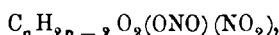


säure untersucht. Nach dem Verf. bildet Stickstoffdioxyd mit den Säuren der Reihe  $C_n H_{2n-2} O_2$ , so wie mit ihren Estern und Glyceriden in erster Linie Produkte der Formel



oder, wenn die Doppelbindung weit vom Carboxyl entfernt und in der Molekel die Gruppe  $\text{CH}_2 = \text{C}$  vorhanden ist, auch Körper  $C_n H_{2n-2} O_2 (\text{NO}_2)_2$ : die ersten gehen an der Luft in Körper der Zusammensetzung  $C_n H_{2n-2} O_2 \text{OHNO}_2$  über. Das Studium der Zersetzungspprodukte dieser Additionskörper kann zur Bestimmung der Lage der Doppelbindung in der Säure dienen. So hat Verf. das Produkt aus  $N_2O_4$  und Öl.säure mit Salzsäure er-

wärmt und dabei Pelargon- und Azclainsäure erhalten; hierdurch wird die Meinung von E. Wagner, daß die Doppelbindung in der Öl.säure zwischen dem 9. und 10. Kohlenstoffatom liegt, bestätigt.

— A. Fokin hat im Samen von einigen Pflanzen ein Ferment, das Fette in Glycerin und Fettsäuren spaltet, aufgefunden. — S. Dekker und B. Ssolonina berichten über die Struktur der Nitrosofarbstoffe von Thymol. — W. Worms hat eine Mitteilung über Albumine der Eier der Saatkrähe eingesandt. — A. Ossendowsky empfiehlt das Extrakt aus den Blumen des japanischen Iris (Iris Kaempferi hors.) als einen empfindlichen Indikator.

Sk.

## Referate.

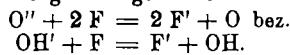
### Anorganische Chemie.

#### L. Gräfenberg. Beiträge zur Kenntnis des Ozons. (Z. anorgan. Chem. 86, 354.)

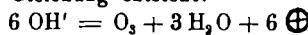
Bei der Elektrolyse wässriger Flußsäure bildet sich bekanntlich Ozon. Verf. hat versucht zu ermitteln, unter welchen Bedingungen maximale Ausbeuten an Ozon zu erhalten sind, und hat konstatiert, daß die Menge desselben mit der angewandten Stromdichte wächst, aber nicht proportional derselben zunimmt. Die Maximalausbeuten sind nicht viel günstiger als bei der Elektrolyse der Schwefelsäure, weil die Stromdichten infolge eintretenden Zerfalls der Elektroden über relativ geringe Beträge nicht gesteigert werden können. Diese geringe Beständigkeit bei der Flußsäureelektrolyse zeigten nicht nur Metallektroden, z. B. solche aus Platin, Iridium, Rhodium, Gold, bez. Legierungen dieser Metalle, sondern auch Elektroden aus Oxyden, z. B. aus Bleisuperoxyd.

Die Messung der elektromotorischen Kraft einer mit 10 proz. Ozon umspülten glatten Platin-elektrode gegen Wasserstoff ergab in Kalilauge den Wert 1,65 Volt, der sich durch Korrektion für Ozon von Atmosphärendruck auf 1,68 Volt erhöht.

Die Einwirkung des Fluors auf Wasser kann nach den Ionengleichungen stattfinden:



Die Reaktion kann beiden Gleichungen entsprechen, weil das Potential des Fluors hoch genug liegt, um Hydroxylionen (Potential 1,67 Volt) entladen zu können; dagegen erfolgt die Zersetzung des Wassers durch Chlor nur nach der ersten Gleichung, weil das Potential des Chlors (1,36 Volt) zwar über dem Potential der Sauerstoffionen (1,1 Volt), aber unter dem der Hydroxylionen liegt. Da bei der Einwirkung von Chlor auf Wasser kein Ozon gebildet wird, so wird man annehmen müssen, daß das letztere ausschließlich aus Hydroxylionen und zwar im Sinne der Gleichung entsteht:



Wird Ozon in  $1/1$ -normale Schwefelsäure eingeleitet, so erhält man eine oxydierend wirkende

Lösung, welche ihre oxydierenden Eigenschaften weder durch anhaltendes Durchleiten von Sauerstoff noch durch Aufkochen verliert, welche aber nicht nach Ozon reicht. Die oxydierende Substanz in dieser Flüssigkeit ist nicht mit Hydroperoxyd identisch, sie wird durch Platinmohr zersetzt und gibt mit Aceton ein Superoxyd, erinnert also an die Carosche Säure. Verf. glaubt, daß in der Lösung eine noch unbekannte Säure, die Ozonsäure, vorhanden ist, deren Anhydrid das Ozon darstellt. In ähnlicher Weise erklärt bekanntlich A. v. Baeyer das Auftreten der wenig beständigen Braunsfärbung, welche bei der Einwirkung von Ozon auf Kaliumhydroxyd entsteht (vgl. diese Zeitschr. 1902, 1004).

Kl.

#### E. Goldstein. Ueber Ozonbildung. (Berichte 86, 3042.)

Als Verf. evakuierte Entladungsgefäß in der Art variierte, daß er einen Teil derselben aus Quarzglas herstellte, machte sich bei der Entladung in der Umgebung des Quarzglases Ozon sowohl durch den Geruch, wie die Bläbung von Jodkaliumstärkepapier bemerkbar. Da diese Erscheinung bei aus Glas gefertigten Röhren nicht eintritt, so wurde sie durch die Durchlässigkeit des Quarzglases für ultraviolette Lichtstrahlen erklärt, welche, wie schon Lenard bemerkt hat, Luftsauerstoff ozonisieren. Wenn diese Annahme richtig war, so mußte auch in der Röhre selbst Sauerstoff ozonisiert werden können und zwar nicht nur in Quarzglas, sondern auch in gewöhnlichen Glassäulen. Die zum Nachweis dieser Schlüssefolgerungen angestellten Versuche haben in der Tat bestätigt, daß in den Entladungsrohren bei gleichzeitiger Kühlung Sauerstoff quantitativ in Ozon verwandelt wird.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß eine zylindrische, 12 mm weite und 10 cm lange Entladungsrohre, welche an einem Ende zur Kugel aufgeblasen war, möglichst weit evakuiert und dann bis zu mehreren Zentimetern Druck mit Sauerstoff gefüllt wurde. Dann wurde die mittels Hahn abgeschlossene Röhre mit flüssiger Luft gekühlt und der Strom hindurchgeschickt. Innerhalb kurzer Zeit verringert sich dabei der Druck in der Röhre auf etwa  $1/10$  mm, wie aus

den Lichterscheinungen und durch direkte Messung konstatiert wurde. Man läßt nun von neuem bis auf einige Zentimeter Druck Sauerstoff einströmen, schließt wieder den Strom u. s. f. Die Innenwand der Röhre bedeckt sich dann bald mit einer dunkelblauen Haut von flüssigem Ozon, welches beim Herausnehmen aus der flüssigen Luft (bei der Darstellung etwas größerer Mengen auch ohne das) zunächst zu einem dunkelblauen Tropfen zusammenfließt. (Explosion trat, da eine weitere Erwärmung des flüssigen Ozons durch rasches Vergasen unter sehr niederem Druck vermieden wurde, nicht ein. Die von Ladenburg beobachtete Explosion dürfte auf Siedeverzug zurückzuführen sein. D. Ref.) Der während der Entladungen sich ausbildende Druck von  $\frac{1}{10}$  mm stellt die Dampfspannung des flüssigen Ozons bei der Temperatur der flüssigen Luft dar und wird deshalb auch durch Evakuieren nicht verändert, solange die Röhre Ozon enthält. Deshalb ist auch die diesem Druck entsprechende Lichterscheinung in der Röhre ganz konstant und erlaubt, wenn man die Kühlung mit flüssiger Luft und die Entladungen dauern läßt, beliebig lange das Spektrum reinen verdünnten Sauerstoffs resp. Ozons zu untersuchen, was bisher nicht möglich war, da bei den bisherigen Untersuchungen das Spektrum des Sauerstoffs stets nach einigen Sekunden durch das Spektrum von Kohlenstoffverbindungen ersetzt wurde, welche jedenfalls durch Einwirkung des Sauerstoffs auf die Fettsschicht der Hähne oder Verunreinigungen der Gefäßwand entstanden. Unterbricht man die Entladung (bei Fortdauer der Kühlung), so beobachtet man nach einigen Minuten beim Wiedereinsetzen des Entladens das Spektrum des Kohlenoxyds, welches aber nach einigen Sekunden wieder dem reinen Sauerstoffspektrum weicht. Verf. erklärt diese Erscheinungen durch die Annahme, daß auch bei der Temperatur der flüssigen Luft durch die Einwirkung des Ozons auf die Fettungen etc. Kohlenstoffverbindungen gebildet werden; während der Sistierung der Entladung entsteht hierbei Kohlenoxyd und event. andere organische Verbindungen, von denen das erstere auch bei der Temperatur der flüssigen Luft eine erhebliche Dampfspannung hat, dagegen bildet sich während der Entladungen direkt Kohlendioxyd, das in festem Zustand niedergeschlagen wird und die Leuchterscheinungen deshalb nicht beeinflußt. Kl.

#### J. Meyer. Das Atomgewicht des Fluors. (Z. anorgan. Chem. 86, 313.)

Zur Atomgewichtsbestimmung des Fluors benutzt Verf. die Umwandlung des Calciumoxyds in Fluorcalcium, welche den Vorteil bietet, daß keine bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Produkte gebildet werden und daß zur Berechnung nur das mit recht großer Genauigkeit bestimmte Atomgewicht des Calciums zu berücksichtigen ist. Zur Darstellung des Calciumoxyds geht Verf. vom Calciumnitrat aus, welches zunächst in konzentrierter Lösung mit wenig Schwefelsäure behandelt, dann fünf Mal aus wenig Wasser umkristallisiert, getrocknet und mit Äther-Alkohol extrahiert wurde. Das so von Baryum und Strontium befreite Salz wurde dann in wässriger Lösung

mit reinem Ammoniumcarbonat längere Zeit digeriert und das erhaltene durch die anhaltende Digestion mit Ammoniumcarbonat von anhaftendem Magnesium befreite kohlensaure Calcium in einem Platintiegel im elektrischen Ofen auf 1000 bis 1100° erhitzt. Während des Erhitzen wird durch den Tiegel, der zu diesem Zwecke mit einem aufgeschliffenen Deckel versehen ist, den zwei Röhren durchsetzen, ein von Kohlendioxyd und Wasserdämpfen befreiter Luftstrom geleitet. Diese Behandlung wird fortgesetzt, bis Gewichtskonstanz eingetreten ist. Das entstandene Calciumoxyd kann nicht direkt in Fluorcalcium umgewandelt werden, weil bei der Einwirkung von Flußsäure auf das Oxyd eine so heftige Reaktion stattfindet, daß Verluste unvermeidlich sind und bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffgas die Reaktion unvollständig bleibt. Deshalb wurde das sorgfältig gewogene Calciumoxyd zunächst mit Wasser behandelt, dann vorsichtig Salzsäure zugegeben, und die erhaltene Lösung wiederholt mit reiner Flußsäure abgedampft. Die Flußsäure wurde aus käuflicher erhalten, indem diese mit etwas Kaliumcarbonat versetzt, die vom abgeschiedenen Kieselfluorkalium geschiedene Lösung mit Permanganat entsfärbt und rektifiziert wurde.

Als Mittel aus 5 Analysen wurde das Atomgewicht des Fluors zu 19,036 gefunden mit einem wahrscheinlichen Fehler von  $\pm 0,00149$ . Kl.

#### F. Warschauer. Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphate. (Z. anorgan. Chem. 86, 187.)

Das von Fleitmann als dimetaphosphorsaures Kupfer bezeichnete Salz stellt Verf. dar, indem er reines Kupferoxyd in krystallisierte Phosphorsäure einträgt, welche in einem Überschuß von ca. 5 Proz. angewendet wird. Die zweckmäßig mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzte Mischung wird allmählich auf ca. 400° erhitzt. Die erhaltene undeutlich krystallinische Masse wird durch Auswaschen mit viel Wasser gereinigt; das reine Produkt entspricht der Formel  $(CuP_2O_6)_n$ . Bei anhaltender Einwirkung von Schwefelwasserstoffwasser wird das Salz zersetzt; die vom Kupfersulfid getrennte Lösung wurde mit Natronlauge neutralisiert und hinterließ beim freiwilligen Verdunsten ein in Spießen krystallisierendes Natriumsalz. Dieses Salz kann auch entgegen den Angaben Fleitmanns durch Digestion des staubfeinen gepulverten Kupfersalzes mit Natriumsulfidlösung dargestellt werden. Im krystallisierten Zustand entspricht es der Formel  $(Na_2P_2O_6)_n \cdot 2nH_2O$ .

Um zu untersuchen, ob die Fleitmannsche Formulierung des Kupfers und demzufolge auch des aus ihm erhaltenen Natriumsalzes als Dimetaphosphate der Konstitution der Verbindungen entspricht, wurden Leitfähigkeitsbestimmungen des Natriumsalzes ausgeführt. Die hierbei für die Differenz  $\lambda_{1024} - \lambda_{32}$  gefundene Zahl 40,6 spricht nach der Ostwald-Waldenschen Valenzregel dafür, daß die den Salzen zu Grunde liegende Säure vierbasisch ist, sodaß die beschriebenen Verbindungen nicht Dimetaphosphate, sondern Tetrametaphosphate darstellen, das Natriumsalz also der Formel  $Na_4P_4O_{12} \cdot 4H_2O$  entspricht. Die Resultate von Überführungsversuchen bestätigten diese Schluß. — Das analoge Baryumsalz hat

Verf. durch Erhitzen des aus Baryumcarbonat und Phosphorsäure erhaltenen Baryumorthophosphats auf ca.  $400^{\circ}$  erhalten. Es gelingt nicht, aus diesem Salz durch Schwefelsäure reine Tetrametaphosphorsäure zu erhalten, weil diese beim Behandeln mit Schwefelsäure teilweise in Pyro- und Orthophosphorsäure verwandelt wird. — Das durch Erhitzen von Aluminiumhydroxyd mit Phosphorsäure auf  $400^{\circ}$  erhaltenes Aluminiumsalz bildet tetraederförmige Kryställchen. Bei der Digestion des Salzes mit Ammoniak findet eine teilweise Umwandlung in Pyrophosphorsäure statt; das bei der Zersetzung mit Bicarbonat entstehende Natriumsalz ist nicht einheitlich, es stellt wahrscheinlich ein Gemenge von tetra- und hexametaphosphorsaurem Salz dar.

Beim Erhitzen von Phosphorsäure mit Bleioxyd entsteht bei Temperaturen bis  $400^{\circ}$  tetrametaphosphorsaures Blei, das durch die Leichtigkeit ausgezeichnet ist, mit welcher es von Schwefelalkalien zersetzt wird. Beim Erhitzen über  $400^{\circ}$  und nachfolgenden Schmelzen entsteht ein anderes Salz, welches bei der Umsetzung mit Natriumsulfid ein glasiges Natriumsalz lieferte, das nach seinem Verhalten bei der Leitfähigkeitsbestimmung und seinen Reaktionen wohl als hexametaphosphorsaures Salz angesehen werden muß. Kl.

#### O. Ruff. Darstellung von Sulfamid. (Berichte 36, 2900.)

Zur Darstellung von Sulfamid sättigt man 400 g stark gekühltes Chloroform mit Ammoniak und läßt so lange eine Lösung von 100 g Sulfurylchlorid in Chloroform zutropfen, bis die Reaktion weniger heftig zu verlaufen beginnt. Dann wird die Chloroformlösung von neuem mit Ammoniak-gas gesättigt, weiter Sulfurylchlorid zugegeben und in gleicher Weise fortgefahren, bis das Chlorid aufgebraucht ist. Beim 24 Stunden langen Stehen setzt die Lösung einen zähen Rückstand ab, der durch Erhitzung auf  $100^{\circ}$  vom überschüssigen Ammoniak befreit, dann mit dem 2—3-fachen Volumen heißem Sand gut verrieben und im Soxhlet 4—6 Stunden lang mit Essigester extrahiert wird. Das Sulfamid krystallisiert aus der Lösung zum Teil direkt, zum Teil nach dem Eindampfen aus und ist nach einmaligem Umkristallisieren rein. Kl.

#### K. A. Hofmann und F. Zerban. Ueber radioaktives Thor. (Berichte 36, 3093.)

Die Aktivität frisch bereiteter Thorpräparate ist verschieden stark und annähernd dem Urangehalt der verwendeten Mineralien proportional. Nach  $1\frac{1}{2}$ —2-jährigem Aufbewahren zeigen aber die verschiedenen Präparate ziemlich gleichmäßig sehr geringe (durchdringende)  $\beta$ -Aktivität, während die ionisierende  $\alpha$ -Strahlung nur bis zu der Stärke der Aktivität von Uranpräparaten sank und sich dann kaum noch verminderte. Es verbleibt ein Rest von  $\alpha$ -Aktivität, welcher weder durch 100-stündiges Glühen und durch die bei der Reduktion mit Magnesium im Wasserstoffstrom entwickelte Hitze noch durch Fällen der Mischung der Chloridlösung mit der 50-fachen Menge Chlorbaryum mittels Schwefelsäure entfernt wird. Die Aktivität der Thorpräparate ist wahrscheinlich durch Induktion seitens des Urans entstanden. Aus uran-

freien Materialien gewonnene Thorpräparate besitzen keine primäre Radioaktivität.

Die zum Teil stark aktiven Thorpräparate aus Uranmineralien unterscheiden sich durch das Abklingen der Aktivität von dem Debierneischen Aktinium (aus Pechblende); letzteres bleibt jahrelang sehr kräftig aktiv. Die aus dem Oxalat gewonnene Erde zeigt annähernd die Reaktionen der Tonerde, unterscheidet sich aber von dieser dadurch, daß sie aus der Lösung in Ammoniumoxalat weder durch Ammoniak noch durch Säure gefällt wird, sodaß sie aus der Lösung durch Eindampfen und Verglühen gewonnen werden muß. Die ionisierende Wirkung des Präparats übertrifft die des Uranoxyduloxys um das 1500-fache, die durch ein  $\frac{1}{2}$  mm dickes Aluminiumblech dringende Aktivität ist der des Uranoxyds dagegen nur um das 10-fache überlegen; die Phosphoreszenz an Sidotscher Blende war deutlich erkennbar, die Emanation gering. Das zu 63,32 gefundene Äquivalentgewicht weicht von dem des Thoriums (58,1) nicht unerheblich ab. Trotzdem halten die Verf. es für fraglich, daß im Aktinium ein vom Thorium verschiedenes Element vorliegt, und rechnen mit der Möglichkeit, daß durch eine sehr starke Induktion auch die chemischen Eigenschaften der Elementaräthe modifiziert werden können. Die Beständigkeit der Radioaktivität des Präparats ist an sich kein Beweis dafür, daß diese Aktivität primärer Natur ist, da auch mit Radiumlösung aktivierte Palladium- und Silberstücke ihre ionisierende Kraft lange bewahren. Kl.

#### W. Marckwald. Ueber den radioaktiven Bestandteil des Wismuts aus Joachimsthaler Pechblende. (Berichte 36, 2662.)

Verf. hat bei der Verarbeitung von 2000 kg Pechblende 6 kg Wismutoxychlorid erhalten, welche bei der weiteren Verarbeitung auf Radiotellur (vgl. diese Zeitschr. 1903; 61) 1,5 g dieses Produkts liefern. Das letztere enthält indes noch beträchtliche Mengen nicht aktiver Substanz. Zur weiteren Reinigung wurde es in das Chlorid verwandelt und die Lösung des letzteren mit salzaurem Hydrazin gefällt. Wenn das hierbei ausfallende gewöhnliche Tellur noch einmal gelöst und die Fällung wiederholt wird, so erweist sich das ausgeschiedene Tellur als fast inaktiv. Die in den vereinigten Filtraten befindliche aktive Substanz wurde nach der Konzentration der Lösung durch Zinnchlorür abgeschieden. Es wurde ein 4 mg wiegender dunkler Niederschlag gewonnen, der vielleicht noch nicht ganz einheitlich ist. Das Filtrat von dieser Fällung enthält noch geringe Mengen aktiver Substanz, welche der überschüssiges Zinnchlorür enthaltenden Lösung dadurch entzogen werden kann, daß diese mit einer Lösung von telluriger Säure versetzt wird, wobei der aktive Körper mit dem Tellur fällt. Ein Wismutstab fällt die aktive Substanz aus der Zinnchlorür haltenden Lösung erst dann, wenn diese mit etwas Bromwasser versetzt wird. Die aktive Substanz löst sich leicht in kalter verdünnter Salpetersäure. Aus ihrer Chloridlösung wird sie durch metallisches Kupfer, Zinn, Antimon etc. niedergeschlagen. Ein auf einer Kupferplatte von 4 qcm Oberfläche hervorgerufener Niederschlag von  $\frac{1}{100}$  mg genügte,

um auf einem Zinkblendedschirm ein intensives Leuchten hervorzubringen.

Gieselsches Polonium gibt mit Zinnchlorür keinen sichtbaren Niederschlag, weil es frei von Tellur ist; filtriert man aber die Lösung, so bemerkt man auf dem Filter deutliche Braunsärbung, das Filter zeigt sich nach dem Auswaschen stark radioaktiv, riecht stark nach Ozon und zerfällt nach einigen Wochen. Das Filtrat wurde, wie oben, mit tellriger Säure behandelt. Isoliert man nun aus der restierenden Lösung das Wismut, so zeigt dasselbe nur noch geringe  $\alpha$ -, neben unerheblich verminderter  $\beta$ -Strahlung.

Giesel (vgl. diese Zeitschr. 1903, 920) hat durch Eintauchen eines Wismutstückchens in Radiumbromidlösung das Wismut radioaktivieren können. Dieser Vorgang, den Verf. bestätigt, entspricht aber nicht der Fällung des Radiotellurs, da der aktive Bestandteil der Lösung nicht vollständig, ja nicht einmal in merklicher Menge entzogen wird. Auch wenn man eine Radiumlösung mit tellriger Säure und Zinnchlorür versetzt, fällt das Tellur stark aktiv aus, aber als das abgeschiedene Metall gelöst und auf Kupfer wieder niedergeschlagen wurde, war der Niederschlag kaum noch aktiv; die ursprüngliche Aktivität des Tellurs beruhte somit jedenfalls auf Induktion. Kl.

#### E. Baur. Nochmals die Autoxydation der Cerosalze. (Berichte 36, 3088.)

C. Engler hatte im Gegensatz zum Verf. aus seinen Versuchen geschlossen, daß ein Atom Cer höchstens 1 Atom Sauerstoff aufnehmen könne (vgl. diese Zeitschr. 1903, 919), während Verf. das Verhältnis 1 Atom Cer zu  $1\frac{1}{2}$  Atom Sauerstoff gefunden batte. Bei wiederholten Versuchen hat Verf. Resultate erhalten, welche seine früheren bestätigen. Das Ergebnis spricht gegen die Englersche Superoxydtheorie der Autoxydationsvorgänge. Kl.

#### H. Moissan und W. Manchot. Darstellung und Eigenschaften eines Rutheniumsilicids. (Berichte 36, 2993.)

Mit Carborundum verunreinigtes Rutheniumsilicid  $RuSi$  wird erhalten, wenn ein Gemisch von 1,5 g Ruthenium und 7 g krystallisiertem Silicium im Kohleschiffchen durch einen Strom von 600 Amp. und 120 Volt erhitzt wird. Die Reaktion ist in 2–3 Minuten beendet. Zur Isolierung des Silicids wird der erhaltene Regulus zerstoßen und sukzessive mit warmer verdünnter Natronlauge und einem Gemisch von Flüssigkohle und Salpetersäure behandelt. Die Trennung vom Carborundum gelingt bei der Verschiedenheit der spezifischen Gewichte durch Behandeln mit Methylejodid. — In reinem Zustand wird das Silicid erhalten durch Erhitzen eines Gemisches von 1,5 g Ruthenium, 15 g Silicium und 5 g Kupfer und weitere Behandlung des Produkts mit Natronlauge und Flüssigkohle-Salpetersäure.

Das Silicid bildet harte Krystalle von der Dichte 5,4 bei  $+4^{\circ}$ , welche Bergkrystall, Rubin und Topas, nicht aber Diamant ritzen. Von Fluor wird es in der Kalte unter Feuererscheinung angegriffen, von Chlor langsam und unvollständig bei  $500^{\circ}$ , von Brom und Jod gegen  $600^{\circ}$ ; beim

raschen Erhitzen im Sauerstoffstrom verbrennt es mit hellem Glanz; auch beim Erhitzen mit Schwefeldämpfen, sowie mit Natrium und Magnesium wird es zerstört; dagegen greifen Säuren die Verbindung selbst beim Kochen nicht an, nur das Gemisch von Flüssigkohle und Salpetersäure reagiert in der Wärme, aber äußerst langsam. Zur Analyse wurde das Silicid in einem Gemisch von trockenem Kohlenoxyd mit sehr viel Chlor erhitzt, wobei Siliciumchlorid entweicht, in dem rückständigen Gemenge von Rutheniumchlorid mit unverändertem Silicid das erstere durch Erhitzen im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert, und dieses durch warme Hypochloritlösung, welche metallisches Ruthenium aufnimmt, vom Silicid getrennt. Kl.

#### A. Müller. Ueber die Klassifikation der Kolloide.

(Z. anorgan. Chem. 36, 340.)

Die Kolloide zeigen kein einheitliches Verhalten. Eine Anzahl von ihnen läßt sich durch Ein dampfen konzentrieren, eventuell auch auf noch höhere Temperaturen erhitzen, ohne zu gelatinieren, während andere beim Erhitzen leicht Gelbildung zeigen; einige werden mit größter Leichtigkeit durch Elektrolyte (Säuren und Salze) gefällt, während andere gegen viele Elektrolyte beständig sind, oder zur Auflösung erhebliche Mengen der letzteren gebrauchen.

Um diese Verschiedenheit zum Ausdruck zu bringen, teilt Verf. die gesamten Kolloide in zwei große Klassen ein, von denen die erstere diejenigen Kolloide umfaßt, welche als Suspensionen feiner Teile aufgefaßt werden müssen, während die zweite Gruppe wahre Lösungen sehr hochmolekularer Verbindungen, z. B. der Eiweißkörper darstellt.

In der ersten Gruppe, zu denen besonders die Metallhydrosole zu rechnen sind, werden zwei Untergruppen unterschieden, je nachdem das betreffende Medium Wasser oder eine ähnliche Flüssigkeit geringer Viskosität oder eine Masse von sehr hoher Viskosität ist, wie Gelatine und Glas (Goldrubinglas). — Die kolloidalen Lösungen der ersten Gruppe zeigen keinen osmotischen Druck und der suspendierte Körper diffundiert nicht durch Membranen; die Koagulation durch Elektrolyte ist als kapillarelektrischer Vorgang aufzufassen. — Die Hydrosole der zweiten Gruppe zeigen als wahre Lösungen osmotischen Druck, der dem hohen Molekulargewicht entsprechend aber sehr gering ist, und die Koagulation findet wahrscheinlich unter Änderung der chemischen Zusammensetzung statt. Kl.

#### Agrikultur-Chemie.

##### Th. Pfeiffer, F. Moszeik, G. Lemmermann und C. Wälznitz. Stallmist-Konservierung und Superphosphatgips, Kainit und Schwefelsäure. (Biederm. Centr. f. Agric.-Ch. 32, 15.)

Die Untersuchungen führten zu folgenden Ergebnissen: 1. Die Stickstoffverluste des Stallschlotes erreichen bereits im Stalle eine ziemlich bedeutende Höhe. 2. Das tägliche Ausmisten bedingt erheblich geringere Stickstoffverluste, als wenn der Dünger sieben Tage unter den Tieren liegen bleibt. Diese Tatsache widerspricht aber durchaus nicht den günstigen Erfahrungen, die mit der Tiefstall einrichtung gemacht worden sind. 3. In der

wärmeren Jahreszeit sind die Stickstoffverluste sowohl im Stalle, als auch in der Düngerstätte wesentlich höher, als in den Wintermonaten. 4. Kainit und Superphosphatgips, in Mengen von 1,5 kg bez. 2,0 kg auf 1000 kg Lebendgewicht der Tiere angewendet, sind mit Bezug auf die Stickstoffverluste bei sonstiger guter mechanischer Pflege des Düngers wirkungslos. 5. Ein Zusatz von Schwefelsäure vermindert die Stickstoffverluste ganz erheblich. Dies darf aber nicht verhindern, in jedem einzelnen Falle reifliche Erwägungen darüber anzustellen, ob die erzielten Vorteile die Kosten und sonstigen Übelstände der Schwefelsäureanwendung tatsächlich aufwiegen. 6. Der Stickstoff entweicht aus den lagernden Dungmassen höchstwahrscheinlich zum überwiegend größten Teile in elementarer Form.

Rh.

**A. Petermann.** Ueber den Düngewert der Martinschlacken. (Bull. de l'institut chim. et bactériol. de l'état Gembloux; Biederm. Centr. f. Agric.-Ch. 32, 65.)

Die Schlacken enthielten zwischen 2,12—10,8 Proz.  $P_2O_5$ , in Mineralsäuren löslich, 8,31—25,74 Proz. lösliche Kieselsäure und zwischen 0,19—3,7 Proz. freien Ätzkalk. Vegetationsversuche verliefen völlig normal, vielleicht bewirkt sogar in den mit dieser Schlacke gedüngten Pflaumen der höhere Kieselsäuregehalt eine größere Widerstandskraft gegenüber dem Brände. Jedenfalls geht aus den Erntergebnissen hervor, daß die Martinschlacke ein brauchbares Phosphorsäure-Düngemittel ist.

Rh.

**H. Römer, E. Mayer, F. Katz, G. Geisthof, H. Wilfarth und G. Wimmer.** Die Wirkung des Kali ums auf das Pflanzenleben. (Nach Vegetationsversuchen mit Kartoffeln, Tabak, Buchweizen, Senf, Cichorien und Hafer [Arbeiten der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft; Biederm. Centr. f. Agric.-Ch. 32, 28].)

In Fortsetzung früherer Untersuchungen aus dem Jahre 1898 wurden besonders eingehend Kartoffeln und Tabak untersucht. Studiert wurde a) Wirkung des Kali auf die äußere und innere Gestaltung der Pflanze. Mit zunehmender Kaligabe steigt die Entwicklung der Pflanzen, insbesondere der Organe, in denen Fett, Zucker oder Stärke abgelagert wird. Kalimangel bewirkt bei allen Pflanzen eine gewisse Zerrüttung des Organismus und dadurch eine große Widerstandsfähigkeit der Pflanzen gegen alle möglichen äußeren Einflüsse, im Gegensatz zu den nur äußerlichen Veränderungen der Pflanzen bei Stickstoff- oder Phosphorsäremangel. — b) Wirkung des Stickstoffs bei gleichzeitigem Kalimangel. Kalimangel mit viel N gibt wenig Knollen oder Körner im Verhältnis zur Gesamternte, Kalimangel mit wenig N gibt größere Knollen- oder Körnerprozente. Ebenso ist die gebildete Stärke, in Prozenten der ganzen Ernte ausgedrückt, bei viel N wesentlich geringer als bei wenig N, wenn zugleich Kalimangel vorhanden ist. — c) Verdunstung. Dieselbe steigt natürlich mit der Kaligabe. Berechnet man die Verdunstung aber pro 1 g Trockensubstanz, so fällt die Verdunstungszahl mit steigender Kaligabe. — d) Wirkung verschiedener Kali-

salze. Die dabei beobachteten Unterschiede waren nur gering. — e) Wirkung des Kalis auf die Stärkebildung. Kali- und Stärkebildung hängen eng zusammen, wenn auch noch nicht entschieden ist, ob und inwieweit das Kali bei der Stärkebildung direkt beteiligt ist. Für die Praxis ist aber die Notwendigkeit der Kalizufuhr für die Pflanzen erwiesen. — f) Wirkung des Natron. Diese Frage läßt sich noch nicht endgültig entscheiden. — g) Kaliaufnahme. 90—95 Proz. von dem gegebenen Kali finden sich im allgemeinen in der Pflanze wieder. — h) Kalibedarf. Um 100 kg frische Kartoffelknollen zu erzeugen, sind 0,51 kg aufnehmbares Kali im Boden erforderlich. Für Tabak sind für eine Blätterernte von 100 kg (Sandgut, Fettgut und Bestgut zusammen, lufttrocken mit 18 Proz. Wasser) etwa 4,2 kg Kali notwendig. Zur Erzeugung von 100 kg grüner Senf pflanzen (83 Proz. Wasser gerechnet) müssen 0,103 kg Kali vorhanden sein, für 100 kg frischer Cichorien etwa 0,8 kg Kali.

Rh.

**P. Kossowitsch.** Die Rolle der Pflanzen bei der Lösung der Nährstoffe des Bodens, die sich in letzterem im ungelösten Zustande befinden. (Z. für experim. Landw.; Biederm. Centr. f. Agric.-Ch. 32, 44.)

Die Ergebnisse der Versuche werden folgendermaßen zusammengefaßt: 1. Unter den Faktoren, durch deren Einwirkung die ungelösten Nährstoffe des Bodens in Lösung gebracht werden, kann den Pflanzen unter gewissen Bedingungen eine wesentliche Rolle eigen sein, und auf diesem Wege können die Pflanzen auch im stande sein, sich die zu ihrer Ernährung notwendige Nahrung zu sichern. 2. Die lösende Wirkung der Pflanzen auf den Boden kommt, wie es scheint, hauptsächlich durch die Kohlensäureausscheidung des Wurzelsystems zur Betätigung. 3. Die verschiedene Befähigung der Pflanzen, schwerlösliche Kalkphosphate auszunutzen, wird ihre Erklärung am wahrscheinlichsten in den ungleichen Kohlensäuremengen finden, die von den Wurzeln der verschiedenen Pflanzen ausgeschieden werden. 4. Die landwirtschaftlichen Kulturpflanzen sind dazu befähigt, sich aus äußerst schwachen Lösungen mit Phosphorsäure zu ernähren: die Feststellung dieses Fakts widerspricht aber nicht dem Satze, daß die Pflanzen selbst daran beteiligt sind, die ungelöste Phosphorsäure des Bodens in den löslichen Zustand überzuführen und auf diese Weise ihre Entwicklung auf Kosten derjenigen Nährstoffe des Bodens sicherzustellen, die sich darin in ungelöstem Zustande befinden.

Rh.

**O. Kellner, J. Volhard und Fr. Houcamp.** Untersuchung über die Zusammensetzung und Verdaulichkeit der getrockneten Kartoffeln. (Deutsche landw. Presse; Biederm. Centr. f. Agric.-Chemie 32, 50.)

Die Versuche betrafen ein Präparat der Aktien-Maschinenbau-Anstalt vorm. Venuleth & Ellenberger in Darmstadt. Nach der Analyse war aus den Kartoffeln ein Teil des Fruchtwassers entfernt worden. Mit kaltem Wasser angerührt, lieferte das Präparat einen weichen Brei von annähernd der Beschaffenheit der gedämpften Kar-

toffeln. Schon daraus ist zu schließen, daß das Trockenfutter ohne Nachteil an die Stelle der sonst in gekochtem oder gedämpftem Zustande zur Verfütterung gelangenden Kartoffeln treten kann. Ein Anbrühen, nochmaliges Kochen oder Dämpfen war bei dem übrigens sehr haltbaren Präparat nicht erforderlich, sodaß die getrockneten Kartoffeln vor den rohen verschiedene Vorzüge, besonders auch in diätetischer Hinsicht besitzen. Rh.

J. Klein, Schweinefütterungsversuche mit Fischfuttermehl, Maiskeimölkuchenmehl und Weizenkleie. (Milchzeitung; Biederm. Centr. f. Agric.-Ch. 32, 53.)

Maiskeimölkuchenmehl zeigte dieselbe Wirkung wie Gerste, während Weizenkleie hinter derselben zurückblieb. Die Unkosten stellten sich bei Gerste

und Maiskeimölkuchenmehl gleich, bei Weizenkleie waren sie etwas erhöht. Verf. folgerte aus seinen Versuchen ferner, daß bei Anwendung von Mastrationen ein höherer Proteingehalt keine bessere Wirkung ausübt, sondern daß es vielmehr bei der Schweinemast mehr auf den Gehalt an verdaulichen Nährstoffen überhaupt, als auf den Eiweißgehalt derselben anzukommen scheint. Dem Nährstoffverhältnis wird daher mit Recht nicht mehr die Bedeutung wie früher beigemessen. Immerhin ist eine intensivere Fütterung anzuraten. Die Fischmehlfütterung ergab durchaus ungünstige Resultate, eignet sich danach nicht zur Mast, zumal dieses Futtermittel die Freßlust verringert. Ein Fischgeschmack ließ sich bei den geringen Mengen des verwandten Fischfuttermeahls im Fleisch nicht konstatieren. Rh.

## Patentbericht.

### Klasse 8: Bleicherei, Wäscherei, Färberei, Druckerei und Appretur.

Färben von Gemischen von Wolle und Baumwolle mittels Oxydations-Anilinschwarz. (No. 145403; Zusatz zum Patente 141234 vom 18. November 1900<sup>1)</sup>. Dr. Georg Bethmann in Leipzig.)

**Patentanspruch:** Eine Ausführungsform des durch Patent 141234 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß die Halbwolle ohne vorherige Behandlung mit Säure mit einer nach dem Verfahren des Patentes 130309<sup>2)</sup> hergestellten Anilinklotzmischung imprägniert und hierauf gemäß dem durch Patent 141234 geschützten Verfahren weiter behandelt wird, wobei die bei der Entwicklung der Baumwollfärbung freiwerdende Salzsäure die Neutralisation der Wolle bewirkt.

Verfahren beim Färben von Indigo in der Küpe. (No. 144788. Vom 15. April 1900 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Das Färben von Textilstoffen mit Indigo in der Küpe unterscheidet sich von dem Färben mit anderen Farbstoffen vor allem dadurch, daß es bisher nicht möglich war, tiefe Färbungen von Indigo in einer Färbeoperation, in „einem Zuge“, herzustellen. Dies beruht darauf, daß das Indigoweiß in den gebräuchlichen Küpen nur im beschränkten Maße Affinität zur tierischen oder pflanzlichen Faser besitzt. Es ist nun gelungen, das zeitraubende Färben in mehreren Zügen zu vermeiden und Indigofärbungen von viel größerer Farbtiefe in einem Zuge auf der Faser wasch- und reibecht zu fixieren, als es bisher möglich war. Es wurde nämlich festgestellt, daß die Affinität des freien Indigoweiß zur Faser viel größer ist als die des Indigoweiß-Natron- oder Kalksalzes, wie sie in den bisher gebräuchlichen Küpen stets vorhanden sind. Nur war es bisher nicht möglich, in einer Küpe, die das freie Indigoweiß ent-

hielt, d. h. in einer neutralen oder sogar sauren Küpe Färbungen zu erzielen; denn das freie Indigoweiß verhält sich wie eine Säure, die zu ihrer Lösung eines Überschusses von Alkali bedarf und aus der Lösung durch schwache Säuren, selbst durch Kohleusäure, unlöslich abgeschieden wird. Durch Zusatz gewisser Substanzen, wie z. B. Gummi, Leim, Gelatine, Dextrin, Stärkekleister u. s. w., gelingt es nun, das Ausfallen des Indigoweiß in der neutralen oder sogar sauren Küpe zu verhindern, und man kann ferner in derartig beschickten Küpen in einem Zuge reibechte Färbungen von einer Farbtiefe erhalten, wie man sie bisher nur durch Färben in mehreren Zügen bekommen konnte.

**Patentanspruch:** Verbesserung beim Färben von Indigo in der Küpe, dadurch gekennzeichnet, daß man das Färben der vegetabilischen oder animalischen Faser in einer Küpe vollzieht, welche während des Färbevorganges oder unmittelbar vor dem Eingehen der Ware durch Zufügen von Säuren oder sauren Salzen bis zur neutralen oder sauren Reaktion nach vorheriger Zugabe von Stärke, Gummi, Leim, Dextrin, Albumin oder ähnlichen Substanzen, welche das Ausfallen des Indigoweiß in neutraler oder saurer Lösung hindern, abgesättigt ist.

Herstellung bunter Effekte auf Geweben durch Fixieren von Naphtholdämpfen auf vorgedruckte Stoffe und nachträgliche Entwicklung in Diazolösungen. (No. 145375. Vom 6. Oktober 1901 ab. Camille Schoen und Etienne Schweitzer in Mühlhausen i. Els.)

Werden Gewebe, welche mit irgend einem basischen Farbstoff vorgedruckt sind, einer mit  $\beta$ -Naphthol gesättigten Atmosphäre ausgesetzt, so werden diese Dämpfe durch den mit Türkischrotöl präparierten Stoff festgehalten. Bei nachträglicher Entwicklung in Diazolösung behalten die vorgedruckten Stellen ihre Farben, während der Boden je nach dem angewendeten Entwicklungsbad oder der betreffenden Farbe z. B. rot oder granat gefärbt wird.

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1903, 422.

<sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1902, 382.