicotin* wird die Blutdruckwrkg. der Amine in geringem Maße paralyisiert. (Journ. of Physiol. 39. 25—44. 23/7. Cambridge. Pharmakol. Lab. u. Herne Hill. WELLCOME'S Physiol. Lab.)  
GUGGENHEIM.

J. Igersheimer und S. Itami, *Zur Pathologie und pathologischen Anatomie der experimentellen Atoxyilvergiftung* (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 256—80; C. 1909. I. 1595). Für die *Atoxyilvergiftung* beim Hund sind charakteristisch die schweren Nierenblutungen, die sowohl bei akuter, als auch bei chronischer Intoxikation zu finden sind. Es handelt sich um eine primäre Verletzung des Zirkulationsapp. in der Niere und eine sekundäre Zerstörung des Parenchyms. Die Katze reagiert auf Atoxyilverabreichung mit stets wiederkehrenden nervösen Symptomen, deren Sitz im Zentralnervensystem liegt. Histologisch finden sich im Gehirn und Rückenmark schwere zellige Degenerationsprozesse. Abgesehen von den spezifischen Atoxyilsymptomen, treten nach chronischer Atoxyilvergiftung sowohl beim Hund, als auch bei der Katze Erscheinungen auf, wie sie für die Vergiftung mit anorganischem As charakteristisch sind. Das Vergiftungsbild bei Ratten und Kaninchen nimmt eine gewisse Mittelstellung zwischen dem bei Hund und Katze ein.

Durch Vergleichsunterss. mit *phenylarsinsaurem Na* ist es wahrscheinlich geworden, daß die genannten spezifischen Atoxyilsymptome nicht dem Molekül Atoxyil allein zur Last zu legen sind, sondern dem aromatischen As-Komplex. Der Blutdruck bleibt bei Vergiftung mit den 5 wertigen Verbb. (Atoxyil, Na-Arsenat) unverändert. Nach Einverleibung des 3-wertigen As-Derivates *p-Aminophenylarsinoxyd* sinkt er analog wie bei den Arseniten. Das Verhalten des Blutes geht mit der Giftigkeit der verschiedenen Substanzen parallel. — Das Blutbild wird bei subakuter Atoxyilvergiftung nicht wesentlich verändert. Es zeigt sich eine mäßige Anämie. Eine der Anilinvergiftung analoge Wrkg. des Atoxyils ist nicht vorhanden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 61. 18—36. 28/7. Heidelberg. Augenklinik u. Pathol. Inst. d. Univ.)  
GUGGENHEIM.

J. Pédebidou, *Studie über die Giftigkeit der Strophantine je nach der Art der Eingabe*. Am Kaninchen zeigen sich die verschiedenen *Strophantin*arten (amorphes Strophantin, kristallisiertes Strophantin KOMBÉ, kristallisiertes Strophantin von *Strophantus glaber*) nach intramuskulärer Einverleibung 20—30-mal, nach intravenöser Injektion 43—86-mal giftiger als nach stomachaler Eingabe. Bei ovaler u. intramuskulärer Verordnung konnten auch ultratherapeutische Dosen bis zu einer gewissen Grenze ohne Schaden und ohne Akkumulationswrkg. ertragen werden.

Die intravenöse Injektion ist wegen ihrer Gefährlichkeit normalerweise nicht anwendbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 306—9. [26/7.]) GUGGENHEIM.

Hermann Fühner, *Über den Antagonismus Nicotin-Curare.* Läßt man dieselbe möglichst neutrale Lsg. von salzsaurem Nicotin auf Gastrocnemien von gleich großen Exemplaren von *Rana fusca*, *R. esculenta*, *Bufo vulgaris* einwirken, so beobachtet man, daß der Muskel von *Rana fusca* die schwächste, der von *Bufo vulgaris* die stärkste tonische Kontraktion zeigt. Diese Beobachtung deutet auf Beziehungen der *Nicotinwrkg.* zu dem verschiedenen Gehalt der Muskeln an sarkoplasmareichen, trägen Fasern, der bei *Bufo* größer ist als bei den Froscharten. — Der Antagonismus Nicotin-Curare ist auch an glatten Muskelgeweben (Ösophagus des Frosches) zu sehen. Der Verlauf der Nicotinwrkg. wird durch Strychnin, Brucin und Methylgrün in gleicher Weise wie durch Curarin beeinflusst, während aliphatische Prodd. mit Curarewrkg., wie Tetramethylammoniumchlorid und Muscarin, nach BÖHM (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 269; C. 1908. I. 1568) die tonische Muskelwrkg. des Nicotins besitzen. Diese Nicotinwrkg. findet sich auch in geringerem Maße bei Coniin und Piperidin, jedoch nicht bei Pyridin und Chinolin. *Acridin* verursacht noch in großer Verdünnung durch Curare nicht beeinflussbare Kontraktionen am Krötenmuskel. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 129. 107—9. 24/7. Freiburg i. Br. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Carl Schwarz, *Ein Beitrag zur Wirkung des Cholins auf die Pankreassekretion.* Das Cholin vermag die Pankreassekretion des Hundes sowohl zentral, wie auch peripher zu beeinflussen, zentral im Sinne einer Hemmung durch Erregung des Zentrums der im Vagusstamm laufenden Hemmungsfasern, peripher durch Erregung der autanen fördernden Sekretionsnerven. Der Erfolg der *Pankreassekretion nach* intravenöser *Cholinzufuhr* ist daher in erster Linie von der injizierten Menge abhängig, je nachdem die zentrale hemmende oder die periphere fördernde Wrkg. des Cholins in Erscheinung tritt. (Zentralblatt f. Physiol. 23. 337—40. 21/8. [29/7.] Wien.) GUGGENHEIM.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

Eleonore Lazarus, *Einfluß der Reaktion des Nährbodens auf die Entwicklung und die proteolytische Tätigkeit des Bakteridiums von Davaine.* Der Alkalinitäts-(Aciditäts-)grad, der bei derselben Bakteridiumsrasse eine optimale proteolytische Tätigkeit bewirkt, ist, je nach der Natur des Nährbodens (Pepton WITTE, DEFRESNE oder FRAENKEL) verschieden. Eine an einen maximalen Säuregrad gewöhnte Bakteridiumsrasse hat das Optimum der Proteolyse in einem Medium, das alkalischer ist als der ursprüngliche Nährboden. Umgekehrt besitzt ein alkaligewöhntes Bakteridium sein proteolytisches Optimum in einem sauren Nährboden. Der Reaktionsgrad wirkt nicht direkt auf das Wachstum und die proteolytischen Fähigkeiten des Bakteridiums. Er beeinflusst vielmehr die Resorption des Nährmaterials durch Veränderung des Dissoziationszustandes der Nährsalze. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 423—26. [17/8.]) GUGGENHEIM.

A. Fernbach, *Über ein von der Hefe gebildetes Gift.* (Vgl. F. HAYDUCK, Wehschr. f. Brauerei 26. 177—79. 189—90. 201—2; C. 1909. I. 1596.) 2 g gewöhnliche Handelshefe lieferten durch Maceration mit 200 ccm 1<sup>o</sup>/<sub>100</sub>-ig. HCl bei 37° einen Extrakt, der nach Neutralisation auf frische Hefekulturen eine antiseptische Wrkg. ausübt. Die extrahierte toxische Substanz besitzt gegenüber *Bacterium coli* und

*Staphylococcus aureus* eine intensive baktericide Wrkg. Das Toxin wird bei 100° zerstört u. wird durch Porzellanfilter nicht zurückgehalten. Es ist bei vermindertem Druck unterhalb 40° mit Wasserdampf flüchtig. Man erhält dabei ein aktives Destillat, während der Rückstand inaktiv wird. Das aktive Destillat gibt keine Aldehydrk. Das flüchtige Toxin läßt sich direkt aus frischer Hefe gewinnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 437—39. [23/8.\*]) GUGGENHEIM.

Steven Bierema, *Die Assimilation von Ammon-, Nitrat-, und Amidstickstoff durch Mikroorganismen*. Die Verss. wurden unter Verwendung von  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_4(\text{NO}_3)$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , Magnesiumammoniumphosphat,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Formamid, Acetamid, Harnstoff, Guanidincarbonat, Harnsäure, Hippursäure, Leucin, Tyrosin, Asparagin, Aspariginsäure, den Ammoniumsalzen der Ameisen-, Essig-, Butter-, Oxal-, Bernstein-, Milch-, Apfel-, Wein- und Zitronensäure als N-Quellen und einer Reihe von N-freien Verbb. als C-Quelle in Mineralsalzsagg. mit Dünger- u. Bodenmikroorganismen ausgeführt und zerfallen in eine qualitative Prüfung dieser Stoffe und in quantitative mit Roh- und Reinkulturen. Wegen der zahlreichen Einzelheiten, die die Abhandlung enthält, muß auf das Original verwiesen werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 23. 672—726. 7/7. Leipzig. Bakter. Lab. d. Landwirtschaftl. Inst.) PROSKAUER.

Diedrich Engberding, *Vergleichende Untersuchungen über die Bakterienzahl im Ackerboden in ihrer Abhängigkeit von äußeren Einflüssen*. Heyden-Agar gibt als Nährboden beim Plattenverf. sicherere und im allgemeinen auch höhere Werte, als Gelatinenährböden, und ist auch den anderen benutzten Agar- (Bouillon-, Bodenextrakt-, Mannit-, Hefewasser-, Kohleextrakt-) Nährböden überlegen gewesen. Mit der Plattenmethode ist die absol. Zahl der bei Luftzutritt in Heydenagar wachsenden Bakterien nicht zu ermitteln, weil die auf den Platten schnell zu Kolonien heranwachsenden Bakterien durch Ausscheidung von Stoffwechselprodd. oder auch Entziehung der Nährstoffe die benachbarten langsam sich vermehrenden Keime unterdrücken können. Das Plattenverf. gibt aber annähernd vergleichbare Werte, wenn man die Platten stets mit der gleichen Bodenmenge beimpft. — Vf. stellte den Einfluß der Erhöhung und Erniedrigung der Bodentemp. auf die Bakterienzahl fest; steigender Wassergehalt des gewachsenen Bodens erniedrigt die Keimzahl, ebenso Einw. niedriger Temp. (0—5°). Zufuhr von org. Substst., z. B. Rohr-, Traubenzucker, Getreidestroh, weißem Senf, Wicken, Jauche zum Boden befördert die Keimzahl meist stark; dieser Steigerung folgt aber bald eine Abnahme. Auch im bearbeiteten Boden übt der Wassergehalt den Haupteinfluß auf die Bakterienzahl aus, dann erst kommt die org. Subst.; die durch die Bodenbearbeitung bewirkte bessere Durchlüftung des Bodens scheint nur einen untergeordneten Einfluß zu haben. Mineralische Nährstoffe beeinflussen die Keimzahl im Göttinger Boden, ebenso die N-Bindung nicht im gleichen Sinne. Ähnlich wie die Gesamtbakterienzahl steigt und fällt im Lehmboden die Zahl der  $\frac{1}{3}$ -stdg. Erhitzen im Heydenagar bei 100° überdauernden Sporen mit dem Wassergehalte; Austrocknen des Bodens begünstigt also die B. der widerstandsfähigen Sporen nicht.

Vf. zieht außerdem Vergleiche zwischen der Bakterienzählung und den Umsetzungsverss. nach REMY. Darnach steigert sich die Zahl der N-bindenden und Pepton zers. Bakterien nach dem Zusatze von Zucker bedeutend; anders verhalten sich die nitrifizierenden Bakterien, deren Zahl durch Zusatz von Energiematerial, z. B.  $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ , zum Boden erhöht, deren Lebenskraft jedoch durch Zuckerezusatz geschwächt wird. Die Zahl der N-bindenden u. Pepton zers. Bakterien verändert sich nach  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Zusatz nicht wesentlich. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 23. 569—642. 7/7.) PROSKAUER.

**G. Bredemann**, *Bacillus amylobakter A. M. et Bredemann in morphologischer, physiologischer und systematischer Beziehung. Mit besonderer Berücksichtigung des Stickstoffbindungsvermögens dieser Spezies.* Die Abhandlung bildet eine Monographie des Bac. Amylobakter, dessen Verbreitung über die ganze Erde konstatiert wird. Das in ihm vorhandene Glykogen und Iogen dient als Reservestoff; seine Zellen sind im Verhältnis zu denen des Azotobakter ziemlich N-arm, im übrigen wird der N-Gehalt wohl je nach dem Alter der Kultur, den Ernährungsbedingungen etc. schwanken. Der in den Zellen niedergelegte N diffundiert nicht aus diesen in die Fl. Die N-Bindung der verschiedenen untersuchten Stämme bewegte sich innerhalb der Grenzen, die auch morphologisch und physiologisch zu beobachten waren. Die Degeneration des N-Bindungsvermögens erfolgt bei den verschiedenen Stämmen unter gleichen Kulturbedingungen verschieden schnell; der Verlust der Wirksamkeit wird nicht ohne weiteres nur durch künstliche Kultur verursacht. Die Regeneration dieses Vermögens gelingt gut durch Erdpassage. Aus Dextrose werden flüchtige SS. (Butter-, Propion-, Essig-, Ameisensäure) und Alkohole (Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- und Amylalkohol) gebildet. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 23. 385—568. 10/6. Marburg. Botan. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

**John F. Haws**, *Bemerkung über das Vorkommen von Bacillus prodigiosus.* Vf. fand häufig in pepsinhaltigen Lsgg. den Bacillus prodigiosus, außerdem traf er ihn bei seinen Unterss. innerhalb von 5 Jahren in Wasser noch 14 mal, in Wasser unbekanntem Ursprunges 4, Milch 3, Rahm 2, Liquor pepticus 3, Pepsin (B. P.) 15, Brot 3, Kindernährmittel 1, getrockneten Nüssen (coker-nut) 2, Mehl 2, Luftproben 5, zusammen 54-mal an. (Pharmaceutical Journ. [4] 29. 85. 17/7.) HEIDUSCHKA.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**W. Petriew**, *Analysen von Mineralquellen.* Vf. teilt die Analysen von drei Mineralquellen im Kutaisschen Gouvernement (Kaukasus) mit. Die erste Quelle, beim Dorfe Uzeri, enthielt klares W., Temp. 13°, reich an CO<sub>2</sub> und Eisenoxydulsalzen. Die Zus. war folgende: 0,518 g im l; CO<sub>2</sub> (frei und halbgebunden) 3,253 04, CO<sub>2</sub> (gebunden) 2,0260, Na<sub>2</sub>O 2,8264, K<sub>2</sub>O 0,0131, MgO 0,1196, CaO 0,2757, FeO 0,0032, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,0005, Cl 0,3238, Br 0,00025, J 0,0004, SO<sub>2</sub> 0,0382, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,5170, SiO<sub>2</sub> 0,0117. — Beim Dorfe Zchaltub kommen mehrere Quellen vor, Temp. 35°, mit Spuren von H<sub>2</sub>S. Die Zus. ist folgende: 0,7105 g im l; SiO<sub>2</sub> 0,0268, SO<sub>2</sub> 0,1698, Cl 0,0995, CO<sub>2</sub> (gesamt) 0,1635, CO<sub>2</sub> (halbgebunden) 0,0840, CaO 0,1650, MgO 0,0526, Na<sub>2</sub>O 0,0647, K<sub>2</sub>O 0,0135. — Die zweite Quelle hat fast dieselbe Zus. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 667—70. 8/6.) FRÖHLICH.

**L. Weiss**, *Über desinfizierende Farbanstriche* (vgl. auch XYLANDER, Arb. Kais. Gesundh.-Amt 29. 288; C. 1909. I. 100). Leimfarbenanstriche besitzen keine desinfizierende Kraft; Ölfarbenanstriche sind in dieser Beziehung den sogen. Glanzfarben (Zonca, Vitralin) unterlegen; unter letzteren zeichneten sich die Zoncafarben durch eine hohe Desinfektionskraft aus. Zoncamatt war in dieser Hinsicht allen anderen Farben bedeutend überlegen. Anderen Einflüssen (Stallluft, Hitze) gegenüber waren die Leimfarben und Ölfarben mit den Hochglanzfarben nicht zu vergleichen; letztere widerstanden der Hitzeeinw. vorzüglich, am besten Zoncablau und -gelb; Stallluft veränderte diese nicht. (Desinfektion 2. 297—305. Juni. [3/5.] Hamburg. Abtlg. f. exp. Therap. d. Eppendorfer Krankenhauses.) PROSKAUER.

**Fritz Croner**, *Über das bactericide Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds unter verschiedenen physikalischen und chemischen Bedingungen mit besonderer Berücksichtigung*

sichtigung des „Wasserstoffsuperoxyds in statu nascendi“. Vf. stellte zunächst fest, daß bereits ein Zusatz von 1‰ Essigsäure genügt, um eine 1‰ig.  $H_2O_2$ -Lsg. bei 37° 48 Stdn. lang unverändert zu lassen. Neutrale Lsgg. werden ebenfalls in der Kälte nicht verändert, während sie in der Wärme schon eine bedeutende Abnahme ihres  $H_2O_2$ -Gehaltes zeigen. Dies ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß etwas Alkali aus dem Glaskolben, in dem die Lsgg. gestanden hatten, gel. wurde. Ein Alkaligehalt von 1‰ genügt schon in der Kälte, um das  $H_2O_2$  fast vollständig zu zers., während in der Wärme überhaupt kein Superoxyd mehr nachweisbar ist.

Die bactericiden Wrkgg. wurden am Perhydrol MERCK,  $H_2O_2$  (technisch, KARLBAUM),  $Na_2O_2$ ,  $MgO_2$  (Oxydsterilisierungswerke), etwa 17%  $H_2O_2$  entsprechend, und Pergenol (Chem. Werke Byk) studiert. Es bestätigte sich nicht, daß das aus Superoxyden frei gemachte  $H_2O_2$  in statu nascendi von besonderer desinfektorischer Wrkg. sei. Neutrales  $H_2O_2$  besitzt geringen desinfektorischen Wert; dieser steigt nur in geringem Maße in alkal. Lsg., dagegen beträchtlich bei Zusatz von SS. Alkal. Lsgg. eignen sich schon deshalb wenig für praktische Zwecke, da sie außerordentlich schnell zers. werden. Bei 0° ist  $H_2O_2$  ein schwaches Desinfektionsmittel, bei Zimmertemp. kommt eine 1‰ig. Lsg. mit 3‰ Essigsäure einer 2—3‰ig. Lysollsg. gleich, bei 37° werden bei der gleichen Konzentration Kartoffelsporen innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stde. abgetötet. Durch die Ggw. von Eiweißkörpern wird die Desinfektionskraft des  $H_2O_2$  nur in geringem Grade beeinflußt. — Die Lsgg. des Pergenols, eines festen, unersetzlichen  $H_2O_2$ -Präparates, wirken wie die entsprechenden Verdünnungen von reinem  $H_2O_2$ . (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 63. 319—42. 28/7. Berlin. Inst. f. Infektionskrankh.)  
PROSKAUER.

Grimmer, Bericht über die Arbeiten auf dem Gebiete der Milchchemie und des Molkereiwesens im ersten Halbjahr 1909. Der Bericht entspricht nach Inhalt und Umfang den früheren des Vfs. (vgl. Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 49; C. 1909. I. 1030). (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 377—93. September.) RÜHLE.

W. Bremer und F. Sponnagel, Über die Zusammensetzung der in der Umgebung von Harburg a. E. gewonnenen Vollmilch. Es war zu prüfen, ob der im Harburger Milchregulativ festgesetzte Mindestfettgehalt von 2,7% noch berechtigt war oder nicht. Zu dem Zwecke wurden 153 Proben Milch, aus den verschiedenen Teilen des für die Milchversorgung der Stadt Harburg in Betracht kommenden Gebietes stammend, auf Fettgehalt u. D. untersucht; ersterer wurde im Mittel, unter Berücksichtigung der gelieferten Milchmengen, gefunden zu 3,105%, letztere zu 1,0315 (gefordert 1,029 bei 15°). Es liegt somit kein Grund vor, den bisher geforderten Mindestfettgehalt herabzusetzen. Statt des bisher vorgeschriebenen Mindestwertes für die D. dürfte es sich empfehlen, einen solchen für die Trockensubstanz zu verlangen u. hierfür 11,5% anzusetzen. (Milch-Ztg. 38. 409—14. 28/8. 421—22. 4/9. Harburg. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

A. Wolff, Nachtrag zu der Frage: Welche Mikroorganismen beteiligen sich an der Bildung des rotgelben Farbstoffs auf der Oberfläche der Käse im Reifungskeller. Besondere Verss. ergaben, daß von den früher (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 145; C. 1909. I. 1599) gefundenen Mikroorganismen die beiden Kurzstäbchen, insbesondere das auf Lab-Milch-Koagulum hervortretende, Hauptursache, wenn nicht alleinige Ursache, der Farbstoffbildung in der Schmiere der Käse sind, und wohl auch zum Teil als Erreger der Schmiere selbst anzusprechen sind. Ferner förderte das auf Lab-Milch-Koagulum hervortretende Kurzstäbchen offenbar die von außen her vor sich gehende Reifung der zu den Verss. benutzten Romadourkäse. (Milch-

wirtschaftl. Zentralblatt 5, 414—16. Sept. Kiel. Bakteriolog. Lab. der Vers.-Stat. für Molkereiwesen. Vorstand: Prof. Dr. WEIGMANN.)  
RÜHLE.

**Bordas, Aufbewahrung und Verwendung von ausländischem Eigelb.** Um das aus China, Tonkin, Syrien, der Türkei, Rußland etc. in Fässern eingeführte Eigelb, welches zur Konservierung mit Kochsalz und Borsäure versetzt, aber trotzdem häufig bereits verdorben ist, für Genußzwecke gänzlich untauglich zu machen, schlägt Vf. eine Denaturierung desselben mit 2% rohem Campheröl vor und verlangt ein Einfuhrverbot für nicht denaturierte Ware. (Ann. des Falsifications 2. 238—42. Mai.)  
DÜSTERBEHN.

**E. Tornani, Über das Lecithin und andere Bestandteile des Eigelbes.** Vorläufige Mitteilung. Lecithin ist im Eigelb nicht immer in dem gleichen Verhältnis vorhanden, sondern wechselt in der Menge je nach den Eiern beträchtlich. Beim Aufbewahren erleiden die Eidotter Veränderungen in ihrer Zus., bzw. der Menge des Lecithins und Cholesterins, auch unterscheiden sich in dieser Beziehung befruchtete und nicht befruchtete Eier. (Boll. Chim. Farm. 48. 520—21. Juli. Ravenna. Chem. Provinziallab.)  
HEIDUSCHKA.

**A. Wellenstein, Moste des Jahrganges 1908 aus dem Gebiete der Mosel und ihrer Nebenflüsse.** Die Ergebnisse der Unters. von 242 Mostproben auf Mostgewicht (Grade Oechsle), Gesamtsäure und ursprünglichen Zucker (annähernd) werden neben Angaben über Gemarkung und Lage, der die einzelne Probe entstammt, und der Traubensorte, in Tabellen angeordnet, niedergelegt. Hiernach gehört das Jahr 1908 zu den guten Mitteljahren der Mosel, gekennzeichnet durch verhältnismäßig geringen Säure- und ziemlich hohen Zuckergehalt; nur die Obermosel- u. Sauerweine zeigen bei mittlerer S. ziemlich niedrigen Zuckergehalt, bedingt durch Rebsorte u. Bodenart. Die letztere ist bei den Obermosel- und Sauerweinen tonhaltiger Kalk, bzw. Dolomit, bei den übrigen Schiefer. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 18. 271—75. 15/8. [25/6.] Trier. Nahrungsmittel-Unters.-Amt der Stadt.)  
RÜHLE.

**W. D. Richardson und E. F. Scherubel, Das Verderben und die technische Konservierung animalischer Nahrungsmittel. 2. Mitteilung. Aufbewahrung von Fleisch bei Temperaturen oberhalb des Gefrierpunkts.** Um festzustellen, ob die Methoden, welche zu den früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1515; C. 1908. II. 2027) mitgeteilten Ergebnissen geführt haben, auch wirklich imstande sind, Veränderungen chemischer und biochemischer Natur, welche Fleisch unter dem Einfluß von W., Salzen, SS., Enzymen u. Bakterien erleidet, nachzuweisen, wurden abgewogene Mengen mageren, gehackten Rindfleisches längere Zeit hindurch der Einw. von W. und einer fäulnisserregenden Fleischinfusion unterworfen, und in bestimmten Intervallen der Gehalt des Fleisches an festen Substanzen, an Fett, Asche, Feuchtigkeit, Gesamt-N, koagulierbarem N, Albumose-N, Fleischbasen-N und Ammoniak-N, sowie die Acidität des Fleisches nach den früher beschriebenen Methoden ermittelt. In derselben Weise wurden die Veränderungen verfolgt, welche auftreten, wenn Fleisch bei 2—4° aufbewahrt wird, wie dies in Packhäusern, Läden, Haushaltungen usw. häufig geschieht, und zwar wurden diese Verss. sowohl unter Zusatz konservierender Substanzen (NaCl, Salpeter, Borsäure) wie auch ohne solche Zusätze ausgeführt. Weitere Verss. wurden in der Weise angestellt, daß man das Fleisch zunächst 54 Tage hindurch der Einw. einer Temp. von 2—4° aussetzte und alsdann noch einige Zeit bei —9 bis —12° aufbewahrte, u. endlich wurde Fleisch, das 33 Tage hindurch in gefrorenem Zustand aufbewahrt worden war, darauf 120 Tage hindurch einer Temp. von 2—4° unterworfen. Die Verss. zeigen, daß die

früher beschriebenen chemischen Methoden in der Tat den Verlauf der Fäulnis u. des Verderbens von Fleisch recht gut zu verfolgen gestatten; insbesondere kommt bei dem Fäulnisprozeß eine beträchtliche Zunahme des Gesamtstickstoffgehalts und eine beständige Umwandlung komplizierterer N-Verbb. in einfachere deutlich zum Ausdruck. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 95—102. Febr.) HENLE.

**F. Toggenburg**, *Über entfeuchtete Nahrungsmittel (System Vici A. G.)*. Nach einer Beschreibung der Herst. der *Vici-Mehle* teilt Vf. folgende Untersuchungsergebnisse mit: Bei dem Vici-Entfeuchtungsverf. werden die Prodd., abgesehen von Wasserentzug, so gut wie nicht verändert, durch das Verf. wird nur die Stärke zum Teil in eine in W. leichter l. Form übergeführt, womit eine leichtere Verdaulichkeit der Prodd. zusammenzuhängen scheint. Die Entfeuchtung der Mehle ist bei verschiedenen Sorten eine verschiedene, sie gelingt im allgemeinen sehr vollkommen. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 47. 477—80. 31/7.) HEIDUSCHKA.

**L. R.**, *Über Bees*. Unter Bees versteht man einen gezuckerten, alkoh. Auszug von Beeren, insbesondere schwarzen Johannisbeeren. Die Unters. eines käuflichen Bees (I.) und eines Haushaltbees (II.) ergab folgende Werte: D. I. 1,0093, II. 1,0560; in 100 ccm sind enthalten: A. I. 13,76, II. 16,79 g; Extrakt I. 7,64, davon Invertzucker 7,07, II. 20,77, davon Zucker, teils Saccharose, teils Fructose, 19,20 g; Mineralstoffe I. 0,138, II. 0,252 g; Gesamtweinsäure I. 0,73, II. 1,62 g; Gesamtasche I. 1,08, II. 1,78 g; wasserlösliche Alkalität in ccm n. S. I. 0,52, II. 1,22. Die zweite Probe war mit Vanille aromatisiert. (Pharm. Zentralhalle 50. 684. 19/8.) HEIDUSCHKA.

**Eug. Collin**, *Verfälschung von Mandeln*. Vf. hatte kürzlich Gelegenheit, ein Prod. zu untersuchen, welches den Kuchenbäckern als zerschnittene bittere Mandeln, als Mandeln in Scheiben oder Flocken angeboten wurde. Dieses Prod. erwies sich als geschälte, in dünne Scheiben geschnittene Arachissamen, die mit einem mit Bittermandelöl aromatisierten Öl imprägniert waren. (Ann. des Falsifications 2. 158—60. April.) DÜSTERBEHN.

## Medizinische Chemie.

**Y. Seo**, *Über das Vorkommen von Lipämie und über die Menge der Lipoidsubstanzen in Blut und Leber beim Pankreasdiabetes*. Der Ätherextrakt des Blutes, der Blutkörperchen und des Plasmas ist bei pankreaslosen Hunden im allgemeinen deutlich vermehrt im Gegensatz zu normalen oder partiell exstirpierten Hunden. Diese Vermehrung des Ätherextraktes wird nur selten eine ausgesprochene Lipämie. In diesem Falle ist auch das Cholesterin und das Lecithin im Blut u. Plasma stark vermehrt. Der Lipoidgehalt der Leber ist beim pankreaslosen Hund stark erhöht. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 61. 1—6. 25/7. Greifswald. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

**H. Gideon Wells und Harry J. Corper**, *Beobachtungen über Urieolyse unter Berücksichtigung der Entstehung von Harnsäureinfarcten bei Neugeborenen*. In Übereinstimmung mit anderen Forschern kommen Vff. auf Grund ihrer eigenen Unters. zu der Überzeugung, daß die Gewebe des erwachsenen Menschen keine *uricolytischen Fermente* enthalten oder nur so geringe Mengen, daß keinerlei Urieolyse stattfindet. Wenn bei weiteren Unters., wobei sämtliche Gewebe zu berücksichtigen wären, die Abwesenheit einer uricolytischen Kraft festgestellt ist, eine Annahme, die durch die Vers. von WIECHOWSKI (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 60. 185—207; C. 1909. I. 1594) wahrscheinlich gemacht wird, dann ist nach Ansicht der Vff.



unsere ganze Anschauung über die *Gicht* und den *Purinstoffwechsel* umzustoßen. In den Geweben von menschlichen Föten der verschiedensten Entwicklungsstadien konnten Vf. keinen höheren Gehalt an urieolytischen Fermenten feststellen als in den Geweben Erwachsener und somit die Befunde von SCHITTENHELM u. SCHMID (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 424—31; C. 1907. II. 1539) nicht bestätigen. Betreffs der B. der Harnsäuresedimente in den Nieren Neugeborener halten Vf. die Ansicht, dieselben seien durch eine träge Entw. von urieolytischem Ferment bedingt, nicht für richtig. Wahrscheinlich seien dieselben durch den hohen Harnsäuregehalt des Harnes der Neugeborenen bedingt oder durch lokale Änderungen in der Niere.

Auf Grund ihrer Unterss. halten Vf. auch das V. von Allantoin im Harn Schwangerer oder Neugeborener für unwahrscheinlich, da das Allantoin nur durch Zers. der Harnsäure entsteht. Urieolytische Fermente konnten Vf. noch in der Leber des Meerschweinchens auffinden, nicht dagegen in den Geweben der Schildkröte. Auch in der Milz, im Knochenmark und den Leukocyten des Hundes fand sich kein urieolytisches Ferment. Ferner wurde festgestellt, daß Hundeserum eine Behinderung der Urieolyse nicht bewirkt. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Journ. of Biol. Chem. 6. 321—36. Aug. [28/5.] Chicago. Univ. Pathol. Lab.)

BRAHM.

Horatio B. Williams und Charles G. L. Wolf, *Eiweißstoffwechsel bei Cystinurie*. II. Vf. beschreiben ihre an einem Cystinuriker ausgeführten Unterss., die sich mit dem Verhältnis zwischen Cystinausscheidung und dem Proteingehalt der gereichten Nahrung beschäftigen. Ferner mit der Möglichkeit, ob der Patient per os eingegebenes Cystin zu oxydieren vermag. Auch wurden Verss. angestellt, ob der Patient andere Aminosäuren zu desamidieren imstande ist, und ob im Harn Diamine, ferner Leucin und Tyrosin vorhanden sind. Auch finden sich Angaben, ob die vermehrte Ausscheidung von Neutralschwefel bei Cystinurie durch das Cystin bedingt wird. Vf. fanden nach hohen Proteingaben eine erhöhte Ausscheidung von Cystin. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt, deren Einzelheiten im Original einzusehen sind. (Journ. of Biol. Chem. 6. 337—47. Aug. [6/7.] New-York. CORNELL Univ. Depart. of Chem. and Physiology.)

BRAHM.

T. Shirley Hele, *Stoffwechsel bei Cystinurie*. Die Cystinausscheidung in den 3 beobachteten Cystinuriefällen beträgt 0,3—0,5 g pro Tag. Die Cystinmenge und der Neutral-S schwanken mit der Diät. Die Schwankung ist gering und nicht proportional der Änderung des Gesamt-N u. Gesamt-S, was in Übereinstimmung steht mit den Befunden von ABDERHALDEN (Ztschr. f. physiol. Ch. 38. 557; C. 1903. II. 389) und von THIELE (Journ. of Physiol. 36. 68; C. 1907. II. 1349). Oral eingegebenes Cystin wurde fast quantitativ als Sulfat ausgeschieden. Bei gewöhnlicher gemischter Kost blieben die Ausscheidungen von Cystin und Neutral-S bei Tag u. bei Nacht regelmäßig, während die Ausscheidung des Gesamt-N und des Gesamt-S gegen Abend eine deutliche Steigerung zeigt. Cadaverin wurde nur einmal im Urin gefunden. Arginin, als Carbonat eingegeben, wurde nicht als Putrescin ausgeschieden. Diaminosäuren konnten im Harn nicht aufgefunden werden. Glykokoll war nur in geringer Menge, Tyrosin und Leucin gar nicht vorhanden. Nach Tyrosineingabe gab der Harn MILLONS Rk. und lieferte nach Benzoylierung eine kleine Menge des bei 253° schmelzenden Benzoylderivats. (Journ. of Physiol. 39. 52—72. 23/7. London. Lab. f. chem. Pathol. St. BARTHOL. Hosp.) GUGGENHEIM.

## Pharmazeutische Chemie.

**Richard Lüders**, *Chemisch-pharmazeutische Industrie*. Bericht über Fortschritte und Neuheiten im Jahre 1908. (Chem. Ind. 32. 395—400. 15/7. 429—38. 15/8.)  
BUSCH.

**F. Zernik**, *Dr. Köthners Simson-Haarwasser und -Haarsalbe*. Die vom Vf. durchgeführte chemische Unters. der von J. F. SCHWARZLOSE SÖHNE, Berlin, fabrizierten Präparate hat deren deklarierte Zus. — Keratin, Naphthol, organisch gebundener S, Alkali, A. und Glycerin, bezw. leicht resorbierbare Fette — im wesentlichen bestätigt. Ebenso fiel die von MARCKWALD unternommene qualitative Prüfung auf Radioaktivität bei beiden Präparaten positiv aus. (Apoth.-Ztg. 24. 545—46. 28/7. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)  
DÜSTERBEHN.

**F. Zernik**, *Epocol*. Das von der Chemischen Fabrik VICTOR ALDER, Wien und Oberlaa, dargestellte Epocol, angeblich ein neues, völlig ungiftiges Kreosotpräparat, dürfte aus rund 45% Natriumbenzoat, 30% Ammonium- u. 25% Kaliumsulfogujacolat bestehen. (Apoth.-Ztg. 24. 552—53. 31/7. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)  
DÜSTERBEHN.

**G. Frerichs**, *Oxygar*. Unter dem Namen Oxygar bringt die Chemische Fabrik HELFENBERG, A.-G., ein nach dem Verf. des DRP. Nr. 169864 (C. 1906. I. 1860) mit  $H_2O_2$  beladenes Agar-Agar-Präparat in den Handel, welches das  $H_2O_2$  im Magen angeblich nur langsam abgibt und seine Wrkg. daher bis in den Darm zu erstrecken vermag. Wie Vf. bei der eingehenden Unters. gefunden hat, gibt das Oxygar bei der Berührung mit W. sein  $H_2O_2$  sofort an dieses ab u. ist, was auch die darstellende Fabrik bestätigt, wenig beständig. (Apoth.-Ztg. 24. 546—48. 28/7. Bonn.)  
DÜSTERBEHN.

**Paolo Fiora**, *Eisenkakodylat und Natriumcitrat für subcutane Injektionen*. Nach folgender Vorschrift erhielt Vf. eine haltbare, grüne Lsg., die nach Bedarf verd. werden kann: Eisenkakodylat Givaudan 1 g, Natriumcitrat 0,6 g, Glycerinwasser (20%) zu 5 cem. Man läßt die Mischung einige Zeit stehen, filtriert und hebt sie in kleinen Fläschchen auf. (Giorn. Farm. Chim. 58. 293—94. Juli. [Juni.] Turin. 3. Apotheke der Alleanza Coop. Turin.)  
HEIDUSCHKA.

**P. Bohrisch**, *Über Phosphoröl*. Die Ergebnisse der Unterss. lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: 1. Licht, Luft und Feuchtigkeit beeinflussen die Haltbarkeit konz. Phosphoröle im ungünstigen Sinne, während Ranzidität und Temp. die Haltbarkeit kaum beeinträchtigen. — 2. Zur Herst. eignet sich am besten Mandelöl, auch gutes Olivenöl kann verwendet werden. Mit fl. Paraffin und Ä. läßt sich ein ausgezeichnetes Stammphosphoröl herstellen. Therapeutische Bedenken liegen bei Verwendung von Paraffinöl kaum vor. — 3. Die Haltbarkeit der konzentrierten, nicht mit einem desoxydierenden Zusatz versehenen Phosphoröle 1:100, bezw. 1:200 ist eine beschränkte. — 4. Verd., nicht konservierte Öle 1:500, bezw. 1:1000 halten sich mindestens ein halbes Jahr lang in befriedigender Weise. — 5. Mit einem desoxydierenden Zusatz versehene Öle, konz. oder verd., besitzen die größte Haltbarkeit. Der P-Gehalt bleibt sicher 9 Monate konstant. In bezug auf ihre Haltbarkeit würden folgende Mischungen in nachstehender Reihenfolge zu nennen sein: I. Paraffinphosphoröl 1:200 mit 5% Ä.; II. Mandelphosphoröl 1:200 mit 1% Apfelsinenöl-Limonen; III. dasselbe mit 5% Ä. oder mit 5% A. — 6. Für eine schnelle Best. des P-Gehaltes mittels des ENELLSchen Verf., das vorläufig

allein für die Praxis des Apothekers in Frage kommt, eignet sich hauptsächlich das äth. Paraffinphosphoröl. — 7. Die Aufbewahrung der Stammöle erfolgt am besten in Patenttropfgläsern. — Zum Schluß bespricht Vf. noch eingehend die bekannten Herstellungsverf. des Phosphoröles und teilt seine in dieser Beziehung gemachten Erfahrungen mit. (Pharm. Zentralhalle 50. 597—605. 22/7. 619—33. 29/7. Dresden.)

HEIDUSCHKA.

J. Fujitani, *Beiträge zur Chemie und Pharmakologie des Insektenpulvers*. Der wirksame Bestandteil des Insektenpulvers (getrocknete Blüten von *Chrysanthemum cinerariaefolium*) ist das *Pyrethron*, ein Ester, der beim Verseifen neben verschiedenen, noch nicht gut definierten SS. das *Pyrethrol*,  $C_{21}H_{34}O$ , liefert. — Das *Pyrethron* ist ein Nervenmuskelgift, das bei Fröschen das Zentralnervensystem u. die Atmung erregt, in großen Dosen lähmt. Das Gift erhöht die Reizschwelle des Muskels und erniedrigt den maximalen Wert der Reize. Fische und Insekten zeigen eine große, Protozoen eine geringe Empfindlichkeit gegen das Gift. Bei Warmblütern erregt das Gift die verschiedenen Zentren in verlängertem Maße.

Experimentelles. Die Blüten wurden mehrere Wochen bei Zimmertemp. mit 95%ig. A. extrahiert. Der alkoholfreie Extrakt (10% der Droge) wurde durch Waschen mit W. von einem unwirksamen, in W. l. Anteil befreit. Der Rückstand wurde mit KOH-Lsg. gelöst und mit Ä. extrahiert. Die Ä.-Lsg. wurde bis zum Verschwinden der grünen (Chlorophyll-)Färbung mit 10%ig. KOH geschüttelt, und mit verd.  $H_2SO_4$  und W. gewaschen. Der harzige, gelbbraune Ätherrückstand (1,4% des Ausgangsmaterials) reagiert neutral. Er wird in wenig Ä. gel. u. mit PAe. gefällt, wobei ein unwirksamer Bestandteil ausfällt. Die PAe.-Lsg. hinterläßt das *Pyrethron*. Bernsteingelbe, sirupöse M., schmeckt anfangs bitter, dann intensiv scharf, reagiert neutral; l. in A., Ä., unl. in W., SS. und Alkalien. N-frei. Beim Liegen u. Verdampfen zersetzt sich die Substanz unter B. von *Pyrethrol*,  $C_{21}H_{34}O$ . Die Abspaltung des *Pyrethrols* wird vollständig bei der Verseifung mit alkoh. KOH, die von A. befreite Lsg. wird mit Ä. extrahiert. Der Ä. hinterläßt das *Pyrethrol* als Krystallmasse. Es wird aus h. PAe. oder A. umkrystallisiert. Farblose, feine Nadeln. Geruch- und geschmacklos. Unl. in W., SS. und Alkalien, ll. in Ä., Chlf. und Bzl., wl. in A. und PAe. Teilweise sublimierbar. F. 199° (unkorr.), Kp. 290°. FRÖHDESches Reagens gibt braune, grüne, hellblaue Färbung.  $[\alpha]_D^{20} = +72,75^\circ$  (1,6 g in 40 ccm Chlf. im 4 cm-Rohr). Mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat entsteht der in W. unl. *Acetylcster des Pyrethrols*. Er wurde mit Ä. aufgenommen u. aus A. umkrystallisiert. Glänzende, weiße Schuppen. F. 222°.

Die bei der Verseifung des *Pyrethrons* entstehenden Prodd. sind im freien Zustand in Ä. zum großen Teil l. und werden aus der konz. Lsg. mit PAe. gefällt. Ein Teil des Fällungsprod. wird mit h. W. extrahiert und mit Pb-Acetat gefällt. Die Ndd. wurden mit  $H_2SO_4$  zers. und mit Ä. extrahiert, das eine krystallisierbare Säure hinterließ. Farblose, rhombische Tafeln. F. 164°; ll. in A., Ä., Chlf. und Alkalien, wl. in w. W., swl. in PAe. und Bzl.  $[\alpha]_D^{27} = +114,1^\circ$  (5%ige Lsg.). — Die in W. unl. S., die Hauptmenge der sauren Zers.Prodd. des *Pyrethrons*, ist unl. in PAe., Bzl., ll. in Ä., Chlf. und verd. Alkalien. Sie bildet keine krystallisierbaren Salze. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 61. 47—75. 25/7. Kyoto. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

## Mineralogische und geologische Chemie.

Cornelio Doelter und Felix Cornu, *Die Anwendung der Kolloidchemie auf Mineralogie und Geologie*. In einem Vorwort weist DOELTER auf die Bedeutung

der Kolloidchemie für die Mineralogie und Geologie, insbesondere die praktische Geologie, Verwitterungs- u. Lagerstättenlehre sowie die Bodenkunde hin u. kündigt eine Reihe von Arbeiten über kolloidchemische Themata an. Als erste derselben erscheinen:

F. Cornu, *Optische Untersuchung der von Stremme dargestellten Kieselsäuregele*. Die Gele  $\text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 : 3\text{SiO}_2$  (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 622; C. 1908. II. 2032) waren u. Mk. klar, durchsichtig und vollkommen isotrop.  $\text{Al}_2\text{O}_3 : 4\text{SiO}_2$  war trüb und wurde erst nach längerem Liegen in W. unter Abgabe vieler Luftbläschen klar, zeigte in polarisiertem Lichte schwache Spannungsdoppelbrechung, quoll (ebenso wie die beiden erstgenannten Gele) bei Behandlung mit Kupferoxydammoniak stark an und fällte aus der Kupferlsg. Kupferoxydhydratgel aus. Bei starker Vergrößerung zeigen alle drei Gele schöne Wabenstruktur.

E. Dittler, *Über die Kolloidnatur des Erbsensteins*. Calcit u. Aragonit färben sich im kristallisierten Zustande mit basischen Farbstoffen (Fuchsin) nicht an, dagegen färbt sich grob zerstoßenes Erbsensteinpulver schon nach wenigen Minuten intensiv rot u. nimmt nach 3–4-stdg. Stehen den Farbstoff vollständig auf, so daß die Fl. klar wird. Ganz ähnlich verhalten sich typische gelartige Mineralien (Orawitsit, Glagerit, Razumoffskin). Auf einem in Fuchsinlsg. getauchten und etwas erwärmten Dünnschliff treten in Ammoniak auswaschbare Farbringe auf, die bei stärkerem Erhitzen verschwinden; der Erbsenstein besteht also aus kristalloiden u. kolloiden Schichten.

Hans Leitmeier, *Über Dendriten und Verwitterungsringe und ihre Beziehungen zu den von Liesegang und Bechhold studierten Erscheinungen*. Vf. gibt zunächst eine ausführliche Literaturübersicht und teilt die Dendriten in solche, die sich nur auf einer Fläche ausbreiten, und in solche, die sich nach allen Richtungen hin verbreiten. Die letztere Gruppe zerfällt wieder in 1. kolloide Dendriten in einem kristalloiden Körper (Waddendriten im Kalkspat); 2. kolloide Dendriten in einem Kolloide (Waddendriten im Opal); 3. kristalloide Dendriten in einem kristalloiden Körper (Graphitdendriten in einem Granulit); 4. kristalloide Dendriten in einem Kolloid. Die erste Hauptgruppe der Dendriten entsteht, indem kolloide oder kristalloide Lsgg. in die feinen Spalten und Capillaren eines Gesteines eintreten und teils durch einfaches Eintrocknen, teils wohl auch durch Hinzutreten eines Elektrolyten zum Absatze gelangen (Fe- u. Mn-Hydroxyd). Zur Entstehung von nach allen 3 Richtungen verbreiteten Dendriten sind offenbar Diffusionsvorgänge notwendig, doch bedarf es hier noch viel aufklärender Forschung. LIESEGANG (Ztschr. f. anorg. Ch. 48. 364; C. 1906. I. 1214) erhielt ebenso wie Vf. kristalloide Dendriten in einer kolloiden Substanz, indem er Kaliumdichromatlsg. zu eintrocknender Gelatinelsg. brachte. CORNU und Vf. ließen mit Silbernitrat getränkte Gelatinelsg. etwas eintrocknen, brachten verd. HCl dazu und erhielten nach erfolgtem Quellen und Eintrocknen den Fucoiden des Flyschs ähnelnde Dendritengebilde. — Die in sehr feinkörnigen Sandsteinen häufigen konzentrischen Verwitterungsringe namentlich von Eisenhydroxyd kann man nachahmen, wenn man ein Stück aufgekochte Gelatine mehrere Tage in Kaliumchromatlsg. legt und dann längere Zeit in Silbernitratlsg. läßt. Beim Durchschneiden zeigt sich eine Bänderung, hervorgebracht durch die Ausscheidung von Silberchromat. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 4. 275–85. Mai) ETZOLD.

F. Cornu, *Die heutige Verwitterungslehre im Lichte der Kolloidchemie*. Vf. weist darauf hin, daß unter dem Namen Verwitterung die heterogensten Vorgänge zusammengefaßt werden, während dieselbe eigentlich eine senile Erscheinung ist, nämlich die Veränderung, welche die Gesteine an der Erdoberfläche durch den Einfluß der Atmosphärien (und auch der Humussäuren) erleiden, u. welche immer

zugleich Gelbildung ist. So entsteht aus dem Feldspat durch thermale Prozesse das Krystalloid Kaolinit (Nakrit), durch Verwitterung aber in der Hauptsache Kieselsäuretonerdegel von ähnlicher Zus. Von der eigentlichen Verwitterung scharf zu scheiden ist die sogenannte säkulare Verwitterung, welche stattfindet, indem die die Oberflächenverwitterung bewirkenden Agenzien in der Teufe unter konstanten Verhältnissen (konstanter Temp. und konstantem Druck) tätig sind und alsdann auch Krystalloidbildung bewirken. So ist bei den Erzlagerstätten der eiserne Hut der Schauplatz der normalen Verwitterung, die Oxydationszone ist die der normalen, die Zementationszone die der säkularen Verwitterung, u. ganz entsprechend ist der Ackerboden der Sitz der normalen Verwitterung. Von der Verwitterung auszuschließen sind die Zersetzungs Vorgänge, wie die Kaolinsierung, soweit krystalloider Kaolinit in thermalersetzten Gesteinen entsteht, die Grünsteinbildung (Propylitisierung nach DOELTER als thermaler Vorgang), die Saussuritisierung u. Serpentinisierung, die Talkbildung (magnesiareiche Lagg. dringen in Phyllite ein), die Serizitisierung (Hinzutreten schwacher dynamischer Prozesse), schließlich die Zeolithisierung (die Zeolithe sind Prodd. der postvulkanischen Phasen nicht der Verwitterung). Sind die typischen Prodd. der Verwitterung Gele, so müssen Änderungen in den Verwitterungsvorgängen auch solche in der Gelbildung zur Folge haben, in anderen Klimaten müssen andere Gele auftreten. Während bei uns der Feldspat zu Tonerdekieselsäuregel verwittert (Ton), liefert er in den Tropen roten Laterit (fast nur Tonerdegel). Die eisernen Hüte in den Tropen haben andere Gele als die in den gemäßigten und kalten Zonen. So dürften weitere Studien die Einteilung der Erde in Gelprowinzen ermöglichen, und von ihnen aus eröffnen sich Ausblicke auf einen Zusammenhang mit den Pflanzen- und Tierprovinzen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 4. 291—95. Mai.) ETZOLD.

F. Cornu und M. Lazarevič, *Adsorptionsverbindungen im Mineralreiche*. Die einfachen Hydrogele, sowie die Gemenge, aber auch die gemengten Gele (entstanden durch gegenseitige Ausfällung entgegengesetzt elektrisch geladener Hydrosole) können Krystalloide absorbieren, wobei häufig stöchiometrische, sowohl in krystalloider wie in kolloider Form auftretende Verbb. entstehen (Gesetz der Homiochemite CORNUS). Die Synthese solcher Körper erfolgt unter Quellung, doch ist auch Schrumpfung möglich (Eisenoxydhydratgele). Kennzeichen solcher Adsorptionsverbb. sind: 1. Die Analogie mit den Adsorptionen an Prodd. des Laboratoriums (Manganhydroxydgel adsorbiert  $K_2O$ ). — 2. Die selektive Adsorption. Bestimmte Hydrogele enthalten stets nur ganz bestimmte Stoffe, selbst dort, wo letztere im Ursprungsmaterial nur in Spuren vorhanden sind. — 3. Die Existenz aller Übergänge von einfachen Adsorptionsverbb. zu sekundären, tertiären etc., denen meist analog zusammengesetzte Krystalloide entsprechen ( $2Fe_2O_3 + 3H_2O$  [Stilpnosiderit] —  $2Fe_2O_3 + P_2O_5 + aq.$  [Delvauxit] —  $2Fe_2O_3 + P_2O_5 + 2SO_3 + aq.$  [Diadochit]). — 4. Die Homogenität u. Mk. Als wichtigste Adsorptionsverbb. zählt Vf. folgende auf: 1. Gruppe der Hydroxydgele. a) Bauxit und Laterit (Gemenge von Aluminiumhydroxydgelen nebst den entsprechenden krystalloiden Verbb., sowie Eisenhydroxydgelen). b) Eisenhydroxyde (adsorptionsartig gebunden Phosphor-, Schwefel- und Vanadinsäure). c) Opal (mit  $CaO, MgO, K_2O, Na_2O, NaCl, CO_2$ ?) und organischen Substanzen). d) Psilomelangruppe (mit  $BaO, K_2O, Li_2O, CoO, NiO, CuO, ZnO, TiO$ ). e) Eukrasit und Freyalith (mit  $P_2O_5, CO_2$  häufig auch den seltenen Edelgasen). — 2. Sulfatgele (der Glockerit ist kolloides Eisenhydroxyd mit adsorptionsartig gebundener Schwefelsäure. — 3. Phosphate (Eisenphosphate absorbieren Schwefelsäure, Aluminiumphosphate  $CuO$ ). — 4. Arseniate (Pittzait absorbiert reichlich  $H_2SO_4$ ). — 5. Silicate. a) Chrysokollgruppe (die der Formel  $CuSiO_3$  entsprechenden Verbb. enthalten adsorbiert:  $MgO, CaO, ZnO, PbO, CO_2, CuCl_2, Cu_2Cl_4$ )

b) Gymnitgruppe (mit NiO, wohl auch  $As_2O_5$ ,  $P_2O_5$ , CaO und CuO). c) Tonerdekieselsäuregele (für die Koagulationsprodd. Allophan und Halloysit sind charakteristisch CaO, MgO, CuO, ZnO, PbO,  $CO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $SO_3$ , für die Montmorillonitgruppe CaO, MgO, MnO,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ , für die durch Verwitterung entstandenen Geltone ist das selektive Adsorptionsvermögen für Kaliumsalze, sowie das kaum fehlende CaO und MgO bezeichnend, andere Geltone, namentlich die Braunkohlentone, enthalten Vanadinsäure). d) Metalloxydkieselsäuregele [für die Grünerde (Tonerdeeisenoxyd-magnesiumsilicat) kommt in Betracht  $Na_2O$ ,  $K_2O$ , CaO, MnO,  $P_2O_5$  und  $CO_2$ , der Chlorophalit enthält MnO, CaO,  $K_2O$ ,  $Na_2O$  der Hisingerit Schwefelsäure]. — 6. Organische Gele [der Dopplerit (wesentlich Humussäuren) enthält mehr oder weniger CaO]. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 4. 295—98. Mai.) ETZOLD.

F. Cornu, *Die Systematik der Kolloide des Mineralreiches*. Die Kolloidchemie kann und muß nach Vf. auf folgende Gebiete der Mineralogie und Geologie angewendet werden: 1. Auf das Gebiet der Sedimentation. Hier kommen Suspensionen (Gletscherwasser, mit Schlammteilchen beladene Wässer) und Emulsionen (Verwesung organischer Substanzen in Sümpfen, Erdöl in Wasser [?]) in Betracht. 2. Auf die Hydrogele und Hydrosole des Mineralreiches [die Hydrogele entstehen zum kleineren Teil durch Koagulation der Hydrosole, zumeist aber durch Auslaugungsvorgänge an Silicaten (Ackerboden, Laterit)]. 3. Auf die hyalinen Körper der Mineralogen (natürliche Gläser) und 4. auf die diluten Färbungen von Krystalloiden. Vf. fügt bereits eine Tabelle mit der Einteilung der Kolloide des Mineralreiches bei. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 4. 298—300. Mai.) ETZOLD.

F. Cornu, *Die Bedeutung der Hydrogele im Mineralreich*. Die vorläufige Mitteilung enthält eine systematische Aufzählung der Gelkörper, eine Tabelle mit den Gel- und Krystalloidformen gleicher Zus. und eine Charakteristik der Gele des Mineralreiches (traubig-stalaktitisch oder glaskopffähnlich, muschliger Bruch, durchsichtig bis durchscheinend, oft seifig, erdig oder gallertig, häufig durch W.-Verlust an der Zunge klebend und dann optisch den trüben Medien gleichend, isotrop oder mit starker Spannungsdoppelbrechung, vielfach mit Trockenrissen). (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 4. 15—18. Januar. Leoben.) ETZOLD.

F. Cornu, *Hydrogele des Mineralreiches in den Gruppen der Elemente, Sulfide und Haloidsalze*. Es stellt sich heraus, daß noch viel mehr Hydrogele vorhanden sind, als zuerst geglaubt wurde (s. vorstehendes Ref.) Unter den Elementen sind solche gewisse Modifikationen des C (Anthracit) u. S (Absatz der Schwefelquellen), wahrscheinlich gibt es auch kolloides Au u. Ag (Gilben u. Bräunen). Unter den Sulfiden gehören Silberschwärze, gelber, pulveriger Greenockit, schwarzes, amorphes Quecksilbersulfid, erdiger Kupferindig, Arsentrisulfid im Opal von Knittelfeld in Steiermark, rotes Antimonsulfid, Metastibnit BECKERS und andere mehr hierher. Von Haloiden ist das *Buttermilchsilber*, das Hydrogel des Silberchlorids, zu nennen, für das Vf. die Bezeichnung *Oswaldit* vorschlägt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 4. 187. März. Leoben.) ETZOLD.

C. Doelter und F. Cornu, *Vorläufige Mitteilungen über Arbeiten auf dem Grenzgebiete zwischen Kolloidchemie, Mineralogie und Geologie*. I. F. Cornu, *Formulierung und Begründung des Gesetzes der Homoisochemite*. Jedem einfacher zusammengesetzten Gel des Mineralreiches entspricht ein analoger krystalloider Körper (Gesetz der Homoisochemite). Die in ihrer Zus. stöchiometrisch zusammengesetzten Körpern entsprechenden Gele sind *Pseudostöchiolithe*. Die Hydrogele des Mineralreiches zerfallen in 1. einfache (primäre Adsorptionsverb., z. B. Opal), 2. sekundäre,

tertiäre (Delvauxit, Diadochit), 3. Verbb. vom Typus des CASSIUSschen Goldpurpurs (Kupferpecherz?). Eine molare Menge eines Gels adsorbiert die äquivalente molare Menge eines anderen Körpers, dann entsteht ein gelartiger Körper, der von letzterem nichts mehr zu adsorbieren vermag (Pseudostüchiolith) und sich spontan in das gleich zusammengesetzte Krystalloid umwandelt (Gesetz der Homoischemite). Der neu gebildete Körper ist eine sekundäre Adsorptionsverbindung, analog entstehen tertiäre, quartäre etc. — II. H. Leitmeier, *Die Dendriten und ihre Analogien mit den Liesegangschen Untersuchungen an diffundierenden Medien*. Vf. unterscheidet sich in der Ebene u. in einem anderen Medium nach allen Richtungen ausbreitende Dendriten und behält sich die weitere Unters. vom Standpunkt der Kolloidchemie aus vor. — III. V. Pöschl, *Wabenstrukturen an den Hydrogelen des Mineralreiches*. Die Opale und viele andere Gele des Mineralreiches besitzen Wabenstruktur, Vf. will dieselbe systematisch studieren.

IV. F. Cornu und K. A. Redlich, *Der Bauxit*. Bauxit besteht, abgesehen von adsorbierten Verbb. ( $P_2O_5$  etc.), a) aus einem Gemenge von Aluminiumhydroxyd-gelen ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ; *Kliachit- $\alpha$*  CORNU, —  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ; *Kliachit- $\beta$*  CORNU) und von Eisenhydroxyden verschiedener Zus.; b) aus den Krystalloiden Diaspor und Hydrargillit. Die Rolle der Vanadin- und Titansäure ist noch nicht bekannt, vielleicht liegen Verbb. im Sinne des CASSIUSschen Purpurs vor. — V. F. Cornu, *Der „Tongeruch“ und andere Gerüche der Hydrogele des Mineralreiches*. Vf. hat bei fast sämtlichen Hydrogelen des Mineralreiches Gerüche konstatiert und führt dieselben auf adsorbierte Substanzen zurück. — VI. F. Cornu, *Die isotropen Umwandlungsprodukte der Mineralien der seltenen Erden u. ihre Analogien mit den Eiweißkörpern*. Vf. entscheidet sich dafür, daß die genannten Körper Kolloide sind. — VII. Banco, *Synthese des Thaumasis*. Die Chemiker stellten die Existenz des Thaumasis,  $CaSiO_3 + CaCO_3 + CaSO_4 + 15H_2O$ , in Abrede, da eine solche Verb. nicht existieren könne. Seine Entstehung ist jedoch leicht begreiflich, da wir auch seine Gelform kennen, es ist eine quartäre Adsorptionsverb., die durch Anlagerung der Moleküle  $CaCO_3$  mit  $CaSO_4$  an eine dem Plombierit (Gel) ähnliche Substanz:  $CaSiO_3 + aq$ , entstanden ist. — VIII. F. Cornu und H. Leitmeier, *Die Dehydrationsreihen der natürlichen Kieselsäure-, Eisenhydroxyd- und Manganhydroxyd-gel*. Durch Dehydratation entsteht eine vom Opal über den Kacholong zum Chalcedon verlaufende Reihe, ferner eine solche vom Stilpsiderit zum Hämatit (roter Glaskopf) über Xanthosiderit und braunen Glaskopf. Hydratation kann in beiden Fällen den umgekehrten Vorgang erzeugen. Ganz analog jenen Prozessen verläuft, wie SCHADE (Münch. med. Wchschr. 56. 77) dartut, die Harnsteinbildung. Eine dritte Dehydratationsreihe verläuft vom Wad über den Psilomelan zum Leptonemathit, welch letzterer das krystalloid gewordene Psilomelangel ist.

IX. K. A. Redlich, *Genesis und Synthesen des kolloiden Magnesits (Thermaterites magnesiis Br.)*. Synthese leicht durch Lösen von Magnesia usta in Sodawasser, bei  $0^\circ$  dann neben kolloidem Magnesit  $MgCO_3 + 5aq$  (Lansfordit), bei höheren Temp. dagegen  $MgCO_3 + 3aq$  (Nesquehonit). — X. F. Cornu, *Schrumpfung, der inverse Vorgang der Quellung und das Gesetz der Homoischemite*. Das genannte Gesetz ist die Konsequenz desjenigen vom V. chemischer Verbb. in verschiedenen Aggregatzuständen (Phasen), da die Gele im Sinne TAMMANNs dem fl. Aggregatzustande angehören im Gegensatz zu den Krystallen. Vf. stellt den inversen Vorgang der Quellung, die Schrumpfung, auf. Nach MACH existieren spannungsdoppeltbrechende Substanzen, die gegen Druck u. Zug optisch entgegengesetzt reagieren; bei Quellung tritt nun negative, bei Schrumpfung positive Doppeltbrechung auf, beiden Vorgängen entsprechen Adsorptionsverbb., und zwar dem letzteren z. B. die stöchiometrischen Mineralien der Dehydratationsreihen der Kieselsäure-, Eisenhydroxyd- und Manganhydroxyd-gel. — XI. F. Cornu, *Analogien*

zwischen den Hydrogelen des Mineralreiches und den organischen Gelen. Vf. nennt: Wabenstruktur, Intussuszeption, Schrumpfung, Vergiftung der Hydrosolen, Altern der Kolloide, Kolloidsymbiose (LIESEGANG, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 4. 63), Beschränktheit der Hydrogele des Mineralreiches auf isoklimatische Zonen, Übereinstimmung der Verbreitung in vertikaler Richtung (in Bergwerken reicht die Gubrenbildung genau so weit wie die Pilzflora). — XII. F. Cornu, *Natürliches kolloides Molybdänsulfid (Jordisit)*. Der Ilsemannit entsteht aus schwarzem, staubförmigem, kolloidem Molybdänsulfid (Jordisit), sein Fundort ist der Freieslebenstehende auf Himmelsfürst in Freiberg. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 4. 89—92. Febr. 189—90. März.) ETZOLD.

C. Doelter, *Über kolloide Färbemittel im Mineralreich*. Vf. empfiehlt für einschlägige Unterss. abwechselnde Bestrahlung durch Radium u. ultraviolette Strahlen. Künstliche Färbungen gestatten keine zuverlässigen Schlüsse, so färbt Kobaltoxyd Saphire und Gläser, in natürlich blauem Saphir ist aber kein Co vorhanden; eine vergoldete Quarzplatte nahm infolge Durchleitens eines starken elektrischen Stromes rosen- u. bräunlichrote Farbe an (Gold in kolloidem Zustand feinst verteilt), selbstverständlich sind jedoch nun nicht alle Rosenquarze goldführend. Ein Stoff kann ganz verschiedene Färbungen geben, je nachdem er kolloid (Citrin, Rauchtropas, Rosenquarz, die meisten Saphire, Flußspat, Topas) oder kristallin gefärbt ist. Die isomorph gefärbten, wie die idiochromatischen Stoffe verändern sich nur wenig beim Erhitzen, bei Einw. von Gasen, Ra und ultravioletten Strahlen. Manchmal scheint ein labiles, kolloides und ein stabiles, isomorph beigemengtes Färbemittel zugegen zu sein, augenscheinlich schwindet ersteres beim violetten Rubin im Ra und kehrt im ultravioletten Licht zurück. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 4. 188 bis 189. März.) ETZOLD.

F. Cornu und H. Leitmeier, *Über analoge Beziehungen zwischen den Mineralen der Opal-, Chalcedon-, der Stilpnosiderit-, Hämatit- und Psilomelanreihe* Vf. zeigt an einer Reihe von Vorkommen die Existenz der Dehydrationsreihe Opal-Kacholong-Chalcedon-Quarz und andererseits der Hydrationsreihe Quarz-Chalcedon-Kacholong. Erstere ist die Umwandlung eines Kolloids in ein Kristalloid, letztere die eines Kristalloids in ein Kolloid. Weiter wird auf die synthetischen Arbeiten aufmerksam gemacht, die zu gleichen Resultaten geführt haben. — Ganz analoge Verhältnisse liegen bei der Umbildung des Stilpnosiderits (Gelbbrauneisenerz) zu rotem Glaskopf vor, wobei als Zwischenstufen Xanthosiderit u. Hämatit auftreten, während andererseits der rote Glaskopf durch Hydratation wieder in eine bestimmte ockerige Varietät des Xanthosiderits und weiter in Stilpnosiderit übergehen kann. Die Ursache der Wasserentziehung sucht hierbei Vf. hauptsächlich in der Eisbildung u. erklärt damit die Tatsache, daß der rote Glaskopf sein Hauptverbreitungsgebiet in Zonen mit wechselndem Klima hat. In diesem Sinne könnten auch die Eiszeiten u. die Interglazialzeiten gewirkt haben. Der Druck begünstigt ganz allgemein die Umwandlung der kolloiden in die kristalloide Phase. — Auch in der Psilomelanreihe zeigt sich eine sekundäre Hydrationsreihe von Polianit, bezw. Pyrolusit zu Wad gegenüber einer Dehydrationsreihe von Wad über Psilomelan und Leptonematit zu Polianit und Pyrolusit. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 4. 285—90. Mai.) ETZOLD.

M. Lazarevič, *Spannungsdoppelbrechung an Hydrogelen im Mineralreich*. Manche Gele zeigen fast stets Spannungsdoppelbrechung, andere sind fast immer isotrop, wieder andere zeigen Übergänge in Chalcedonstruktur. 1. Hydroxydgele. Am besten studiert sind die Opale, viele derselben zeigen mehr oder minder starke



Spannungsdoppelbrechung, andere sind selbst in dicken Schichten isotrop. Mit dem Steigen des Wassergehaltes sinkt die Lichtbrechung. Viele Opale zeigen u. Mk. das Braun der trüben Lagg., dasselbe verliert sich bei längerem Liegen in W., rascher im Quellung verursachenden Kupferoxydammoniak. Opale vom Charakter trüber Medien haben bereits W. verloren, kleben an der Zunge und zeigen, in W. eingebettet, Blasenentw. Durch Gehalt an krystalloiden Gebilden der Grenzphase (Chalcedon) zeigen manche Opale Aggregatpolarisation. — Aluminiumhydroxydgel (Bauxit partim), Stilpnosiderit und Ehrenwerthit verhielten sich stets isotrop. — 2. Sulfatgele. Glockerit, Löwigit und Pissophan waren stets isotrop. — 3. Phosphatgele. Diadochit der Gelform und Delvauxite waren isotrop, Kupferphosphatgel von Libethen (Lunnit partim) war schwach doppelbrechend, Plumbogummit war teils isotrop, teils zeigte er Chalcedonstruktur. — 4. Arsenat- u. Carbonatgele. Pittzit, kolloider Magnesit, basisches Zinkcarbonat waren stets isotrop. — 5. Silicatgele. Gymnitvorkommen zeigen meist starke Spannungsdoppelbrechung, andere zeigen Aggregatpolarisation (Kraubat, Nickelgymnit von Frankenstein, Sabonit von Cornwall, Pikrolith vom Bachergebirge). Die Chrysokolle zeigten meist mehr oder minder deutliche Chalcedonstruktur, also Übergänge in das Krystalloid Diopas. Kupferpecherze waren vollkommen isotrop. Von Tonerdekieselsäuregelen war nur das Rochlitzer Steinmark isotrop, alle anderen waren sehr schwach doppelbrechend. Unter den Metalloxydkieselsäuregelen war Nontronit von Schemnitz doppelbrechend, Ungwharit und alle Hisingerite waren isotrop. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 4. 306—7. Mai.)

ETZOLD.

E. Dittler, *Über die Einwirkung organischer Farbstoffe auf Mineralgele*. Vf. dehnte die Färbverss. HUNDESHAGENS (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2405; C. 1909. I. 463), SUIDAS (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 113; C. 1905. I. 128. 974) und PELETS und L. GRANDS (Chem.-Ztg. 1907. 803; C. 1907. II. 1028) auf die Mineralgele aus. Diese verbreiteten beim Zerschlagen einen auffallenden Geruch, wurden feinst zerrieben und reagierten meist sauer, nur die Ca- und Mg-haltigen Mineralien der Talkgruppe waren stark alkalisch. Das Färbvermögen war nicht von der Korngröße, dagegen sehr von der sauren Beschaffenheit abhängig. Zu den Verss. dienten verd. und k. gesättigte Lsgg. von Diamantfuchsin, chlorzinkfreiem Methylblau, Methylgrün, Rhodamin und Säureviolett. Nach 12-stdg. Stehen wurde mit W. 3—4 Tage sorgfältig ausgewaschen. Besonders fest hafteten die basischen Farbstoffe. Simultane Kombinationsfärbung im Sinne HUNDESHAGENS wurde durch verd. kombinierte neutrale Lsgg. von Methylblau-Fuchsin S und Methylgrün-Rhodamin erzielt. Die in einer langen Tabelle niedergelegten Resultate zeigten: Die Hydroxydgruppe und die der wasserhaltigen Arsenate, Antimonate und Phosphate (sauer bis auf den Pharmakolith und den Wapplerit) zeigen fast ausschließlich Neigung zu basischen Farbstoffen. Das Anfärbevermögen ist bei starkem Wassergehalt der Mineralien am stärksten, bleibt aber auch bei starkem Erhitzen erhalten. Von den Adsorptionsverbh. Stilpnosiderit, Delvauxit und Diadochit besitzt die tertiäre die geringste Neigung zum Farbstoff. — In der Tonerdekieselsäuregruppe färbten sich die kieselsäurereichen (Razumoffskin) rasch, die kieselsäurearmen (Schrötterit) sehr langsam an. — Die Mineralien der Talkgruppe mit Ausnahme des sauren Garnierits waren indifferent. Hoher Gehalt an Mg und Ca beeinträchtigt die Affinität zum Farbstoff. — Der stark wasserhaltige Gummit ist basophil, Hydrozinkit und Erbsenstein sind amphophil, Chrysokoll ist schwach basophil.

Meist nahmen die Mineralien wie Kiesalgallerte den Farbstoff rasch auf und hielten ihn sehr fest. Charakteristische Zeitunterschiede hinsichtlich der Aufnahme, und zwar sowohl gegen saure wie gegen alkal. Mineralien, wies das Methylorange auf. Die Mineralgele besitzen typische chromatophile Eigenschaften, wobei die

Konzentration keine Rolle spielt. Sehr starke Konzentration bewirkte starke Dunkelfärbung, Erwärmen förderte das Anfärben. Bei Anwendung natürlicher Triazidgemische auf die Mineralpulver wurden fast ausschließlich das basische Methylenblau und Methylgrün aus den Lsgg. herausgezogen. Bei gleicher Konzentration und Menge der Agenzien war der Intensitätsgrad der Anfärbung ein verschiedener. Bei gewissen Mineralien (Razumoffskin, Limonit, Orawitzit) schlug bei Behandlung mit verd. Essigsäure die Farbe in die des sauren Bestandteiles der neutralen Farblsg. um, das Mineralpulver erschien in der Pseudofarbe. Unverkennbar tritt bei dem Färben das physikalische Prinzip in den Vordergrund, denn das Gel färbt sich viel schneller und kräftiger als das Krystalloid und ist nur in einem gewissen Temperaturgebiet infolge seines Wassergehaltes beständig. Zweifelhaft ist, ob den typischen Gelen die chemischen Formeln der Krystalloide zukommen, und ob sie nicht vielmehr Analoga chemischer Verb. in verd. wss. Lsg. und aus einem oder mehreren basischen und sauren Bestandteilen zusammengesetzt sind. Je größer die Permeabilität der Gele ist, desto mehr werden die sauren und die basischen Komplexe mit den Farbstoffen Rkk. eingehen können. Formeln wie  $Zn_6(OH)_4CO_3$  und  $Fe_2O(OH)_4$ , wie sie für den Hydrozinkit und Xanthosiderit gebräuchlich sind, müssen als sehr zweifelhaft gelten, da das W. sicher nicht chemisch gebunden ist. Chemische Rk. und Adsorption sollten nicht völlig voneinander getrennt werden. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 93—100. August. Wien.)

ETZOLD.

E. Dittler, *Zur Entstehung des Delvauxits*. In den Eisengruben des Grillenberges bei Payerbach wurde eine faustgroße, schwammartige, lichtbräunliche, klebrige M. gefunden, welche eine Vorstufe des von CORNU als sekundäre Adsorptionsverb. aufgefaßten Mineralgels Delvauxit,  $2Fe_2O_3 + P_2O_5 + aq$ , darstellt. Sie bestand aus ca. 50%  $H_2O$ , 34,23  $Fe_2O_3$ , 17,38  $P_2O_5$  und Spuren von  $H_2SO_4$ , sowie As. D.<sup>17</sup> 1,845. Der Gelcharakter ist typisch, makroskopisch schon zeigt sich die Zus. aus lebermoosähnlichen, blattartigen Gebilden, durch Zusatz von Glycerin entsteht Aufhellung in eigentümliche, kugelartige Gebilde, verd. Essigsäure bewirkt Schrumpfung, Natronlauge Quellung, nach Entwässerung über  $H_2SO_4$  wird W., A. und sehr verd.  $H_2SO_4$  begierig aufgenommen; ammoniakalische Phenolphthaleinlg. wird fast augenblicklich entfärbt, basische Farbstoffe (Fuchsin, Methylenblau) werden intensiv absorbiert, durch längeres Erhitzen gehen die Kolloideigenschaften verloren, geringer Zusatz von sehr verd.  $H_2SO_4$  bewirkt Krystallisation, es entsteht dann ein feiner Sand, der auch nach längerem Auswaschen nicht in den Gelzustand zurückkehrt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 35. Juli. Wien.)

ETZOLD.

G. Garde, *Resultate der mineralogischen und geologischen Durchforschung von Eguei*. Vf. sammelte in den tiefer als der Tschadsee gelegenen Depressionen Trona, Thenaridit, Gips und ein *Eisenphosphat*. Letzteres bildet haselnußgroße, braune, oft pyramidenartig zugespitzte Knöllchen, hat D. 2,60 und die unten stehende Zus., welche auf die Formel  $5(Fe, Al)_3(PO_4)_2, Ca_3(PO_4)_2, 4Fe(OH)_3 + 21H_2O$  führt. Dieselbe ist zwar von keiner anderen Spezies bekannt, doch liegt möglicherweise eine Verwandtschaft mit dem Borickit vor. Läßt man die spärliche Tonerde weg, so wird man auf ein dreibasisches Phosphat geführt, und es zeigt sich, daß die Substanz durch Oxydation u. beginnende Dehydratation aus einem kalkarmen Vivianit hervorgegangen sein könnte:

$P_2O_5$	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	CaO	$H_2O$	Rückstand	Summe
33,30	44,20	1,50	2,28	20,47	0,75	99,50.

(C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1616—19. [4, 6.\*])

ETZOLD.

**O. Schneider**, *Zur Krystallform des Rinneits*. Vf. konnte Rinneit sowohl der Nordhäuser Kaliwerke wie der Gewerkschaft Hildesia zu Diekholzen bei Hildesheim untersuchen und fand BOEKES Angabe (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 72; C. 1909. I. 938) über hexagonale rhomboedrische Symmetrie bestätigt,  $a : c = 1 : 0,5757$ . Das Hildesheimer Salz besteht aus 45,80 KCl, 26,27 FeCl<sub>3</sub>, 27,17 NaCl; da das Nordhäuser Salz einen anderen NaCl-Gehalt hat, man aber nach Abzug des NaCl überhaupt u. Berechnung auf 100 für beide Vorkommen übereinstimmende Zahlen erhält, könnte man meinen, das NaCl sei mechanisch beigemischt und der Rinneit habe die Formel 3 KCl, FeCl<sub>3</sub>. Dagegen spricht die Isomorphie des Rinneit mit nach der Formel 4MCl, RCl<sub>3</sub> aufgebauten Salzen [CdCl<sub>6</sub>K<sub>4</sub>, CdCl<sub>6</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, CdCl<sub>6</sub>Rb<sub>4</sub>, CdBr<sub>6</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, CdBr<sub>6</sub>Rb<sub>4</sub>], demnach ist die Formel wahrscheinlich FeCl<sub>6</sub>K<sub>4</sub> = 4KCl, FeCl<sub>3</sub>, in der K durch Na isomorph vertreten sein kann. Die eben angegebene Isomorphie erstreckt sich übrigens sogar auf den Krytallhabitus. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 503—6. 15/8. Berlin.) ETZOLD.

**Federico Millosevich**, *Bemerkungen über die Mineralogie Sardinens. Neue oder seltene Formen am Phosgenit von Monteponi*. Vf. ergänzt die Mitteilungen von V. GOLDSCHMIDT über den Phosgenit von Monteponi (Ztschr. f. Kristallogr. 21. 321; 23. 139; 26. 1) durch Beschreibung der von ihm beobachteten Formen an 4 Krystallen Phosgenit. Von diesen Formen sind einige am Phosgenit von Monteponi bisher nicht beobachtet worden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 116—20. 15/8.) ROTH-Cöthen.

**L. Vandernotte**, *Beitrag zur Kenntnis der Gesteine von der Ostgrenze des armorikanischen Massivs*. Vf. beschreibt unter Beifügung von Analysen Gabbros, u. zwar einen normalen, einen olivinführenden u. einen noritischen Typus u. berechnet die magmatischen Parameter nach MICHEL LEVY sowie nach der amerikanischen Methode. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1202—5. [3/5.\*]) ETZOLD.

**Pierre Termier**, *Über die gequetschten Granite, Gneise und Porphyre der Insel Elba*. Als präsilurische Gneise beschriebene Gesteine der Insel Elba sind zum Teil gequetschte Granite und stehen mit den normalen bekannten Graniten in Zusammenhang. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1441—45. [1/6.\*]) ETZOLD.

**P. Heinr. Klaes**, *Über einige Ganggesteine aus der niederösterreichischen Gneisformation*. Unter den kurz beschriebenen Gesteinen ist ein *Kersanit* aus dem Logatal bemerkenswert, der abgebaut wird, bei großer Widerstandsfähigkeit schöne Politur annimmt und alsdann dem schwedischen Trapp ähnelt. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. 28. 274—81. München.) ETZOLD.

**L. Duparc**, *Über die kristallinen Schiefer des Urals*. Die kristallinen Schiefer zerfallen in zwei Hauptgruppen, nämlich in quarzreiche, mehr oder minder metamorphosierte, echte Sedimentgesteine u. in zurücktretende basische Gesteine, welche durch Dynamometamorphose aus intrusiven Diabasen hervorgegangen sind. In der ersten Gruppe lassen sich Quarzitschiefer, sericitische Quarzitschiefer und albitführende Sericitgneise unterscheiden, in der zweiten Albitepidotamphibolite, Albitchloritschiefer und Albitepidotglaukophanschiefer, von denen allen Analysen gegeben werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1683—85. [21/6.\*]) ETZOLD.

**Gottlob Niethammer**, *Die Eruptivgesteine von Loholo auf Java*. Die von TOBLER heimgebrachten Gesteine gehören teils dem Tertiär, teils der Kreide an. Zu ersterer Gruppe gehört: 1. ein sehr saurer liparitischer Dacit, den VERBEEK als

Quarzporphyrit bestimmte und der randliche Albitisierung der Plagioklaseinsprenglinge aufweist, wodurch ein neues Licht auf die Familie der Keratophyre und Quarzkeratophyre fällt. — 2. Hypersthenaugitandesit. — 3. Theralithdiabas (nicht gewöhnlicher Diabas, wie VERBEEK meinte). Kretazeischen Alters sind: 1. Olivinorit. In demselben tritt im Feldspat auf der Grenze gegen den sich serpentinisierenden Olivin und den sich bastitisierenden Bronzit ein isotropes Mineral auf, das Dupares matière colloïde darstellt und mit H. Preiswerk als Zwischenglied zwischen optisch positivem Chlorit u. optisch negativem Serpentin aufgefaßt wird. — 2. Gabbronorit. — 3. Ein Glaukophangestein, das als metamorpher Quarzhypersthendiorit aufgefaßt wird und das sauerste aus einem Eruptivgestein entstandene Glaukophangestein darstellt. — Außerdem werden noch Serpentin-, Chlorit-, Granatglimmerschiefer, Augittuffe und Hornsteine (typisch sedimentäre Radiolarite nach der Analyse) beschrieben. Ein ölquarzitartiges Gestein wird als am Kontakt mit einem Eruptivgestein entstandener Ägirinaugitquarzit angesprochen. Von den Eruptivgesteinen sind Analysen beigegeben, die *Plagioklaseinsprenglinge* im Dacit hatten folgende Zus.:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	Summe
63,70	23,57	3,30	9,96	100,53.

(TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. 28. 205—73. Basel.)

ETZOLD.

Klut, *Beitrag zur Frage der Entstehung von Ammoniak in eisen- und manganhaltigen Tiefenwässern*. Vf. weist durch Verss. nach, daß die bisher in der Literatur angegebene Erklärung, wonach das V. von NH<sub>3</sub> in solchen Grundwässern auf chem.-physikalische Vorgänge zurückzuführen sei (vgl. PROSKAUER, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 9. 152; C. 90. II. 825), zu Recht besteht; daher ist dieses NH<sub>3</sub> in hygienischer Beziehung ohne Belang. (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. 12. 224—28. Berlin. Kgl. Prüfungsanst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit.)

PROSKAUER.

## Analytische Chemie.

Alexander Classen, *Einrichtung zur Ausführung elektroanalytischer Schnellmethoden*. (2. Mitteilung.) (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 14. 181; C. 1907. I. 585.) Die bereits früher beschriebene Einrichtung des Aachener Laboratoriums ist wesentlich erweitert und vervollkommenet worden. Die Einzelheiten des Aufbaues sind aus den der Abhandlung beigegebenen Photographien zu ersehen. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 601—2. 15/8. [28/6] Aachen.)

SACKUR.

Henry E. K. Ruppel, *Ein Nickeltiegel für die Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl*. Beschreibung eines aus einem Nickeltiegel mit Deckel und Wassermantel bestehenden App. zur Best. von C im Stahl, ähnlich der von SHIMER (Journ. Americ. Chem. Soc. 21. 7; C. 99. II. 458) angegebenen, aber einen Platintiegel enthaltenden Vorrichtung. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 184—87. März. Boston.)

HENLE.

Frank Gottsch, *Einfacher Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Portlandzement*. Der App. besteht aus einem Meßkolben von 150 ccm Inhalt, einem Thermometer und einer Pipette von 20 ccm. Der Meßkolben wird bis zur Marke mit Petroleum gefüllt; alsdann zieht man mittels der Pipette 20 ccm heraus und bringt unter kräftigem Schütteln so viel Zement in den Kolben, daß derselbe

wieder bis zur Marke gefüllt ist. Das Gewicht des hierzu verbrauchten Zements, dividiert durch 20, gibt die D. des Zements an. (Journ. of Ind. and Engin. Chem 1. 207. März. Brooklyn, New York.) HENLE.

**Georges de Voldere**, *Die wissenschaftlichen Grundlagen der systematischen Trennung der verbrennbaren Gase*. (Bull. Soc. Chim. Belgique 23. 323—46. Aug.-Sept. — C. 1907. I. 842; II. 839.) HENLE.

**Georges de Voldere und Guillaume de Smet**, *Die Analyse der brennbaren Gase*. Vf. erläutern nochmals ausführlich rechnerisch die Prinzipien ihrer schon früher (Revue générale de Chimie pure et appl. 9. 395; 10. 233; C. 1907. I. 842; II. 839) beschriebenen Methode, welche in vielen Fällen gestattet, die Zus. eines Gemisches von KW-stoffen, welches außerdem noch H, CO, CO<sub>2</sub> und O enthalten darf, dadurch zu ermitteln, daß man die Analyse durch Absorption u. die Analyse durch Verbrennung in geeigneter Weise kombiniert u. jedesmal das Volumen des für die Analyse verwandten Gases, das Volumen des für die Verbrennung erforderlichen O, die bei der Verbrennung auftretende Kontraktion und das Volumen des bei der Verbrennung gebildeten CO<sub>2</sub> bei jedesmal den gleichen Druck- u. Temperaturverhältnissen bestimmt. Weiter werden eine Reihe neuer Formeln abgeleitet, welche dazu dienen sollen, die Zus. von Gasgemischen zu berechnen, die außer den genannten Gasen auch noch O- und N-haltige Gase, wie CH<sub>2</sub>O, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, HCN, enthalten, nachdem diese Gemische in gleicher Weise behandelt worden sind, wie es früher für die KW-stoffe beschrieben wurde. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1909. 622—63. 15/7. [4/5.\*].) HENLE.

**F. Cornu**, *Die Anwendung der histologischen Methodik zur mikroskopischen Bestimmung von Kolloiden namentlich in der Bodenkunde*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß die histologischen Färbemethoden auch bei der Unters. der Kolloide anwendbar sind, indem sich die des Ackerbodens (Kieselsäuregel, Tonerdekieselsäuregel, Eisenhydroxydgel, Humussäuren) durchweg sehr stark und ohne weiteres anfärben. Durch Fuchsinfärbung einer Bodenprobe kann man sich sofort über die vorhandenen Kolloidmengen orientieren, da sich dieselben als stark basophile Körper schwarzrot färben. Für Dauerpräparate empfiehlt Vf. Glycerin als Einbettungsmittel. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 4. 304—5. Mai.) ETZOLD.

**H. Pellet**, *Bestimmung der mineralischen Bestandteile in den Pflanzen*. Die Best. der Phosphorsäure auf nassem Wege, wie es VUAF LART (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 448; C. 1909. I. 788) vorschreibt, ist nicht erforderlich, da man auch durch vorsichtige Veraschung der Pflanzen und nachfolgende Best. der Phosphorsäure in der Asche richtige Resultate erhält. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 1145—48. Juni.) HENLE.

**A. Schlicht**, *Zur Untersuchung von Melassefuttermischungen und die Anwendung des Eintauchrefraktometers dazu*. Nach eingehender Besprechung der Arbeit NEUBAUERS („Bestimmung des Melassegehaltes von Melassefuttermischungen“, Landw. Vers.-Stat. 60. 243 [1904]) und ihrer Ergebnisse, verbreitet sich Vf. über die Verwendbarkeit des Eintauchrefraktometers zur Gehaltsbest. der was. Auszüge aus Melassefuttermischungen. Näheres siehe Original! (Chem.-Ztg. 33. 925—26. 2/9. 935—36. 4/9. Breslau. Agrikulturchem. Vers.-Stat. der Landw. Kammer für Schlesien.) RÜHLE.

**Klut**, *Nachweis und Bestimmung von Mangan im Trinkwasser*. Zum qualitativen Nachweis von Mn-Verbb. im W. empfiehlt Vf. das Verf. von VOLHARD

(LIEBIGS Ann. 198. 362): Überführen mittels  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{PbO}_2$  in Übermangansäure; es lassen sich dadurch noch bis zu 0,05 mg Mn in 1 W. erkennen. Organische Substanzen, Ferroverbb.,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  etc. beeinflussen die Rk. nicht. Auch der Chlorgehalt stört nur dann, wenn das W. sehr viel Chloride aufweist; in solchen Fällen kann man jedoch durch längeres Kochen, vor Zusatz des  $\text{PbO}_2$ , die HCl als Cl völlig austreiben. — Zur quantitativen Best. ist bei geringen Mn-Mengen im W. — bis zu einigen mg Mn im l — das *colorimetrische Verf.* unter Zugrundelegung der Methoden von VOLHARD (l. c.) u. F. P. TREADWELL (Analyt. Chem. Bd. 2. 1907) zu empfehlen. Man oxydiert das Mn nach VOLHARD zu Übermangansäure, bringt die Lsg. auf ein bestimmtes Volumen und vergleicht die Färbungsintensität mit der einer anderen Lsg. von genau bekanntem Gehalt an  $\text{KMnO}_4$ . 100–500 ccm W. werden mit 5–10 ccm verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 + 3) eingeengt, der Rückstand wird zur Entfernung der organ. Stoffe sorgfältig gegläht, der Glührückstand, der das Mn als  $\text{MnSO}_4$  enthält, in ca. 50 ccm dest. W. gel. und die nicht filtrierte Lsg., wie oben angegeben, mit  $\text{PbO}_2$  u.  $\text{HNO}_3$  behandelt. Das  $\text{PbO}_2$  muß frei von Mn sein, zu empfehlen ist das von DENNSTEDT dargestellte Präparat. Die  $\text{HNO}_3$  muß chemisch rein sein, und das dest. W. darf keine organ. Stoffe u. Nitrite enthalten. Schnelles Arbeiten ist wegen der Zersetzlichkeit der  $\text{KMnO}_4$ -Lsgg. erforderlich. Die zum Vergleich verwendete  $\frac{1}{100}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg., von der jeder ccm 0,11 mg Mn entspricht, wird stets (auf 100 ccm Fl. mit 10 ccm ca. 25% ig.)  $\text{HNO}_3$  versetzt. — Bei größeren Manganmengen — etwa über 10 mg Mn im l — ist die maßanalytische Methode von G. V. KNOBRE (Ztschr. f. angew. Ch. 14. 1149; 16. 905; C. 1901. II. 1278; 1903. II. 1087): Überführen des Mn in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. mit Ammoniumpersulfat in  $\text{MnO}_2$  und Titrierung des Nd. mit abgemessenen Mengen einer gegen  $\text{KMnO}_4$  eingestellten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsg. zu empfehlen. Das mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingeengte W. (5–10 l) wird mit einigen Körnchen Kaliumdisulfat gegläht, mit h. W. aufgenommen, im Erlenmeyerkolben auf 200 ccm gebracht, mit 5 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 + 3) u. 10 ccm Ammoniumpersulfatlsg. (60 g chem. reines Salz pro l W.) 20 Min. gekocht. Das ausgeschiedene  $\text{MnO}_2$  wird nach dem Abkühlen der Fl. ohne vorherige Filtration mit einer abgemessenen Menge frisch eingestellter  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsg. versetzt und der Überschuß des letzteren mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. bestimmt (cf. BEYTHIEN, HEMPEL u. KRAFT, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 7. 215; C. 1904. I. 1023). (Mitt. K. Prüfngs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbes. 12. 182–94. Aug. Berlin. Kgl. Prüfngsanst. f. Wasservers. u. Abwässerbes.) PROSKAUER.

J. M. Camp, *Die Methoden der United States Steel Corporation für Probenahme und Analyse von Eisenerzen*. Zusammenstellung der bei der Unters. von Eisenerzen gebräuchlichen Systeme der Probeentnahme und der Methoden zur Best. von Fe, Si, P, Al, Mn, Ca, Mg, S, Glühverlust und Feuchtigkeit. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 107–15. Febr.) HENLE.

Oswald Claassen, *Zur Bestimmung von  $\text{NH}_3$  in  $\text{NH}_4\text{Cl}$* . Zwischen den  $\text{NH}_3$ -Entwickler und die VOLHARDSche Vorlage wird ein aufsteigender Kühler eingeführt, wodurch unter anderem eine Erwärmung der in der Vorlage enthaltenen Fl. u. eine Vermehrung ihres Volumens durch das Kondenswasser vermieden wird. (Chem.-Ztg. 33. 952. 9/9.) RÜHLE.

Robert B. Gibson und Clarence Estes, *Die indirekte colorimetrische Bestimmung von Phosphor mit Uranacetat und Kaliumferrocyanid*. Vff. beschreiben ein leicht anwendbares *colorimetrisches Verf.* zur Best. von P. Zur Ausführung desselben werden nachstehende Lsgg. benötigt. Von einer Uranacetatlsg., die 35,461 g auf 1 l aufgelöst enthält und derartig eingestellt ist, daß 1 ccm 0,005 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  entspricht,

werden 20 ccm auf 1000 ccm verd. 20,0 Natriumacetat, 100 ccm 30%ige Essigsäure werden auf 1000 ccm aufgefüllt. Zur Herst. der Alkalischnmelzen werden 25,0 oder weniger einer Mischung von 4 Tin. NaOH und 1 Teil KNO<sub>3</sub> benutzt, je nachdem die Substanz schwer verbrennt. Die Veraschung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. HNO<sub>3</sub> ist ebenfalls empfehlenswert, da dabei nicht soviel überschüssige Nitrate, welche die colorimetrische Best. beeinflussen, vorhanden sind. Die Alkalischnmelzen werden mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisiert u. einige Min. zur Entfernung der Nitrate gekocht. Die Alkalischnmelzen werden am besten auf 100 oder 250 ccm aufgefüllt. Zur Veraschung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> genügen 20 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, der nach dem Erkalten 5 ccm konz. HNO<sub>3</sub> oder einige Kristalle NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> zugesetzt werden, dann wird nochmals zum Sieden erhitzt.  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{35}$  des auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllten Reaktionsgemisches werden, je nach dem P-Gehalt, in einen Kolben gebracht, NH<sub>3</sub> (D. 0,90) im Überschuß zugegeben und bis zum Eintritt der s. Rk. gekocht und dabei die Fl. auf 10–15 ccm konzentriert. Dann werden 5 ccm Natriumacetatlg. und 50 ccm Uranacetatlg. zugegeben und in einem Meßkolben auf 100 ccm aufgefüllt, umgeschüttelt und über Nacht absetzen gelassen. 10 ccm der klaren, überstehenden Fl. werden in einen 100 ccm-Meßkolben gebracht, 1,5 ccm einer 10%ig. Kaliumferrocyanidlg. zugegeben und mit dest. W. auf 100 ccm aufgefüllt. Zum Vergleich dient eine Fällung mit einer Lsg. von bekanntem P-Gehalt. In einer Tabelle sind noch die Verss. zusammengestellt, welche sich auf die Einw. von Nitraten, Nitriten, Chloriden und Sulfaten auf die Farbenrk. erstrecken. Die Resultate sind zufriedenstellend. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. 6. 349–57. Aug. [17/5.] Missouri. Univ. Departm. of Physiology. physiolog.-chem. Lab.) BRAHM.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Quantitative Bestimmung der Alkaliphosphate durch direkte Acidimetrie*. Man fügt zu der zu analysierenden Phosphatlg. 2 Tropfen einer 0,2%ig. Helianthinlg. und 5 Tropfen einer 1%ig. Phenolphthaleinlg. und so viel verdünnte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bis Farbumschlag des Helianthins nach Rot erfolgt; sodann läßt man vorsichtig eine Alkalilsg. zutropfen, bis das Helianthin wieder Neutralität anzeigt, und titriert nun mit  $\frac{1}{10}$ -n. Alkalilauge bis zum Farbumschlag des Phenolphthaleins. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge entspricht 0,0071 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 1162–63. Juni.) HENLE.

C. C. Hedges, *Rasche Methode zur Bestimmung von arseniger Säure in Pariser Grün und anderen Insektenpulvern*. Man löst 2 g des zu analysierenden Musters unter Erwärmen in 25 ccm H<sub>2</sub>O und 25 ccm konz. HCl, füllt auf 250 ccm auf, bringt 25 ccm der Lsg. in eine Schale, verd. mit ca. 300 ccm H<sub>2</sub>O, behandelt mit überschüssigem festen NaHCO<sub>3</sub> u. titriert mit Jodlg. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 208–9. März. CORNELL University.) HENLE.

I. M. Bregowsky und L. W. Spring, *Bestimmung von Eisen in Messing und Bronze*. Man behandelt 1 g der zu analysierenden Substanz mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,42), filtriert die gebildete Metazinnsäure ab, glüht in einem Porzellantiegel und wägt das so erhaltene SnO<sub>2</sub>. Da dasselbe häufig beträchtliche Mengen Fe enthält, so fügt man 1 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 0,25 g Schwefelblumen hinzu, schmilzt das Gemisch bis der überschüssige S verbrannt ist, nimmt mit W. auf, fügt etwas NH<sub>4</sub>Cl hinzu, filtriert das ausgeschiedene FeS ab, u. bestimmt das Fe in bekannter Weise titrimetrisch oder gravimetrisch. Der der gefundenen Menge Fe entsprechende Betrag Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist natürlich von dem vorher gefundenen Gewicht des SnO<sub>2</sub> abzuziehen. — Aus dem Filtrat von der Metazinnsäure entfernt man Cu und Pb, erhitzt das Filtrat zum Sieden, oxydiert mit einigen Tropfen HNO<sub>3</sub>, gibt überschüssiges NH<sub>3</sub> hinzu, erwärmt etwa 1 Stde. lang zu gelindem Sieden, filtriert das ausgeschiedene

Fe(OH)<sub>3</sub> ab und verfährt in bekannter Weise weiter. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 187—88. März. Chicago) HENLE.

**A. Fischer, Eine neue Methode zur Analyse von Bronzen durch Elektrolyse.** Die neue Methode besteht darin, die Bronze ohne Abscheidung von Zinnsäure zu lösen und Kupfer und Zinn aus der gemeinsamen Lsg. elektrolytisch nacheinander zu fällen. Als Lösungsmittel dient ein Gemisch von Salpetersäure und Weinsäure; die Fällung des Kupfers aus dieser Lsg. gelingt bei einem Kathodenpotential von 0,45—0,55 Volt gegen die Mercurosfatelektrode, während Zinn erst bei einem Potential von 0,7—0,8 Volt gefällt wird. Zur Erhöhung der Lösungsgeschwindigkeit empfiehlt sich ein Zusatz von Monocholessigsäure. Enthält die Bronze außer Kupfer und Zinn noch Blei, Eisen oder Zink, so müssen diese Metalle nach der elektrolytischen Abscheidung des Cu in alkal. Lsg. als Sulfide gefällt u. abfiltriert werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 591—94. 15/8. [24/5.\*] Aachen. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellschaft.) SACKUR.

**E. Greiner, Zur praktischen Ausführung der rationellen Analyse der Tone.** Das schlechte Filtrieren von Tonsuspensionen ist vermutlich auf die in Tonen und Kaolinen vorhandenen organischen Substanzen zurückzuführen, welche durch Erhitzen zerstört werden. Der Vf. beschreibt an der Hand eines Salzsäureaufschlusses, wie mittels einer einfachen Vorrichtung das Filtrat in kurzer Zeit u. klar erhalten wird. Die feingepulverte Substanz wird in möglichst dünner Schicht 2 Stdn. auf 120° erhitzt, eine Probe davon im Reagenrohr mit einigen cem W. eine Minute lang gekocht, mit einigen cem HCl versetzt u. an dem durch die CO<sub>2</sub>-Bläschen verursachten Geräusch geschätzt, ob so viel kohlen-saure Salze vorhanden sind, daß eine direkte CO<sub>2</sub>-Best. geboten ist. Bei Tonuntersuchungen kann die unterste Grenze zu 5% an Carbonaten angenommen werden. Zur Best. des CO<sub>2</sub> bedient man sich des App. von FRESSENIUS-GLASSEN (vgl. M. DITTRICH, Anleitung zur Gesteinsanalyse).

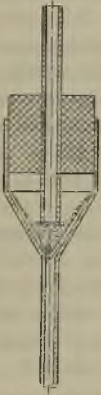


Fig. 44.

Zur Trennung der salzsauren Lsg. vom Ungelösten stellt man sich den *Filtrierapparat* (Fig. 44) her: Man legt in einen etwa 6 cm weiten Trichter mit 6 cm hohem, zylindrischem Ansatz einen Filterkonus, hierauf ein doppeltes 9 cm-Filter, so daß je 3 Blätter zusammenliegen, und übergießt das Filter mit Papierschlamm (man gibt zerkleinertes Filtrierpapier in ein trockenes Becherglas, übergießt mit reiner konz. HCl, rührt nach einigen Minuten tüchtig um, gießt, wenn alles zu Brei geworden ist, die zehnfache Menge W. zu, wirbelt einige Male auf, gießt den Inhalt vorsichtig auf das vorher angefeuchtete u. festangelegte Filter, wobei die Fl. nicht über den Filterrand zu stehen kommt, saugt ab, gibt vor dem Verschwinden der abzusaugenden Fl. neuen Papierschlamm zu und wiederholt die Operation, bis das Filter wie in Fig. 44 mit Papiermasse gefüllt ist). Man saugt dann so lange ab, bis Luft durch das Filter gezogen wird (Geräusch), stellt die Pumpe rasch ab, drückt ein Porzellanfilterplättchen leicht auf die Papiermasse, verschließt den Trichter mit einem Gummistopfen, schiebt eine 15 cm lange, dicht verschlossene Glasröhre so weit in den Trichterraum, daß sie das Porzellanfilterplättchen berührt, befestigt den Filtrierapp. an einem Stativ über einem 250 cem-Meßkolben, 40—50 cm höher den von dem Absorptionsapp. und vom Kühler getrennten Zersetzungskolben nach FRESSENIUS-GLASSEN, zieht den Tropftrichter desselben so weit empor, daß das Rohr nur wenig in den Kolben hineinragt, schiebt durch die zweite Bohrung des Kolbenstopfens eine einmal rechtwinklig gebogene Glasröhre bis auf 1/2 cm ober-



halb des Bodensatzes (Biegung höchstens 2 cm oberhalb des Stopfens) u. verbindet den wagerechten Teil der Röhre mit dem Filtrierapp. Preßt man nun Atemluft durch den leeren Tropftrichter in den Kolben, so steigt die Fl. in den Filtrierapp. und wird durch dessen tiefere Lage fortwährend abgesogen; die im Trichter eingeschlossene Luft verhindert ein Überlaufen über den Filterrand, das Filtrieren regelt sich von selbst. Nähert sich das Flüssigkeitsniveau im Kolben dem Rohrende, so drückt man die Glasröhre vorsichtig bis auf den Boden des Kolbens nieder, läßt, wenn das Absaugen aufgehört hat, 100 ccm Waschwasser durch den Tropftrichter in den Kolbenraum eintropfen, wirbelt den Inhalt auf u. befördert ihn aufs Filter (automatisches Auswaschen). Ist das Waschwasser verbraucht, so trennt man den Gummischlauch von der Saugröhre, verbindet ihn mit einem kleinen Trichter, zieht die Glasröhre im Filtrierapp. ein wenig in die Höhe, gibt einige ccm Waschwasser in den Kolben und gießt den Inhalt unter Schwenken in den kleinen Trichter. Man wartet, bis alles filtriert ist, wiederholt die Operation, bis das Filtrat dem Meßkolbenhals nähert, u. prüft 5 Tropfen auf HCl. Gibt es keinen oder nur einen geringen Nd. von AgCl, so wäscht man weiter, bis das Filtrat die Marke fast erreicht. Ist der Nd. stärker, so entfernt man den Gummistopfen vom Filtrierapp. und läßt die Waschl. tropfenweise rings auf den Filterrand fallen. Die salzsaure Lsg. wird hierdurch bis auf Spuren ausgewaschen. Das Filtrieren von Roh-tonen, Massen u. Glasuren nimmt 15–20 Minuten in Anspruch, längere Zeit bei wss. Auszügen von Tonen.

Beim Schwefelsäureaufschluß zur Best. der Tonsubstanz zieht es der Vf. gegenüber BOLLENBACH (Sprechsaal 41. Nr. 25 u. 26; Chem. Ind. 31. 445; C. 1908. II. 638) vor, die schwefelsaure Lsg. erst quantitativ mittels des Filtrierapp. vom Ungelösten zu trennen. Bei einer event. vorzunehmenden maßanalytischen Best. des Fe befindet sich dieses bereits in schwefelsaurer Lsg. Das Filtrat füllt man auf 250 (event. 500) ccm auf, pipettiert 100 (200) ccm in ein Becherglas, oxydiert mit 1–2 ccm 3%ig.  $H_2O_2$ , fällt Al und Fe (und geringe Mengen Kalk) mit  $NH_3$ , bringt aufs Filter, wäscht einige Male mit h. W. tüchtig aus, löst sofort wieder in verd. h. HCl, übergießt das Filter dreimal mit h. W., stellt es gut bedeckt beiseite, scheidet aus der Lsg. in einer Platinschale oder, wenn sie viel Fe enthält, in einer guten Porzellanschale die Kieselsäure ab, wie BOLLENBACH angegeben, läßt das Filtrat in ein nicht zu kleines Becherglas laufen, in welchem man vorher das Filter von der ersten Ammoniakfällung durch einige ccm konz. HCl zu Brei verwandelt hat, oxydiert wieder und fällt mit  $NH_3$ .

Der Vf. beschreibt dann eine Apparatur, wie man die Methode zur Best. der Alkalien nach LAWRENCE SMITH (Aufschluß mit  $CaCO_3$  und  $NH_4Cl$ ) in einem Laboratorium ohne Brenngas, aber mit elektrischer Lichtanlage durchführen kann, nämlich um den Inhalt des Tiegels auf die erforderliche Temp. zu bringen. Die Best. nach BERZELIUS hat vor der nach SMITH den Vorteil, daß sie einen wenn auch begrenzten Einblick in die mineralische Zus. der Tone zu tun gestattet, dadurch, daß eine Anzahl accessorischer Mineralien nicht aufgeschlossen wird und event. mkr. bestimmt werden kann. Der in HF und  $H_2SO_4$  unl. Anteil sollte stets zur Wägung gebracht und den Flußmitteln zugerechnet werden, nicht, wie üblich, dem Quarz. Ein weiterer Vorteil des Aufschlusses nach BERZELIUS ist der, daß durch die Best. der Tonerde, des Fe(Ti), des Kalks u. der Magnesia die durch den Schwefelsäureaufschluß gefundene Tonsubstanz u. die aus den Alkalien berechnete Feldspatmenge kontrolliert wird. Man arbeitet am besten so, daß nach dem Aufschluß mit HF u.  $H_2SO_4$  (angewandte Substanzmenge 2–3 g) auf dem Wasserbad eingedampft, die Platinschale im Luftbad gerade so hoch erhitzt wird, daß die  $H_2SO_4$  langsam abraucht. Nach dem Erkalten gibt man 100–120 ccm h. W. und 20 ccm verd.  $H_2SO_4$  hinzu, erwärmt, bis man annehmen kann, daß nichts mehr in

Lsg. geht, filtriert von den event. vorhandenen, nicht aufgeschlossenen Accessorien in einen 200 ccm-Kolben, wäscht gut aus, verbrennt das Filter naß, wägt, füllt das Filtrat bis zur Marke, pipettiert 50 ccm in ein kleines Becherglas, gibt dessen Inhalt portionsweise in einen auf dem sd. Wasserbad befindlichen, geräumigen (25 ccm) Platintiegel, dampft möglichst stark ein, erhitzt den Tiegel erst gelinde, dann stärker, um die  $H_2SO_4$  abzurauchen, und schließlich zur Zerstörung von  $AlF_3$  im Trockenturm (HINRICHSSEN, Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 136; C. 1907. II. 1357). Nach dem Erkalten digeriert man einige Zeit mit verd. HCl, spült alles in ein Becherglas (von 400 ccm), ohne zu filtrieren, oxydiert mit einigen ccm 3<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig.  $H_2O_2$ , fällt zweimal mit Ammoniumcarbonat, wäscht sorgfältig aus, verbrennt naß im Tiegel, befeuchtet mit einigen Tropfen verd.  $H_2SO_4$ , erhitzt allmählich im schrägliegenden Tiegel, bis die Schwefelsäure abgeraucht ist, und schließlich vor dem Gebläse. Im Filtrat von der Ammoniakfällung scheidet man Kalk und Magnesia in bekannter Weise ab. — Weitere 50 ccm vom ersten (200 ccm) Filtrat dienen zur maßanalytischen Best. des Fe, der Rest (100 ccm) zur Best. der Alkalien nach BUNSEN durch Überführung der Sulfate in die Chloride mit  $BaCl_2$  etc. (Sprechsaal 42. 399—400. 8/7. 413—14. 15/7. Chem. Lab. d. Porzellanfabrik Hermsdorf, Sachsen-Altenburg.) BLOCH.

Rodney Mott West, *Die Bestimmung von Benzoesäure in Tomatensauce und anderen Nahrungsmitteln.* Man bringt 10 g der zu analysierenden Substanz in das innere Gefäß eines aus zwei ineinandergesteckten, durch ein Glasrohr miteinander kommunizierenden Glasgefäßen zusammengesetzten Destillierkolbens, fügt 1,5—2 g Paraffin und 10 ccm konz.  $H_2SO_4$  hinzu, überläßt das Gemisch 10 Min. lang sich selbst, bringt in das äußere Gefäß des Destillierkolbens 150 ccm W. und erhitzt am absteigenden Kühler, bis 100 ccm Destillat übergegangen sind. Man schüttelt das Destillat dreimal mit Ä. aus, wäscht den äth. Auszug zwecks Entfernung beigemischter wasserlöslicher, flüchtiger SS. einige Male mit W., destilliert den Ä. ab und bestimmt die übrigbleibende Benzoesäure gewichtsanalytisch oder titrimetrisch. Hat man es mit alkoholhaltigen Substanzen zu tun, so wird ein angemessenes Volumen der zu untersuchenden Fl. mit NaOH alkal. gemacht, der A. auf dem Wasserbad entfernt, der Rückstand auf das ursprüngliche Volumen mit W. aufgefüllt, und eine Probe von 10 ccm in der angegebenen Weise weiter behandelt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. I. 190—94. März.) HENLE.

Ehrlich, *Methoden zur Bestimmung des Caramelgehaltes des Zuckers.* Eine chemisch genau zu definierende Caramelsubstanz, welche Saccharan genannt werden soll, wird erhalten, wenn man Rohrzucker im Vakuum auf ca. 200° erhitzt; es resultiert eine schwarzbraune, beim Erkalten erhärtende M., die nach dem Auskochen mit  $CH_3OH$ , Lösen in W. u. Eindampfen dieser Lsg. im Vakuum glänzende, schwarzbraune Krusten liefert, deren Zus. der Formel  $C_{12}H_{18}O_9$  entspricht; die Verb. entsteht also aus Rohrzucker durch Austritt von 2 Mol.  $H_2O$ . Saccharan ist ll. in W., mit dunkelbrauner Farbe, ist durch Hefe nicht vergärbar, geschmacklos und optisch-aktiv. Durch Behandlung mit SS. bei mäßig erhöhter Temp. erhält man ein stark reduzierendes Gemisch von Dextrose mit etwas Fructose, welches durch Hefe wieder vergoren wird. — Eine 0,1<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. Lsg. von Saccharan kann zweckmäßig an Stelle der STAMMERSchen Farbplatten zur Unters. von Zuckerprodd. auf ihre Farbtiefe dienen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 746—53. Aug.) HENLE.

A. Steinschneider, *Zur Harzbestimmung in Sulfitzellstoffen.* (Vgl. OPFERMANN, Ztschr. f. angew. Ch. 22. 436; C. 1909. I. 1199.) Der Äther- und Alkoholextrakt eines harzreichen Abfallstoffs waren in h.  $CH_3OH$ , A. und Eg. völlig l., doch

schieden sich beim Erkalten krystallinische Ndd. ab. Äther- und Alkoholextrakt sind identisch. Bei der Harzbest. ist die zwar langwierige Extraktion mit A. richtiger, wenn es sich um absolute Werte für den Harzgehalt eines Zellstoffs handelt, während zur Erzielung von Vergleichswerten die Ätherextraktion ihrer Bequemlichkeit halber vorzuziehen ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1410—11. 9/7.)

HÖHN.

H. Lührig, *Über Honigbeurteilung* (vgl. S. 151). Bei der Verfütterung eines Kunsthonigs, der die *Fiehesche Rk.* zeigte, wurde Honig erhalten, der wiederum diese Rk. gab, ebenso erzeugte dieser Honig wie der Kunsthonig selbst nach entsprechender Vorbereitung eine deutliche Trübung mit HCl und A. (vgl. FIEHE, S. 868). Über einen Zusatz von Dextrinen technischer Herkunft besagt also die letztere Rk. ebensowenig etwas wie die Resorcinsalzsäure über einen Zusatz von Invertzucker zum Honig. (Pharm. Zentralhalle 50. 605—6. 22/7. [Juli.] Breslau. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.)

HEIDUSCHKA.

J. Vanderleck, *Milchanalysen*. Bei bakteriologischen Milchunterss. verdienen die Platten aus Agar, welche mit Glycerinfilterpapier behufs Unschädlichmachung des Kondenswassers hergestellt werden, den Vorzug vor allen anderen Agarplatten. — Zur Anstellung der *Gärprobe* wird Milch in Reagensgläser gebracht u. 24 Stdn. bei 38° gehalten. Sehr gute Milch, ohne Bakt. coli und Fäulnisbakterien, nur gute, kräftige Milchsäurebakterien enthaltend, liefert ein zusammenhängendes Gerinnsel ohne Ausscheidung von Molke; das der Milch vorher zugesetzte Neutralrot (zu 10 ccm Milch 0,3 ccm einer 5%ig. Lsg.) bleibt unverändert. Milch, worin Colibakterien in bedeutender Zahl vorkommen, liefert ein Gerinnsel mit Gasblasen, das Neutralrot nimmt Fluorescenz an. Sind weniger Colikeime vorhanden, so erscheint das Gerinnsel zusammengezogen, enthält viel Gas und das Neutralrot ist kanariengelb. Fäulnisbakterien enthaltende Milch wird peptonisiert, die Molke erscheint gelb gefärbt. — Zum *Nachweis von Colikeimen in der Milch* bedient sich Vf. eines Agar-, bzw. Gelatinenährbodens, der auf 1 l W. 2% Wittepepton, 0,5% Natriumtaurocholat, 0,1% Äsculin, 0,1% Eisencitrat und 10% Gelatine oder 1,5% Agar enthält. Die Colikolonien heben sich durch ihre schwarze Färbung hervor. Das Äsculin kann auch bei flüssigen Nährböden [in 1 l 2 g LIEBIGS Fleischextrakt, 10 g Wittepepton, 0,5 g Äsculin, 0,5 g Ferricitrat mit oder ohne Natriumtaurocholat (5 g)] behufs Anreicherung der Colikeime benutzt werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 23. 766—75. 7/7. Kanada. MACDONALD College.) PROSK.

Wilhelm Morres, *Nachweis gekochter Milch mit dem Mikroskop*. Die Grundlage für den Nachweis bildet die Tatsache, daß geschmolzene Fette beim Abkühlen unter B. aus feinen Nadeln bestehender Krystallgebilde erstarren. Bei gekochter Milch sind u. Mk. unnatürlich große Fettgebilde wahrzunehmen, die an sich schon, ganz besonders aber wenn sie radiärstrahlige Struktur zeigen, als Beweis für eine vorangegangene Erhitzung bis zum Kp. anzusehen sind. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 416—17. Sept. Friedland in Böhmen. Molkereischule.) RÜHLE.

C. B. Cochran, *Bestimmung von Fett in gesüßter kondensierter Milch*. Man löst 25 g in W., füllt auf 100 ccm auf und bringt 6 ccm in ein Milchprobeglas, welches so graduiert ist, daß es für 5 ccm Milch den Prozentgehalt an Fett angibt. Man fügt 4 ccm Ä. u. 4 ccm 80%ig. oder stärkere Essigsäure hinzu, welche letztere die geronnene Milch auflöst, ohne den Zucker anzugreifen. Man stellt das Ganze in w. W., bis der Ä. verjagt ist, fügt h. W. hinzu, bis das oben schwimmende

Fett in das gradierte Rohr gestiegen ist, liest den Fettgehalt ab und multipliziert die so erhaltene Zahl mit vier. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 208. März.)

HENLE.

v. Sobbe, *Verwerfung einer von mir in Anwendung angetroffenen Käsefettbestimmungsmeihode*. Es ist unstatthaft, wenn die Ermittlung des Fettgehaltes derart erfolgt, daß 3 g Käse in einem schmalen Stöpselglase mit Glasperlen u. 30 ccm Ä. 200—300-mal kräftig geschüttelt, 15 ccm der Ätherfettlsg. abpipettiert, in gewogener Schale verdunstet werden und der Rückstand nach  $\frac{1}{2}$  Stde. Trocknen gewogen wird. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 417—18. September.) RÜHLE.

J. W. Mitchell und W. O. Walker, *Bestimmung von Feuchtigkeit in Molkeeriprodukten*. Hierzu dient ein aus Kupferkolben, Zinn Messingkühler u. Glasvorlage bestehender Destillationsapp., in welchem 10 g Butter oder 5 g Käse, mit 10 ccm Amylacetat vermischt, erhitzt werden, bis W. und Amylacetat übergangen sind, worauf die Wassermenge in der Vorlage abgelesen wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 205—6. März. Kingston, Ontario.)

HENLE.

Chas. H. Herty, F. B. Stem und M. Orr, *Rasche Bestimmung von Öl in Baumwollsamensprodukten*. Man extrahiert 40 g der zu untersuchenden Substanz 20 Min. lang bei 60° mit 100 ccm  $\text{CCl}_4$ , läßt erkalten, filtriert und bestimmt die D. des Filtrats. Man subtrahiert diese Zahl von der Zahl, welche die D. des  $\text{CCl}_4$  bei gleicher Temp. angibt, und dividiert die Differenz durch 0,00286; die so erhaltene Zahl zeigt an, wieviel % Öl in dem untersuchten Muster enthalten war. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 76—81. Febr. Chapel Hill, North Carolina.)

HENLE.

A. Ostrogovich und S. Petrisor, *Neues praktisches und schnelles Verfahren zum Nachweise von Talg in Bienenwachs*. Das einzige sichere Mittel zum Nachweise von Talg in Bienenwachs beruht auf dem Nachweise von Glycerin, das im reinen Wachs völlig fehlt. Die bisher hierfür gebräuchlichen quantitativen und qualitativen Verff. sind zu langwierig, um bei der Unters. zahlreicher Proben Verwendung finden zu können, während das Verf. der Vff. in einigen Min. ausführbar ist. Es werden 6—7 g  $\text{ZnCl}_2$  in einem Porzellantiegel von etwa 30 ccm Inhalt vorsichtig geschmolzen und, wenn dies erreicht ist, sofort 1 g Wachs hinzugefügt, der Tiegel mit dem Deckel bedeckt, nach 35—40 Sek. die Flamme entfernt und der Deckel abgenommen. Dieser war vorher an der Innenseite mit 2—3 Tropfen des Reagens von BARBET und JANDRIER (Bericht über den 2. Intern. Kongreß für angewandte Chemie 1. 264, Paris 1896, und ISTRATI, Bulet. Societ. de Stiințe din Bucuresci 7. 163; C. 98. II. 333) auf Acrolein (0,3 g Phloroglucin in 100 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) befeuchtet worden. Dieses gibt mit Acrolein eine rotviolette Färbung, die nach Zusatz einiger Tropfen A. erst in voller Stärke auftritt. Das  $\text{ZnCl}_2$  verseift zunächst den Talg und bildet dann aus dem Glycerin Acrolein, das je nach seiner Menge mit dem am Deckel befindlichen Reagens die genannte Färbung mehr oder minder stark gibt. Bei ganz geringen Mengen Acrolein tritt nur eine gelbe Färbung ein. Reines Wachs gibt nur eine schwach braune Färbung ohne den geringsten rötlichen Ton. (Bulet. Societ. de Stiințe din Bucuresci 18. 127—30. März-August. [Juni.] Bukarest.)

RÜHLE.

A. H. Mitchell Muter und Charles A. Hackman, *Einige analytische Angaben über reine und verfälschte Muskatblüte*. Das Vorhandensein von Bombaymuskatblüte in gepulverte Muskatblüte läßt sich folgendermaßen feststellen: 1. U. Mk. — 2. Wird Filtrierpapier, das mit dem alkoh. Auszug der Probe befeuchtet ist, mit einem Tropfen Alkali versetzt, so färbt sich reine Muskatblüte

hellgelb, Bombaymuskatblüte tief orangerot. — 3. Wiederholtes Ausziehen der Probe mit kleinen Mengen 98%ig. A. Gibt man zu den in Reagensgläsern gesammelten Auszügen Bleiacetatlg., so tritt bei echter Muskatblüte schon nach dem 3. Glase weder Nd., noch Färbung auf, bei Bombaymuskatblüte entsteht sogar noch nach dem 25. Gläschen ein gefärbter Nd. — 4. Ausziehen der Probe zuerst mit PAe. und dann mit Ä. und Best. des Gewichts dieses 2. Extraktes. Der höchste Extraktgehalt wurde bei echter Muskatblüte nicht über 4,8% gefunden, während Bombaymuskatblüte niemals weniger als 30% enthält. (Pharmaceutical Journ. [4] 29. 132. 31/7.)

HEIDUSCHKA.

K. Braungard, *Über eine Schnellmethode zur Eiweißbestimmung im Harn.* Das Verf. kann als eine Verbesserung des ESBACHschen angesehen werden. Die Fällung, zu der gleichfalls Pikrin-Citronensäure verwendet wird, wird in einem sich verjüngenden Röhrchen vorgenommen, das an dem verjüngten Teile eine Skala trägt, die  $\frac{1}{10}$  g abzulesen gestattet. Nach dem Füllen, das wie bei ESBACH geschieht, wird  $1\frac{1}{2}$ –2 Min. zentrifugiert. Das Verf. gibt schnell genaue Werte, die von den nach dem gewichtsanalytischen Verf. erhaltenen Werten höchstens bis 0,3% abweichen. (Chem.-Ztg. 33. 942. 7/9.)

RÜHLE.

Rud. Siller, *Zur Chemie des Hopfens.* Die Arbeit soll einen Beitrag zur chemischen Analyse des Hopfens, insbesondere zur Best. der Bitterstoffe des Hopfens liefern und enthält noch Mitteilungen über Verss. zur Feststellung der chemischen Natur der  $\alpha$ -Bittersäure und des  $\gamma$ -Harzes.

Bereits HAYDUCK (Wehschr. f. Brauerei 5. 937) hat im Hopfen zwei bittere Weichharze ( $\alpha$  und  $\beta$ ), die in PAe. l. sind, und ein darin unl., geschmackloses Hartharz ( $\gamma$ ) festgestellt; LINTNER und BARTH (Ztschr. f. ges. Brauwesen 21. 407; C. 98. II. 684) haben ein Verf. zur Titration der Bitterstoffe angegeben, und REMY (Wehschr. f. Brauerei 19. 614; C. 1902. II. 1279) hat eine angenäherte Trennung der beiden Bestandteile des Hopfenbitters auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Pb-Salze der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hopfenbittersäure in A. durchgeführt. Da bei REMYS Verf. der Verlust an  $\alpha$ -Bittersäure fast 10% beträgt, hat Vf. ein gewichtsanalytisches Verf. ausgearbeitet, bei dem dieser Verlust nur 3% beträgt. — I. Verss. mit  $\alpha$ -Hopfenbittersäure (Humulon). Zur Darst. der S. wurde Lupulin verwendet, von dem etwa 1 kg wiederholt mit 2–3 l Ä. ausgezogen wurde. Der nach dem Verdunsten des Ä. verbleibende Rückstand bestand hauptsächlich aus dem  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Harz und wurde in k. Methylalkohol gel., wobei sich ein weißes Harz (LERMERS „Myricin“) ausschied. Die Lsg. wurde dann mit h. gesättigter, methylalkoholischer Bleiacetatlg. gefällt unter Vermeidung eines Überschusses, in dem der Nd. unter Gelbfärbung ll. ist, abfiltriert und der Nd. durch Digestion mit Methylalkohol u. darauf mit Ä. gereinigt. Das so erhaltene Bleisalz der  $\alpha$ -Hopfenbittersäure ist durch rasche Krystallisation aus Eg. und A. zu reinigen, stellt schwefelgelbe Kryställchen dar u. enthält im Mittel 36,65% Pb. Vf. nimmt dafür die Formel  $C_{20}H_{30}O_5Pb$  an. Aus dem gereinigten Bleisalz wird durch Zerlegung mit verd.  $H_2SO_4$  (1 : 3) u. Ä. die reine kryst.  $\alpha$ -Säure erhalten; gelbe, feste Kryställchen, F. 56–57° (unkorr.). Die quantitative Fällung der  $\alpha$ -Säure aus methylalkoholischer Lsg. mittels 1%ig. methylalkoholischem Bleiacetat bei 50–60° gelingt bis auf etwa 3% der S.; da im Hopfen meist nicht einmal 8%  $\alpha$ -Säure enthalten sind, dürfte somit bei der quantitativen Best. der  $\alpha$ -Säure im Hopfen meist mit einer Differenz von rund –0,2% zu rechnen sein, ein Betrag, der ohne Belang ist. — II. Quantitative Best. der Bitterstoffe und Harze im Hopfen. Sie besteht in einer Ätherextraktion des zerkleinerten Hopfens und Best. der Summe des  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Harzes und Best. der  $\alpha$ -Säure (s. o.) und einer Extraktion mit

niedrigsd. PAe. (30–40°) und Best. der Weichharze  $\alpha$  u.  $\beta$ , der eigentliche Bitterstoffe. Es werden je 10 g Hopfen mit Ä., bezw. PAe. im SOXHLET'schen App. erschöpft (8–10 Stdn.), der Extrakt bei 40° im Vakuum vom Ä., bezw. PAe. befreit, der Rückstand in Methylalkohol gel. und nach Abscheidung des weißen Wachses mit Methylalkohol auf 100 ccm aufgefüllt. Zur Best. der  $\alpha$ -Säure dienen 10 ccm der methylalkoholischen Lsg. des Ätherextrakts (= 1 g Hopfen), zur Fällung genügen meistens 10–15 ccm der 1%ig. Bleiacetatlg. Zur Best. der Gesamtharzmenge ( $\alpha + \beta + \gamma$ ) werden 10 ccm derselben methylalkoholischen Lsg. im gewogenen Kölbchen eingedunstet und bei 80° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Zur Best. der Weichharzmenge ( $\alpha + \beta$ ) werden 10 ccm der methylalkoholischen Lsg. des Petrolätherextrakts in gleicher Weise behandelt. Die Mengen des  $\beta$ - und des  $\gamma$ -Harzes sind nun zu berechnen. Nach diesem Verf. wurden gefunden in:

	$\alpha$ -Säure	$\beta$ -Säure	$\gamma$ -Harz
Spalter Hopfen . . . . .	5,65%	9,14%	2,95%
Saazer Hopfen . . . . .	5,86 „	9,89 „	2,10 „
Auschaer Grünhopfen . . . . .	1,61 „	8,25 „	4,07 „
Auschaer Rothhopfen . . . . .	4,31 „	11,76 „	2,42 „
Elsässer Hopfen . . . . .	6,39 „	8,16 „	2,18 „

III. Best. der Hopfenharze im Lupulin. Das Verf. unter II. ist nicht direkt auf Lupulin zu übertragen, da dieses von PAe. nur unvollkommen ausgezogen wird. Die Best. der Gesamtharzmenge und der  $\alpha$ -Säure geschieht zunächst wie unter II. angegeben; zur Best. der Weichharzmenge und des  $\gamma$ -Harzes werden 10 g Lupulin mit Ä. erschöpft wie unter II. angegeben und der gewonnene, von Ä. befreite Extrakt 8–10 Stdn. mit niedrigsd. PAe. (30–40°) am Rückflußkühler erhitzt; das im Kolben verbleibende  $\gamma$ -Harz wird mit PAe. ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Der Petrolätherextrakt wird bei 30–40° im Vakuum vom PAe. befreit und weiter wie unter II. angegeben behandelt.

IV. Über den Verharzungsvorgang. Die Verss., die durch graphische Darstellungen übersichtlich zusammengestellt sind, zeigen, daß reine  $\alpha$  Säure gegen chemische Einww. viel widerstandsfähiger ist als bisher angenommen wurde; bei gewöhnlicher Temp. und Luftzutritt ändert sie sich fast gar nicht, so daß von einer Autoxydation nicht wohl gesprochen werden kann; dagegen findet eine solche bei unreiner S., allerdings langsam, statt. Dagegen verharzt reine  $\alpha$ -Säure unter O-Aufnahme rasch durch längeres Erhitzen auf höhere Temp. (bis auf 100°). Gleichzeitig tritt eine Farbenänderung ein; nach 1-stdg. Erhitzen ist das aus der S. entstandene Harz noch hellgelb gefärbt; mit fortschreitendem Erhitzen färbt es sich dunkler, bis es schließlich eine schwarzbraune bis schwarze M. darstellt, die sich je nach der Konzentration mit hell- bis schwarzbrauner Farbe in A. löst. — V. Darst. des  $\gamma$ -Harzes. Verwendet wurde Lupulin; die Darst. geschah entweder durch Erschöpfen des mit Quarzsand zerriebenen Lupulins mit PAe. und nachheriges Extrahieren des dabei nicht gel.  $\gamma$ -Harzes mittels Ä. oder durch direkte Extraktion des Lupulins mit Ä. u. Abscheidung des  $\gamma$ -Harzes mittels PAe. Durch die Verss., wegen deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, wurde gefunden, daß sich der in PAe. unl., bisher als  $\gamma$ -Harz bezeichnete Körper durch Ä. in zwei neue Harze zerlegen läßt: in ein  $\gamma_1$ -Harz von citronengelber Farbe, das in Ä. mit gelber Farbe klar l. ist, in alkoh. Lsg. stark bitter schmeckt und einen C-Gehalt von rund 63% besitzt, und in ein  $\gamma_2$  Harz von schmutziggelber Farbe, das in Ä. unl. oder fast unl. ist, in alkoh. Lsg. nicht bitter schmeckt und einen C-Gehalt von rund 61% besitzt. — VI. Chemische Verss. mit der  $\alpha$ -Säure. Beim Kochen von reiner  $\alpha$ -Säure mit W. entwickelte sich ein starker Hopfen-

geruch, desgleichen beim Destillieren im Wasserdampfstrom; das Destillat war trübe und reagierte neutral. Beim Destillieren mit verd. NaOH im Wasserdampfstrom entwickelte sich ein geranienartiger Geruch, das Destillat war schwach grünlich gefärbt und reagierte neutral gegen Lackmus. Beim Destillieren mit verd.  $H_2SO_4$  im Wasserdampfstrom gingen ölartige Tröpfchen über, die zum Teil kristallisierten; wahrscheinlich liegt hier die Humulinsäure SCHNELLS vor. Das Destillat reagierte sauer und besaß Hopfengeruch. Die  $\alpha$ -Säure besitzt, wie die  $\beta$ -Säure (nach BARTH), mindestens zwei doppelte C-Bindungen, da beim Bromieren in Eg. ein Molekül  $\alpha$ -Säure 4 Atome Br addiert. Das Bromadditionsprod. besitzt einen Bromgehalt von 47,55% Br bei einem C-Gehalt von 35,89% und H-Gehalt von 5,13% und dürfte demnach der Formel  $C_{10}H_{82}O_5Br_4$  entsprechen; sein F. ist 72—73°; Farbe: rein weiß; ll. in A., Ä. und Eg. Beim Erhitzen über den F. tritt Zers. unter Geruch nach Buttersäure ein. (Ztschr. f. Unters. Nahrge.- u. Genußmittel 18. 241—71. 15/8. [24/6.] München. Gärungsschem. Lab. d. Kgl. Techn. Hochschule. Vorstand: Prof. Dr. C. LINTNER.) RÜHLE.

L. E. Walbum, *Über quantitative Cantharidinbestimmung*. Vf. vergleicht die BAUDINSche Bestimmungsmethode (Journ. Pharm. et Chim. 18. 391) und die von SELF und GREENISH (Pharmaceutical Journ. [4] 24. 324; C. 1907. I. 1227). In bezug auf Einfachheit der Ausführung hat erstere den Vorzug vor der zweiten, jedoch ist dabei notwendig, mit  $CS_2$  so lange zu waschen (nicht nur mit 15 ccm), bis die grüne Farbe völlig vom Filter verschwunden ist. Die Methode von SELF und GREENISH bietet aber eine größere Genauigkeit als die BAUDINSche. — Um ein Lösungsmittel zu finden, welches das Fett leicht, das Cantharidin aber nicht löst, stellte Vf. die Löslichkeit des Cantharidins in verschiedenen Stoffen fest, es löste sich in  $CS_2$  1 : 1482, PAe. 1 : 68166, Toluol 1 : 662, Xylol 1 : 1149, Ä. 1 : 2000, in einer Mischung von 70 Teilen PAe. und 30 Teilen absol. A. 1 : 2288. — Durch folgende Modifikation hat nun Vf. mit der BAUDINSchen Methode nahezu die gleichen Werte erhalten wie mit dem Verf. von SELF und GREENISH: Die Auswaschung wurde 3 mal mit je 15 ccm einer Mischung aus 70 ccm PAe. und 30 ccm absol. A. nach vorherigem, 20 Minuten langem Stehen durch Zentrifugieren vorgenommen und die gefundene Zahl dann noch mit 0,025 g korrigiert. (Pharm. Zentralhalle 50. 661—64. 12/8. Kopenhagen. Statens Seruminst. von TH. MADSEN.)

HEIDUSCHKA.

Johannes Paessler, *Prüfung des Zeuthenschen Verfahrens*. Vf. berichtet über eine nochmalige Prüfung des ZEUTHENSchen Verfahrens, wobei dieselben kleinen Änderungen vorgenommen wurden, die bereits bei einer früheren Prüfung (S. 153) in Anwendung gekommen sind. Es hat sich von neuem ergeben, daß das ZEUTHENSche Verf. eine Verbesserung des offiziellen Verf. darstellt. In vereinzelten Fällen genügt das Auswaschen mit nur 30 ccm nicht, namentlich in der warmen Jahreszeit. Es ist deshalb richtiger, dazu überhaupt 50—60 ccm zu benutzen, wodurch vermutlich eine noch größere Einheitlichkeit in den Ergebnissen erzielt wird. Hauptpulver verschiedener Herstellungen führen mit dem ZEUTHENSchen Verf. zu den gleichen Werten; durch weitere Vers. wurde in Ergänzung früherer (Collegium 1908. 209; C. 1908. II. 450) nachgewiesen, daß chromierte Hautpulver verschiedener Lagerzeit (einige Tage, 2 und 2½ Jahre) auch gegenüber sulfitierten Extrakten übereinstimmende Ergebnisse liefern. (Collegium 1909. 305—12. 4/9. [26/8.] Freiberg i. Sa. Deutsche Vers.-Anst. für Lederind.) RÜHLE.

Julius Hortvet und Rodney Mott West, *Die Bestimmung von ätherischem Öl und von Alkohol in Würzextrakten*. Die Ermittlung der Menge äth. Öles in Mandelextrakt geschieht zweckmäßig durch Best. des in demselben enthaltenen

Benzaldehyds, und zwar in folgender Weise: Man bringt 10 ccm Extrakt in einen 100 ccm-Kolben, fügt 10 ccm einer 10%ig. NaOH-Lsg. und 20 ccm einer 3%ig.  $H_2O_2$ -Lsg. hinzu, erwärmt 20–30 Minuten auf dem Wasserbad, bringt die Lsg. in einen Scheidetrichter, säuert mit 10 ccm einer 20%ig.  $H_2SO_4$ -Lsg. an, schüttelt mit Ä. aus, wäscht den äth. Auszug mit W., verjagt den Ä. und bestimmt die zurückbleibende Benzoesäure entweder durch Titration in alkob. Lsg. oder durch direkte Wägung. — Zwecks Unters. von *Zimt-, Cassia- oder Nelkenextrakt* bringt man 10 ccm Extrakt in einen Scheidetrichter, fügt 50 ccm W. hinzu, extrahiert dreimal mit Ä., wäscht den äth. Auszug zweimal mit W., schüttelt im Falle von Zimtextrakt einige Minuten mit gekörntem  $CaCl_2$ , filtriert, verjagt den Ä. rasch auf einem sd. Wasserbad und wägt. — Die Best. des äth. Öles im *Rosensextrakt* geschieht in ähnlicher Weise: Man bringt 20 ccm in einen Scheidetrichter, verd. mit 50 ccm W., säuert mit 1 ccm HCl (1 : 1) an, extrahiert dreimal mit Ä., schüttelt den äth. Auszug mit  $CaCl_2$ , filtriert in eine Glasschale, bringt letztere in einen Vakuumexsiccator über  $H_2SO_4$  und wägt.

Die Unters. von *Citronen-, Orangen-, Pfefferminz- u. Muskatnußextrakt* geschieht wie folgt: Man bringt 50 ccm Extrakt in eine BAWCOCKSche Flasche, deren Hals graduirt ist und Zehntelprocente abzulesen gestattet, und welche bis zum Beginn der Graduierung 150 ccm faßt, fügt 1 ccm HCl (1 : 1) hinzu, füllt mit zuvor auf 60° erwärmtem W. oder Salzlsg. bis nahe zum Beginn der Graduierung auf, verschließt die Flasche mit einem Stopfen, bringt sie 15 Minuten lang in ein Wasserbad von 60°, zentrifugiert 10 Minuten lang, fügt etwas h. W. hinzu, schlenkert nochmals 10 Minuten und liest den Prozentgehalt an Öl ab. — Die Untersuchung von *Wintergrünextrakt* kann in derselben Weise erfolgen, nur darf die hierfür zu verwendende Flasche keinen graduirten Hals besitzen, sondern es muß, da Wintergrünöl schwerer ist als W., der Boden der Flasche zu einem Rohr ausgezogen sein, welches letzteres die Graduierung trägt. Ferner ist das Erwärmen im Wasserbad vor dem Zentrifugieren bei Wintergrünextrakt zu unterlassen. Ein zweites Verf. zur Unters. von Wintergrünextrakt ist das folgende: Man erhitzt 10 ccm mit 10 ccm einer 10%ig. KOH-Lsg. auf dem Wasserbad, fügt überschüssige 10%ig. HCl hinzu, läßt erkalten, schüttelt die erhaltene Salicylsäure mit Ä. dreimal aus, filtriert den äth. Auszug, verjagt den Ä. und wägt. — Eine Nachprüfung der von HOWARD (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 608; C. 1908. I. 1801) angegebenen Methode zur Unters. von Würzextrakten ergab, daß dieselbe in vielen Fällen ganz falsche Resultate liefert.

Der Gehalt eines lediglich aus Alkohol, äth. Öl und W. zusammengesetzten Extrakts an *Alkohol* kann aus der D. des Extrakts berechnet werden, wenn Menge und D. des äth. Öles bekannt sind. Enthält der Extrakt noch andere Substanzen, wie Glycerin oder Zucker, so destilliert man, bis aller A. sicher übergegangen ist, und erhält so ein nur aus A., äth. Öl und W. bestehendes Destillat; man füllt dasselbe mit W. auf, so daß man ein dem angewandten Muster gleiches Volumen hat, bestimmt D. und Ölgehalt dieses Destillats und berechnet nun den Gehalt an Alkohol. — In denjenigen Fällen, in denen das Öl durch Zentrifugieren aus dem Extrakt entfernt wurde, bestimmt man den Alkoholgehalt im wss.-alkoh. Rückstand, indem man denselben auf 150 ccm auffüllt, mittels etwas mehr W. in einen Destillierkolben spült, 150 ccm abdestilliert, die D. dieses Destillats ermittelt und hieraus den Alkoholgehalt des ursprünglichen Extrakts berechnet. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 84–95. Februar. St. Paul, Minnesota.) HENLE.

John C. Umney, *Bergamottöl*. Verschiedene in den letzten Monaten dem Vf. zuhanden gekommene *Bergamottöle* hatten etwa folgende Eigenschaften:  $D_{15} 0,887$ ,  $\alpha_D = +19$  bis  $+22^\circ$ , Estergehalt 41–41,5%, nicht flüchtiger Rückstand 4,4 bis



4,5%, und unterschieden sich von Ölen von bekannter Reinheit durch merkwürdig schwachen Geruch. Der geringe Verdampfungsrückstand, die physikalischen Eigenschaften und der Geruch deuten darauf hin, daß die Öle mit *Pomeranzenöl* oder *Pomeranzenölterpenen* verschnitten u. zur Erhöhung des Estergehaltes darn wieder mit im Handel erhältlichem *Terpinylacetat*, Kp. 220–230°, D.<sup>15</sup> etwa 0,960,  $\alpha_D = 0$ , Estergehalt entsprechend ungefähr 90% Acetat, versetzt worden sind.

Unzweifelhaft reine diesjährige Bergamottöle hatten D.<sup>15</sup> 0,883, bezw. 0,884,  $\alpha_D = +17^\circ$ , Estergehalt 40,6%, bezw. 41,5%, nicht flüchtigen Rückstand 5,2%. Nach weiteren Beobachtungen an diesjährigen Ölen scheint das Drehungsvermögen jetzt etwas höher zu sein als in früheren Zeiten; dennoch sollten Öle mit  $\alpha_D$  über  $+20^\circ$  zurückgewiesen u. solche mit  $\alpha_D$  über  $+18^\circ$  als verdächtig angesehen werden. Öle, die nach 2-stünd. Trocknen auf dem Wasserbade weniger als 5% Rückstand hinterlassen, dürften verfälscht sein mit solchen Körpern, die praktisch rückstandlos flüchtig sind. (The Chemist and Druggist 75. 411. 4/9.) HELLE.

Ernest J. Parry, *Verfälschtes Petitsgrainöl*. Vf. berichtet über zwei von ihm untersuchte *Petitsgrainöle*, D.<sup>15</sup> 0,908, bezw. 0,902,  $\alpha_D = +8$ , bezw.  $+7^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4622$ , bezw. 1,4635, Estergehalt 48%, bezw. 47%, die außer durch ihr hohes spez. Gewicht und Drehungsvermögen auch durch ihren Geruch verdächtig erschienen. Beim Verseifen mit alkob. KOH wurde Trübung beobachtet, der bald ein schnell sich vermehrender Nd. folgte; die Menge der aus der Verseifungslauge durch Wasserdampf abtreibbaren flüchtigen S. entsprach in beiden Fällen weniger als 25% Ester. Alle mit dem beim Destillieren im Vakuum bleibenden Rückstand (25%) angestellten Rkk. lassen es als möglich erscheinen, daß das Fälschungsmittel *Diäthylartrat* gewesen ist. Ferner untersuchte Vf. zwei andere Öle mit D.<sup>15</sup> 0,904, bezw. 0,9035,  $\alpha_D = +2^\circ 30'$ , bezw.  $+2^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4568$ , bezw. 1,4559, scheinbarer Estergehalt 43%, bezw. 46%, die 10–15% freie *Ölsäure* enthielten u. auf Zusatz von was. KOH halbfest wurden.

Zur Verfälschung etlicher äth. Öle sollen nach Ansicht des Vfs. auch die Rückstände von der Terpeneoldarst. dienen. (The Chemist and Druggist 75. 410. 4/9.) HELLE.

H. Beck, *Bestimmung des Wassergehalts im Teer*. Der App. besteht aus einem metallenen Tropfgefäß von 200 g Fassungsvermögen, das den zu untersuchenden Teer aufnimmt und mittels des gläsernen Destillationsaufsatzes mit dem 2 l fassenden, eisernen Destillationskolben verbunden ist. Letzterer wird mit 500 g wasserfreien Teers oder schweren Teeröls beschickt und auf 250–270° erwärmt. Dann öffnet man das Tropfgefäß, je nach dem Wassergehalte des Teers mehr oder weniger. Jeder Tropfen Teers gibt sofort sein Wasser ab, das nach dem Kondensieren im Kühler in einem Meßgefäß aufgefangen und nach Beendigung der Dest. direkt abgelesen werden kann. Der App. ist durch DRGM. 375 682 geschützt und von der Firma C. GEBHARDT in Bonn zu beziehen. (Chem.-Ztg. 33. 951–52. 9/9. Hauptlab. der Bergbaugesellschaft Concordia.) RÜHLE.

B. Ruskowski und E. Schmidt, *Zur quantitativen Bestimmung von Wolle neben Baumwolle*. Das Verf. beruht darauf, daß Wolle N enthält (der Gehalt daran wurde zu 14,002% im Mittel aus 15 Bestst. festgestellt), Baumwolle nicht oder nur in zu vernachlässigender Menge, und besteht in einer N-Best. nach KJELDAHL. Entfernung der Appretur ist nicht nötig; es genügt, die Proben zu entfetten. Vergleichende Verss. mit dem Aachener Verf. zeigen die Genauigkeit des vorgeschlagenen Verf. (Chem.-Ztg. 33. 949–50. 9/9. Lodz. Chem.-techn. u. physiol. Lab. der „Vereinigten Chemiker“.) RÜHLE.

E. G. Bailey, *Genauigkeit bei der Probenahme von Kohlen*. Besprechung der durch falsche Probenahme bedingten Fehler bei der Unters. von Kohlen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 161—78. März.) HENLE.

### Technische Chemie.

C. Mariller, *Studien über direkte Destillation und Rektifikation*. Beschreibung eines *Autorektifikators*, wie er in Pas-de-Calais für die Dest. und Rektifikation von Alkohol verwandt wird. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 1058 bis 1073. Mai.) HENLE.

R. Schoepp, *Verhinderung der Bildung von Kesselstein*. Beschreibung des in Belgien und Südlmburg viel verwandten App. „Bouilleur-Decanteur-Lemaire“, welcher die B. von Kesselstein in Dampfkesseln verhindert. Der App. besteht im wesentlichen aus zwei Teilen, dem eigentlichen Reinigungsapp. und einem U-förmigen Rohr. Ersterer befindet sich außerhalb des Kessels und besitzt einen Kochraum, in welchem das Kesselspeisewasser bei 170—180° mit hochgespanntem Dampf und mit Sodawasser in Berührung kommt, und einen mit Hahn versehenen Dekanterraum, in welchem sich der im Kochraum gebildete Nd. absetzt. Das U-förmige Rohr befindet sich im Innern des Dampfkessels; es ist so befestigt, daß sein nach oben offener linker Schenkel den höchsten Wasserstand im Kessel überragt, wogegen der gebogene Teil, in dessen Mitte ein Loch gebohrt ist, sich unterhalb des tiefsten Wasserstandes befindet; der rechte Schenkel steht mit dem Kochraum des eigentlichen Reinigungsapp. in Verbindung. Durch das in dem gebogenen Teil des U-Rohres befindliche Loch wird sodahaltiges W. mit dem Dampf in den Kochraum geführt, so daß der App. zwei Methoden, Zusatz von Soda zu dem im Kessel befindlichen W. und Niederschlagen der kesselsteinbildenden Salze, bevor das W. in den Kessel gebracht wird, miteinander vereinigt. (Chemisch Weekblad 6. 531—34. 17/7. Maastricht.) HENLE.

C. H. Ehrenfeld, *Eine ungewöhnliche Überkrustung auf Generatorwindungen*. Die Analyse einer Kruste, die sich gebildet hatte an galvanisierten Röhren, welche mit Ammoniakwasser von 20—22° Bé. in Berührung kamen, ergab die Ggw. von 92% ZnO, 6,3% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,6% CuO, 0,6% ölicher Substanz, 0,3% unl. Substanz. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 208. März. York, Pennsylvania.) HENLE.

J. Vogelsang, *Versuche mit dem Kremerschen Apparat und mit verschiedenen Tropfkörpermaterialien*. (Vgl. auch ZAHN und REICHLE, Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. Heft 10. 1; C. 1908. II. 1955.) Der KREMERsche App. ist nach diesen Verss. als Vorreinigung für Abwasser, das biologisch weiter behandelt werden soll, in mancher Beziehung sehr geeignet. Durch die Ausscheidung des größten Teiles des Fettes u. der leichten Schwebestoffe, wie Papier, Stroh, Holz, Korke etc., werden von den biologischen Tropfkörpern Substanzen ferngehalten, die der Oxydation mehr oder weniger lang Widerstand leisten und die bei größerer Ansammlung in den Tropfkörpern zur Verschlammung derselben führen.

Als Material für die Versuchstropfkörper diente Steinkohle und Ziegel, zur Verteilung des Abwassers der *Fiddiansprenger*. Letzterer funktionierte während des 1½-jährigen Betriebes gut. Die Ziegelbrocken u. Steinkohle in Wallnußgröße bewährten sich ebenfalls gut. Die mit Steinkohle in Faustgröße erzielten Reinigungsgrade waren gute; bei der Art der Vorreinigung und der Verteilung durch die

Fiddiansprenger erwies sich diese Korngröße als praktisch. (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. Heft 12, 229—94. Berlin. Kgl. Prüfungsanst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseitig.) PROSKAUER.

Bredtschneider, *Bildung von Schwefelsäure in der Natur und einige Folgeerscheinungen namentlich auf dem Gebiete der Städteentwässerung und Wasserversorgung.* Vf. bespricht die in Charlottenburger Entwässerungskanälen beobachteten Zerstörungen von Mörtel, welche auf die B. von  $H_2SO_4$  infolge Oxydation von  $H_2S$  zurückgeführt werden, ferner das Auftreten der S. in schwefelkieshaltigen Moorböden (vgl. THÖRNER, BÖMER, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 10. 139; Chem.-Ztg. 29. 1243; C. 1905. II. 788; 1906. I. 200) u. im Schlickboden. Vf. nimmt an, daß sich der  $H_2S$  im Boden aus den schwefelhaltigen, organischen Stoffen bildet, im Boden  $FeS$  erzeugt, u. daß letzteres durch Oxydation in Ferrisulfat u.  $H_2SO_4$  übergeht, bezw. daß der  $H_2S$  in W. u. Schwefel gespalten u. letzterer dann zu  $H_2SO_4$  oxydiert wird. Diese „Schwefelmineralisierung“ vollzieht sich auf rein chemischem Wege, stets unter Ausschluß der Mitwirkung von Organismen. Vf. teilt schließlich einen Vers. mit, aus dem er schließt, daß sich in Moorböden fortgesetzt und ununterbrochen  $H_2S$  bilden kann. (Gesundh. Ing. 32. 294—300. 1/5. u. 349—53. 22/5. Charlottenburg.) PROSKAUER.

Friedrich Borchers, *Grundzüge eines Verfahrens, geringprozentige schweflige saure Röstgase gleichzeitig unschädlich und nutzbar zu machen.* Röstgase, welche nur 4 Volum-%  $SO_2$  enthalten, lassen sich nach HÄNISCH u. SCHRÖDER (DRPP. 26181, 27581, 36721) zu niedrigprozentigen Lsgg. von  $SO_2$  verarbeiten, u. zugleich werden nach diesen Verf. die Gase (mit einem Säuregehalt von 0,05 Vol.-%) für die Vegetation unschädlich gemacht. Bei Gasen mit weniger als 4%  $SO_2$  war eine Verarbeitung bisher nicht möglich. Der Vf. erzielt nun einen höheren Gehalt an S., auch bei Gasen von geringerem Gehalt an  $SO_2$  als 4 Vol.-%, durch selbsttätiges wiederholtes Zuführen einer den jeweiligen Verhältnissen entsprechenden Menge der Absorptionsflüssigkeit zu den Rieselapp. bis zur Erreichung der gewünschten Konzentration. Nachdem die gesättigte Lsg. abgelassen ist, wird den Absorptionsapp. wieder neue zugeführt, wobei Sorge getragen wird, daß die Absorptionstätigkeit keinen Augenblick unterbrochen wird. Die gewonnene stark schweflige saure Fl. kann als solche schon technisch verwertbar sein oder durch Erhitzen bei etwa 90° mittels der h. Röstgase konz. Das Verf. ist besonders für brennstoffarme, wasserkraftreiche Gegenden geeignet u. war für die Verarbeitung der Predazzaner Kupfererze auf  $CuSO_4$  auf dem nassen Weg ausgearbeitet. Einzelheiten u. Skizzen siehe im Original. (Metallurgie 6. 316—19. 22/5. Goslar.) BLOCH.

W. Ogloblin, *Elektrolytische Darstellung von Natriumhypochlorit.* Vf. bespricht die verschiedenen Verluste bei der Darst. des Natriumhypochlorits auf elektrolytischem Wege aus Kochsalz durch unerwünschte Nebenrkk. und weist auf die Bedingungen der möglichst besten Ausbeute hin. In mehreren Tabellen werden Resultate von Verss. angegeben, die Vf. selbst auf der NOWIKOWSchen Fabrik in Iwanowo-Wosnessensk angestellt hat, zwecks Darst. von Bleichflüssigkeit. Benutzt wurde ein KELLERScher Elektrolysator, bei dem der größte Nutzeffekt erreicht wurde zur Darst. einer Lsg. von 1% wirksamem Chlor unter folgenden Bedingungen: 1. Je größer die Konzentration der Kochsalzlg., vorausgesetzt gleiche Temp., Zeitdauer, Volt u. Ampère, desto mehr wird wirksames Chlor erhalten. — Die gleichen Resultate werden erhalten, wenn: 2. die Menge der angewandten Lsg. möglichst klein ist, 3. die Unterbrechungen in der Elektrolyse möglichst selten und kurzdauernd sind (wegen Zersetzungsmöglichkeit des gebildeten Hypochlorits durch

Luft und Licht), 4. je größer die Zeitdauer der Einw. des Stromes ist, 5. je mehr Ampère angewandt werden. — Geringer wird der Gehalt an wirksamem Chlor: 6. je höher die Temp. ist. — 7. Durch Elektrolyse erhaltene Natriumhypochloritlg. ist Luft und Licht gegenüber beständiger als eine Chlorkalklg. von gleicher Konzentration. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 670—79. 8/6.) FRÖHLICH.

H. August Hunicke, *Phosphor für die Hempelsche Pipette*. Da Phosphor häufig nur schwierig von dem fl. in den festen Zustand übergeht, so empfiehlt es sich für die Darst. von Phosphorstangen, in das sich abkühlende Bad ein Stückchen festen P hineinzuhängen und dies während des Erkaltens des fl. P mit letzterem in Berührung zu bringen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 205. März.)

HENLE.

Charles E. Munroe, *Die Fabrikation von amorphem Calciumphosphid*. Es werden Darstellungsmethoden, Fabrikation und Anwendung von Calciumphosphid besprochen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 178—81. März.)

HENLE.

S. Petuchow, *Notiz über die Plastizität und die Zerstörung von Ton durch Wasser, als Mittel zur Plastizitätsbestimmung*. Vf. zeigt an einer Koordinatentabelle, wie die Zeit der Zerstörung natürlicher Tone durch W. direkt arithmetisch-proportional der Menge des zugemischten Sandes ist, welcher ja bekanntlich die Plastizität des Tones bestimmt. Das „chemische Gleichgewicht“ läßt sich also auch bei mechanischen Gemengen anwenden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 665—67. 8/6. [17/4.])

FRÖHLICH.

F. W. Harbord, *Die Eisen- und Stahlgewinnung im Verhältnis zu anderen Industrien*. Geschichtlicher Überblick über die Entw. der Eisen- u. Stahlgewinnung unter besonderer Berücksichtigung der Ursachen, welche sie herbeigeführt und ermöglicht haben, und der Wichtigkeit, welche sie für die Entw. der gesamten modernen Maschinenteknik hat. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 867—73. 31/8. [29/4.\*])

RÜHLE.

H. Claasen, *Rübenzuckerfabrikation*. Bericht über Fortschritte in den Jahren 1906—8. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1201—5. 18/6. [27/4.])

BLOCH.

Herzfeld, *Über die Ursache der schlechten Filtrierbarkeit des Scheideschlammes*. Zwecks Erzielung einer guten Filtrierbarkeit bei Scheideschlamm empfiehlt es sich, dafür zu sorgen, daß der Diffusionsaft nach der vorgenommenen Scheidung mit  $2\frac{1}{3}\%$  Kalk noch ganz schwach alkal. ist, und ihm alsdann eine mit Al-Sulfat und Ferrosulfat imprägnierte Kieselgur zuzusetzen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 753—60. August.)

HENLE.

Mügge, *Beseitigung der Abwässer durch neue Arbeitsmethoden, bezw. Rücknahme derselben in die Diffusionsbatterie*. Besprechung der die Beseitigung von Diffusionsabwässern durch Zurücknahme derselben in den Betrieb bezweckenden Arbeitsverff. Die verschiedensten Schwierigkeiten mechanischer, chemischer und anderer Art machen fürs erste eine dauernde oder restlose Rücknahme der Wässer unmöglich. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 716—46. August.)

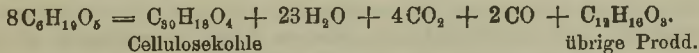
HENLE.

Peter Klason, Gust. v. Heidenstam und Evert Norlin, *Untersuchungen zur Holzverkohlung. I. Die trockene Destillation der Cellulose*. (Vgl. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 3. Nr. 10; C. 1909. I. 109.) Um festzustellen, welche Bestandteile des Holzes Muttersubstanzen der verschiedenen Verkohlungsprodd. sind, wurde zu-

nächst die trockene Dest. der reinen Cellulose untersucht; ferner sollten die bei der trockenen Dest. obwaltenden thermochemischen Verhältnisse aufgeklärt werden. — Als Ausgangsmaterialien wurden verwendet Cellulose in Form chemisch reiner Baumwolle, Sulfitcellulose von Kiefer, Fichte, Birke u. Rotbuche. Die Verkohlung erfolgte in einer stehenden, zylindrischen, zwecks indirekter Heizung mit drei konzentrischen Blechmänteln umgebenen Kupferretorte. Im Zentrum der Retorte und auf derselben Höhe außerhalb der Retortenwand sitzen die einen Lötstellen zweier Thermolemente, die anderen in einem Thermostaten. Die Destillationsprodd. passieren zunächst einen Metallkühler, dann Wasch- und Meß-, bezw. Absorptionsapparate. Abbildung der Apparatur im Original.

Zur Verkohlung wird die Retorte mit ca. 1 kg brikettierter Cellulose gefällt. Ist die Innentemp. während der ersten 4—5 Stdn. durch zugeführte Wärme auf ca. 270° gestiegen, so stellt man die Außentemp. so ein, daß sie während der jetzt folgenden eigentlichen Dest. konstant bleibt. Die Dest. selbst ist dann in 1—2 Stdn. größtenteils beendet, wobei sich die Hauptmenge der fl. und gasförmigen Prodd. bildet; sie stellt bei dieser Temp. eine exothermische Rk. dar, und die freiwerdende Wärme beträgt ca. 5% der Verbrennungswärme der Cellulose. Die Innentemp. steigt zufolge um ca. 80° über die Außentemp. Nach Beendigung der Rk. steigert man die Außentemp. langsam bis 400°, wobei die Innentemp. mit ca. 20° Differenz nachfolgt, also ihr Maximum bei 380° erreicht, und nach Beendigung des Verkohlungsprozesses noch um ca. 10° sinkt. Der Gasstrom ist bei 100—260° unbedeutend, während der eigentlichen Rk. (über 270°) sehr stark, auch bei 300—375° noch ziemlich stark. Bei 275—350° enthält er viel CO<sub>2</sub> (ca. 75%), gegen Ende der Verkohlung immer mehr primär und sekundär gebildetes CO, schließlich auch mehr CH<sub>4</sub>. Die Hauptmenge der fl. Destillate geht während des 1. Teiles der Verkohlung über und nimmt zwischen 250—300° allmählich zu. Bei 300—380° destilliert nur noch ein kleiner Rest. — Der exothermische, über 270° sehr rasche Verlauf der Verkohlung erklärt das „Schlagen“ der Meiler und das „Kochen“ der gemauerten Verkohlungsöfen.

Die Verkohlung der Cellulose ist hauptsächlich eine Rk. nach der Gleichung:

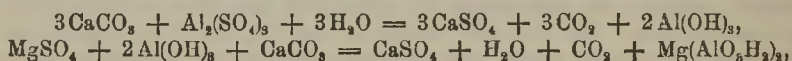


Die bei der trockenen Dest. entwickelten Gase besitzen eine Verbrennungswärme, die ca. 3,5% von der der Cellulose beträgt. Diese Gase enthalten keinen H und keine aromatischen KW-stoffe. — *Methylalkohol* wird bei der trockenen Dest. der Cellulose nicht oder nur in Spuren erhalten; der bei der Holzdest. entstehende stammt also aus dem *Lignin*. *Essigsäure* entsteht am reichlichsten aus Birken- u. Buchencellulose, am wenigsten aus Baumwolle. Dies dürfte damit im Zusammenhang stehen, daß Birken- und Buchencellulosen reich an Pentosen sind, während die Baumwollcellulose wahrscheinlich größtenteils aus Hexose aufgebaut ist. — Die Cellulosekohle u. Holzkohle aus den Öfen haben beinahe dieselbe Zus. wie Steinkohle, die Meilerkohle hat dagegen die Zus. des Anthracits. — Baumwolle verkohlt langsam und entwickelt gleichförmig Destillat und Gase, Kieferncellulose verkohlt sehr heftig, Buchencellulose noch heftiger; Fichten- und Birkencellulose stehen hinsichtlich der Intensität der Rk. zwischen Baumwolle und Kieferncellulose. Reaktionsverlauf und Mengenverhältnisse der Reaktionsprodd. etc. sind im Original aus Tabellen und graphischen Darst. ersichtlich. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1205—14. 18/6.) HÖRN.

**Erhard Prell, Darrkontrolle.** Zur Erzielung eines gleichmäßigen Farbtones und Charakters des Darrmalzes beschreibt Vf. einen App., der aus 3 Thermometern besteht, zur Best. der Hordenblechtemp. zur Best. der Temp. im Malz 1 cm über

dem Hordenblech und zur Best. der Temp. 1 cm über der Oberfläche des Malzes. Die praktischen Erfahrungen sollen gut sein. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 32. 446 bis 449. 4/9. München. Münchener Exportmalzfabrik A.-G.) BRAHM.

**Hugo Dubovitz**, *Schwefelsaure Tonerde als Klärmittel für Fette, Öle und besonders für Stearin- und Kerzenmassen*. Vf. bespricht kurz die Reinigung der Fette mit Schwefelsäure, bezw. Kochsalz, und wendet sich dann näher der Frage der Klärung von *Stearin* zu. Hierbei sind besonders gefährlich die im W. vorhandenen Carbonate und Bicarbonate, deren Schädlichkeit man durch Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure verhindern kann. In der Praxis fügt man bei jedem Kochen kleine Mengen Oxalsäure der Kerzenmasse zu, die den Carbonat- oder Bicarbonatkalk niederschlagen, wobei ein geringer Überschuß dem Stearin unschädlich ist. Das entstehende Calciumoxalat verbreitet sich während des Kochens gleichmäßig in der M.; nach dem Abstellen des Dampfes sinkt es langsam zu Boden und reißt die Verunreinigungen zum Teil mit sich. Statt der teuren Oxalsäure empfiehlt Vf. das billige *Aluminiumsulfat*. Asche gelangt dabei nicht ins Stearin; der entstandene Nd. reinigt das Kerzenmaterial weit besser als oxalsaurer Kalk, weil dieser kristallinisch ist und verhältnismäßig hohe D. zeigt, während das sich abscheidende Aluminiumhydroxyd leicht, kolloid u. sehr voluminös ist u. zum Boden sinkend das Stearin filtriert. Zwecks Best. der nötigen Menge Aluminiumsulfat dienen die dem Reinigungsvorgang entsprechenden Rkk.:



doch verwendet Vf. auf 1 cbm Waschwasser für jeden Härtegrad 20 g wasserfreies Aluminiumsulfat, d. h. einen solchen Überschuß, daß die B. von Aluminiumseife verhindert wird. (Seifensieder-Ztg. 36. 1077—78. 8/9.) ROTH-Cöthen.

**W. Brinsmaid**, *Die nicht brennbaren flüchtigen Substanzen in den mineralischen Bestandteilen der Kohle*. Die beim Verbrennen von Kohle hinterbleibende Asche stellt bekanntlich keineswegs die ursprünglich in der Kohle vorhandene anorganische Substanz dar, da beträchtliche Mengen dieser, ursprünglich in der Kohle enthaltenen, nicht brennbaren Substanzen beim Erhitzen sich verflüchtigen. Um nun einen Anhaltspunkt über die Menge dieser flüchtigen, nicht brennbaren Substanzen zu gewinnen, kann man folgendermaßen verfahren. Man wählt von ein und derselben Kohlensorte gute, wenig Asche enthaltende, u. schlechte, viel Asche enthaltende Stücke aus, bestimmt Heizwert und scheinbaren Aschengehalt beider Proben und ermittelt aus diesen Zahlen, ein wie großes Minus an Wärmeeinheiten einem Prozent Asche entspricht. Aus dieser Zahl u. der Zahl der Wärmeeinheiten, welche die reine Kohle beim Verbrennen liefert, läßt sich dann berechnen, ein wie großer Gehalt an flüchtigen, nicht brennbaren Substanzen einem Prozent der als solche gewogenen Asche entspricht. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 65—68. Febr. Chicago.) HENLE.

**E. J. Constam und E. A. Kolbe**, *Studien über die Entgasung der hauptsächlichsten Steinkohlentypen*. Teil III. *Untersuchung englischer Kohlen*. In einer früheren Arbeit (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 669. 693; C. 1908. II. 992) wurde dargelegt, daß die brennbare Substanz der Kohlen mit 18—22% flüchtigen Bestandteilen sowie der echten Anthracite die höchste Verbrennungswärme und den höchsten Heizwert besitzt. Die chemische u. calorimetrische Unters. einer größeren Anzahl englischer Kohlen hat nun im Verein mit Entgasungsverss. gezeigt, daß von dieser Regel zahlreiche Ausnahmen bestehen. Sie sind dadurch bedingt, daß

die chemische Zus. u. Verbrennungswärme der flüchtigen Bestandteile nicht immer von deren Menge abhängen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 770—80. 4/9. Zürich)  
HENLE.

Clifford C. Paterson, *Die vorgeschlagene internationale Einheit der Kerzenstärke.* Im National Physical Laboratory, dem Bureau of Standards, dem Laboratoire Central d'Electricité u. der Physikalisch-technischen Reichsanstalt sind in den letzten Jahren vergleichende photometrische Messungen der benutzten Kerzennormalen ausgeführt worden. Als Einheit diente in England eine Pentankerze, in Amerika eine elektrisch definierte Lichtstärke, in Frankreich die durch die Carcelkerze definierte „Bougie decimale“ u. in Deutschland die Hefnerlampe. Die englische und die französische Einheit stimmen innerhalb der nicht zu vermeidenden Fehlerquellen überein, die amerikanische ist um 1,6% größer. Es wird vorgeschlagen, die *Pentankerze als internationale Einheit* zu wählen. Dann ergibt sich folgende Tabelle:

1. Neue Einheit = 1	Pentankerze
= 1	Bougie decimale
= 1	amerikanische Kerze (vorausgesetzt, daß sie entsprechend vermindert wird)
= 1,11	HEFNER-Kerze

oder 1 HEFNER-Kerze = 0,90 der vorgeschlagenen Einheit. (Philos. Magazine [6] 18. 263—74. August. Nat. Physical Lab.)  
SACKUR.

Josef v. Ehrenwerth, *Welche Temperaturen können wir mit unseren Brennstoffen erreichen?* Auszug aus den Vorlesungen des Vf. Berechnung des *pyrometrischen Effektes* für die wichtigsten *Heizgase* unter Berücksichtigung von Vorwärmung, Dissoziation der Verbrennungsprodd. etc. u. Diskussion der Resultate. (Metallurgie 6. 305—15. 22/5.; Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 57. 25—27. 16/1. 435—42. 10/7. 449—55. 17/7. Leoben.)  
HÖHN.

Dautriche, *Versuche mit zwei Ammoniumperchloratsprengstoffen.* Der Vf. unterwarf zwei Sprengstoffe mit 82, bzw. 50% Ammoniumperchlorat, 13, bzw. 15% Dinitrotoluol, 5% Ricinusöl und 0, bzw. 30%  $\text{NaNO}_3$  den üblichen Prüfungen auf Sprengkraft, Sicherheit etc. Die Verss. ergaben, daß die beiden Sprengstoffe gegenüber den bisher angewandten Kaliumchloratsprengstoffen keine nennenswerten Vorteile bieten. (Mémorial d. poudr. et salp. 14. 192—95. 206—33; Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 4. 204—7. 1/6. 224—28. 15/6. Französ. Explosivstoffkommission.)  
HÖHN.

George C. Davis, *Eine merkwürdige Chloratexplosion.* Es wurde mehrfach beobachtet, daß Fässer, welche Kaliumchlorat enthalten hatten, und welche nachher zum Transport von Gußwaren dienten, sich beim Verladen plötzlich entzündeten. Entweder war  $\text{KClO}_3$  in den Spalten der Fässer zurückgeblieben, oder das Holz war durch Stehen an einem feuchten Platz mit  $\text{KClO}_3$  gesättigt worden; das Stoßen des Metalles in den Fässern gab alsdann einen Funken, so daß sich das Gemisch von Holz und Chlorat entzündete. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 118. Febr.)  
HENLE.

## Patente.

Kl. 12o. Nr. 212906 vom 24/8. 1905. [23/9. 1909].

Emilio Blecher und Carlos Lopez, Hamburg, und Carl Distler, München, *Verfahren zur Herstellung von Gemischen aromatischer Nitroverbindungen aus Solventnaphtha*. Das Verf. zur Herst. von Gemischen aromatischer Nitroverb. aus Solventnaphtha ist dadurch gekennzeichnet, daß Solventnaphtha, die Xylole, Äthylbenzol, Pseudocumol u. Mesitylen enthält, mit einem Salpeter-Schwefelsäuregemisch zunächst unter Kühlung, hierauf unter Erwärmung vornitriert und zuletzt nach Ersatz des Säuregemisches durch ein frisches, erheblichere Mengen Schwefelsäure enthaltendes Salpeter-Schwefelsäuregemisch ebenfalls anfänglich unter Kühlung u. hierauf unter Erwärmung zu Ende nitriert wird. Unter Solventnaphtha wird ein mit Natron und Schwefelsäure von sauren Ölen, von Pyridinbasen und von verharzenden Körpern befreites, durch wiederholte Dest. gereinigtes u. auf einen Kp. von etwa 120—175° gebrachtes Teerkohlenwasserstoffgemisch von wasserheller Farbe und einem spezifischen Gewicht verstanden, welches bei 15° zwischen 0,860 und 0,865 liegt. Die doppelte Nitrierung der Solventnaphtha ist hauptsächlich aus zwei Gründen erforderlich; einmal, da man die höheren Nitrierungsprodd., und zwar die Di- u. Trinitrokörper, erst bei der zweiten Nitrierung erhält, u. zweitens, weil man erst auf dem Wege der doppelten Nitrierung ein Prod. erhalten kann, welches lediglich Gemische von Nitroverb. der oben erwähnten KW-stoffe enthält und durch andere Nitroverb. nicht verunreinigt ist.

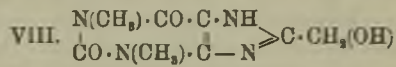
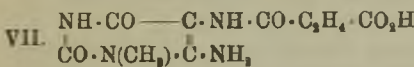
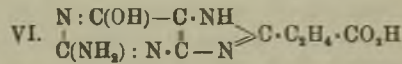
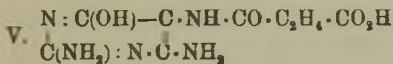
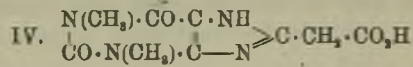
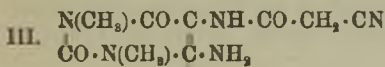
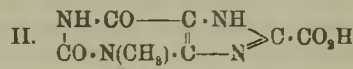
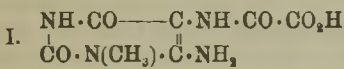
Kl. 12p. Nr. 213711 vom 18/1. 1908. [23/9. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von in Stellung 8 substituierten Xanthin-, bezw. Guaninderivaten*. Das Verf. zur Darst. von in Stellung 8 substituierten Xanthin-, bezw. Guaninderivaten besteht darin, daß man die durch Einw. von substituierten Fettsäuren auf 4,5-Diaminopyrimidinderivate erhältlichen 5-Monoacyldamino-4-aminopyrimidine entweder in Form ihrer trockenen Alkalisalze so lange erhitzt oder mit gelösten alkal. Kondensationsmitteln behandelt, bis Ringschluß eingetreten ist. Als substituierte Fettsäuren können z. B. verwendet werden: Oxalsäure, Bernsteinsäure, Cyannessigsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Hydantoinensäure,  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure, Hippursäure, Acetylglukokoll, Äthoxy- und Methoxyessigsäure,  $\alpha,\beta$ -Dioxypropionsäure.

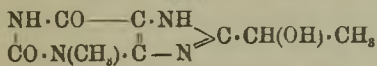
3-Methyl-2,6-dioxy-4,5-diaminopyrimidin gibt mit geschmolzener Oxalsäure bei 160—170° 3-Methyl-2,6-dioxy-4-amino-5-oxalylaminopyrimidin (I.), dieses krystallisiert mit 1 Mol. W. in langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die ammoniakal. Silberlsg. beim Erwärmen reduzieren und beim Verdampfen mit rauchender Salpetersäure einen purpurroten Rückstand geben. Das Dinatriumsalz der Oxalylverb. liefert beim Erhitzen auf 150—260° das Dinatriumsalz der 3-Methylxanthin-8-carbonsäure (II.); diese krystallisiert beim Ansäuern in weißen Krystallblättchen oder Nadeln, die nach dem Trocknen im Exsiccator 1½ Mol. W. enthalten; in k. W. unl., in h. l.; unl. in A., Ä., Bzl. und Lg. Die wss. Lsg. gibt mit Silbernitrat einen amorphen Nd.; Bariumchlorid und Bleiacetat geben krystallisierte Fällungen. Beim Erhitzen auf 160° entsteht 3-Methylxanthin. Der beim Eindampfen mit rauchender Salpetersäure hinterbleibende, rein gelbe Rückstand wird, mit Kalilauge befeuchtet, violett gefärbt. — Aus 1,3-Dimethyl-4,5-diamino-2,6-dioxy-4-amino-5-cyanacetaminopyrimidin (III.), nadelförmige Krystalle (aus h. W.), die ammo-



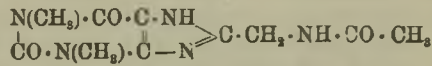
niakalische Silberlag. schwärzen u. beim Eindampfen mit Salpetersäure einen roten Rückstand hinterlassen. Wird die Lag. in Natronlauge vorsichtig eingekocht, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist u. eine Probe der Fl., mit rauchender Salpetersäure eingedampft, einen rein gelben Rückstand hinterläßt, so entsteht *Theophyllin-8-essigsäure* (IV.), die durch Ansäuern ausgeschieden wird; weiße Nadeln (aus wenig h. W.), zll. in h. W. und in h. A.; unl. in A., Ä., Bzl. u. Lg. Ammoniakalische Silbernitratlag. erzeugt einen gelblichen, gallertartigen Nd., der beim Erhitzen beständig ist. Mit rauchender Salpetersäure zur Trockene eingedampft, hinterbleibt ein rein gelb gefärbter Rückstand, der beim Befeuchten mit Kalilauge violett wird. Bariumchlorid und Bleiacetat erzeugen krystallinische Ndd. Wird die Theophyllinessigsäure in A. suspendiert und Salzsäuregas eingeleitet, so tritt unter Erwärmen des A. Lag. ein. Nach längerem Stehen in verschlossenem Kolben scheidet sich der Ester zum Teil in nadelförmigen Krystallen aus. F. 215°. — Aus 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin u. Bernsteinsäure entsteht 2,4-Diamino-5-succinamino-6-oxypyrimidin (V.), gelbliche Nadeln, reduziert ammoniakalische Silberlag. u. hinterläßt beim Verdampfen mit rauchender Salpetersäure einen roten Rückstand. Das Dinatriumsalz geht beim Erhitzen auf 250—260° in Guanin-8-propionsäure (VI.) über; Nadeln, unl. in A., Ä., Bzl. u. Lg.; in ammoniak. Lag. gibt Kupfersulfat einen blaugrünen Nd.; mit A. u. Chlorwasserstoff entsteht das Chlorhydrat des Methylesters, weiße Krystallnadeln (aus A.) von anhaltend süßem Geschmack, in W. u. A. sl. —



IX.



X.



3-Methyl-2,6-dioxy-4,5-diaminopyrimidin gibt mit geschmolzener Cyanessigsäure bei 120—130° 3-Methyl-2,6-dioxy-4-amino-5-cyanacetaminopyrimidin, das in Nadeln krystallisiert und durch Erhitzen mit überschüssiger Natronlauge 3-Methylxanthin-8-essigsäure liefert; weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser; unl. in A., Ä., Bzl. und Lg., l. in Alkalien. — 3-Methylxanthin-8-essigsäuremethylester krystallisiert aus h. A. in langen, seidenglänzenden Nadeln, in W. und A. ll. — 3-Methyl-2,6-dioxy-4-amino-5-succinaminopyrimidin (VII.) (aus 3-Methyl-2,6-dioxy-4,5-diaminopyrimidin und Bernsteinsäure) krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser in Nadeln, reduziert ammoniakal. Silberlag. und gibt kein Abrauchen mit Salpetersäure einen roten Rückstand. Die zugehörige 3-Methylxanthin-8-propionsäure krystallisiert mit 1 Mol. W. und ist in h. W. l.; der Methylester bildet lange, biegsame Nadeln, in W. und A. ll., und gibt mit wss. Ammoniak das in Nadelchen krystallisierende Amid. — Die aus 1,3-Dimethyl-2,6-dioxy-4,5-diaminopyrimidin und Oxalysäure gewonnene Oxyacetylverb. liefert beim Erhitzen mit konz. Barythydratlag. das in W. wl. Barytsalz des Xanthinkörpers VIII., das mit verd. Schwefelsäure den Xanthinkörper liefert; dieser schm. bei 240° unter Zers. und ist in h.

W., Alkalien und konz. SS. II. — Das *Lactyl*derivat aus *3-Monomethyl-2,6-dioxy-4,5-diaminopyrimidin* u. *Milchsäure* gibt beim Erhitzen mit Kalilauge das *Xanthin*derivat (IX.), F. 283° (unter Zers.), II. in h. W., Alkalien und starken SS. — Aus *1,3-Dimethyl-2,6-dioxy-4,5-diaminopyrimidin* und *Acetursäure*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , entsteht ein Pyrimidinderivat, das beim Erhitzen mit Natronlauge das Xanthin (X.) gibt, F. 290°; in h. W. zl., in Alkalien und starken SS. II.

### Bibliographie.

- Bechterew, W. v., und Weinberg, R., Das Gehirn des Chemikers D. J. MENDELEJEV. Leipzig 1909. Lex. 8. 23 SS. mit 1 Bildnis u. 8 Tafeln. Mark 7.
- Die **Chemische Analyse**. Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem Gebiete der chemischen, technisch-chemischen und physikalisch-chemischen Analyse. Herausgegeben von B. M. Margosches. Band 7: Birkenbach, C., Untersuchungsmethoden an Wasserstoffsperoxyd. Stuttgart 1909. gr. 8. 142 SS. Mark 4,40.
- Band 1—6. 1907—1909 mit Fig. Mark 28,20.
- Donath, E., Über den Ersatz des Schwefelwasserstoffs in der qualitativen chemischen Analyse. Leipzig 1909. gr. 8. 63 SS.
- Fichter, F., Übungen in quantitativer chemischer Analyse. Basel 1909. 8. 138 SS. Mark 2,40.
- Gerlach, C., Ermittlung des Säuregehalts der Luft in der Umgebung von Rauchquellen u. Nachweis seines Ursprungs. Berlin 1909. 8. 29 SS. mit 4 Figuren. Mark 1,20.
- Gilman, A. F., Laboratory Outline for Determinations in Quantitative Chemical Analysis. Easton, Pa., 1908. 8. cloth. Mark 4.
- Hartogh, P. E., Beitrag zur Chemie der Mineralöle, nebst Anhang, enthaltend die Literatur über die Mineralöle. Bonn 1908. 8. 77 SS. Mark 2.
- Ihering, A. v., Die Gasmaschinen. Berechnung, Untersuchung u. Ausführung der mit gasförmigen und flüssigen Brennstoffen betriebenen Explosions- und Verbrennungskraftmaschinen. Zugleich 3. Auflage der deutschen Ausgabe von CHAUVEAUS „Die Gasmaschinen“. Teil II: Verbrennungsmaschinen. Leipzig 1909. gr. 8. 480 SS. mit 8 Tafeln u. 348 Figuren. Mark 24.
- Das jetzt vollständige Werk, 2 Tle., 1907—1909. 428 u. 480 SS. mit 8 Tafeln und 481 Figuren. Mark 41,50.
- Jahresbericht über die Leistungen in der Chemischen Technologie, mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1908. Jahrgang 54 (Neue Folge. Jahrgang 39). Bearbeitet von F. Fischer. Abteilung II: Organischer Teil. Leipzig 1909. gr. 8. XXVIII und 619 SS. mit 75 Figuren. Mark 15.
- Jahrgang 54, jetzt vollständig in 2 Abteilungen. 699 und 647 SS. mit 331 Figuren. Mark 30.
- Kolbe, E., Über chemische Zusammensetzungen und Verbrennungswärme der Entgasungsprodukte der hauptsächlichsten Steinkohlentypen. Zürich 1908. 8. 74 SS. mit Figuren. Mark 2.
- Lion, L., Über Radium u. seine Emanation. Leipzig 1908. 8. 38 SS. Mark 1,50.
- Pontio, M., Analyse du Caoutchouc et de la Gutta-Percha. Paris 1909. 8. 170 pg. av. 11 figures. Mark 2.