

Apparate.

H. E. Barnard u. H. E. Bishop, *Ein verbesserter Kondensationsapparat*. Der App. hat den Zweck, die gleichzeitige und bequeme Ausführung mehrerer Dest. bei möglichst geringer Raumbeanspruchung zu gestatten. Er besteht aus einer Reihe von Kühlern, welche so angebracht sind, daß ihre Neigung in der Längsrichtung des App. liegt. Die Kühler sind so hintereinander verbunden, daß der App. nur einen Wasserzufluß und -abfluß hat. Neben der Kühlerreihe läuft ein Gestell, welches als Träger für die Destillationsgefäße dient, jedes derselben steht also seitlich vom zugehörigen Kühler und wird mit diesem durch ein besonders gestaltetes Rohr verbunden. Von oben gesehen erscheint bei dieser Anordnung jeder einzelne Destillationsapparat rechtwinklig gebrochen, u. zwar liegt der Scheitelpunkt des Winkels am oberen Kühlerende. Für jedes Destillationsgefäß ist an einem Gaszuführungsrohr ein Bunsenbrenner angebracht. Die Benutzung des App. empfiehlt sich bei *Wasseranalysen* und *Best. von N und Alkohol*. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 999—1002. 1/8. [8/6.] Indianapolis. Ind. State Lab. of Hygiene.)
FRANZ.

Erich Kaiser, *Ein verbesserter Trennungsapparat für schwere Lösungen*. In der bauchig erweiterten Mitte eines 17 cem fassenden, oben und unten durch eingeschliffene Glasstöpsel verschlossenen Rohres ist ein durchbohrter Glashahn so eingesetzt, daß dessen senkrecht gestellte Bohrwandung und die Innenwand des Rohres einen überall gleich weiten Cylinder darstellen. Der verbreiterte Rand des unteren Stopfens ist zum Auffangen etwa austretender Fl. aufwärts gebogen. Die Glasbläserei **H. KOBE & Co.**, Berlin NW. 100, Hannoversche Str., ist Lieferantin. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 475—77. 1/8. Giefßen.)
HAZARD.

E. H. Riesenfeld u. H. E. Wohlers, *Ein neuer Spektralbrenner*. Die zuerst von **BECKMANN** angegebene elektrolytische Zerstäubungsmethode läßt sich zur Färbung der Bunsenflamme ausnutzen, wenn man das Elektrolysiergefäß in das Innere des Brenners legt, so, daß der in demselben aufsteigende Gas- und Luftstrom die Flüssigkeitsteilchen unmittelbar mit sich führt. Die Anordnung der Vff. ist folgende: Der Brenner besteht aus einem abnehmbaren Oberteil u. einem Untersatz. Die zu elektrolysierende Lsg. wird in ein Glasschälchen gebracht, das in der Mitte eingestülpt ist, derart, daß man das Gaszuführungsrohr, den „Dorn“, durchstecken kann. Nach Aufsetzen des Oberteiles tauchen die an ihm angebrachten Pt-Ir-Draht-Elektroden in die Fl. 8 Volt, 0,2—0,1 Amp. sind zur Elektrolyse erforderlich. Steht Lichtleitung zur Verfügung, so muß bei 72 Volt eine 16 kerzige, bei 110 Volt eine 32 kerzige, bei 220 Volt eine 50 kerzige Widerstandslampe vorgelegt werden, die bei spektralanalytischen Unters. gleichzeitig zur Skalenbeleuchtung benutzt wird. Hierbei wird derart geschaltet, daß beim Einschalten eines Hebels der Spektralbrenner ausgeschaltet wird, beim Öffnen desselben aber der Strom durch den Brenner fließt. Bei Unters. von Cu- oder TI-Salzlsgg.

ist das Einschalten eines Stromwenders in den Stromkreis und Kommutieren von Minute zu Minute erforderlich. — Durch Auswechseln des Glasschälchens kann man nacheinander verschiedene Lsgg. untersuchen, ohne daß der Brenner von der vorher untersuchten Lsg. verunreinigt wäre. Der Gasstrom reißt nach Ausschalten des Stromes die an der Brennerwandung haftenden Teilchen mit, so daß schon nach Bruchteilen einer Minute eine spektralanalytische Färbung der Gasflamme nicht mehr wahrzunehmen werden konnte. — Der Brenner hat sich auch zur Unters. des Mischungsverhältnisses von Erdalkalien bewährt. Die Substanzmenge, die zu einer noch gerade sichtbaren Flammenfärbung ausreicht, kommt nach noch nicht abgeschlossenen Unterss. der Vf. sehr nahe den von KIRCHOFF u. BUNSEN angegebenen minimalen Mengen. — Die 2 ccm fassende Füllung des Schälchens genügt, um die Flamme 2 Stdn. intensiv zu färben. Nach dieser Zeit ist nachfüllen mit W. erforderlich u. erst nach mehrstündiger Elektrolyse Neufüllung vorzunehmen. — Bei sacharimetrischen Messungen füllt man das Schälchen mit 5%iger NaOH. — Zu beziehen von FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig. (Chem.-Ztg. 30. 704—5. 18/7.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

M. U. Schoop, *Die Verwendung ausbalanzierter Elektroden*. Prioritätsreklamationen gegenüber GEE. (Vgl. S. 585.) Vf. hat die Methode schon 1903 verwandt, um die Vorgänge im Bleiakкумуляtor zu verfolgen. 1904 hat er mit derselben Methode gezeigt, daß an Ni- und Fe-Elektroden die aktiven Massen während des Stromdurchganges sehr großen Volumenveränderungen unterworfen sind. Bei Akkumulatoren aus solchen Elektroden kann dadurch der innige Kontakt zwischen M. und Trägertasche auf die Dauer gefährdet werden. (Elektrochem. Ztschr. 13. 113. Aug. [19/7.] Bois-Colombes [Seine])
W. A. ROTH-Greifswald.

Philip Blackman, *Atomleitfähigkeiten der Ionen*. Der Vf. hält es nach seinen früheren Unterss. (Philos. Mag. [6] 11. 416; C. 1906. I. 1134) für wahrscheinlich, daß das molekulare Leitvermögen eines Stoffes in wss. Lsg. sich additiv aus den Atomleitfähigkeiten der Komponenten zusammensetzt. Für SS. scheint dies nicht zuzutreffen, doch kann man diese Regel auch bei ihnen als erfüllt annehmen, wenn man die Atomleitfähigkeit des H⁺-Ions als Funktion der Stärke der S. annimmt. Unter dieser Voraussetzung werden die Atomleitfähigkeiten der bekannten salzbildenden Elemente und Elementgruppen mit Hilfe der LANDOLT-BÖRNSTEINSCHEN Tabellen berechnet. Die Einzelheiten dieser Rechnung sind im Original einzusehen. (Philos. Mag. [6] 12. 150—52. August. East London Techn. Coll.)
SACKUR.

B. W. Wood, *Anomale Polarisation und Farbe des Lichtes, das von kleinen absorbierenden Teilchen ausgesendet wird*. Bei einer Unters. über die Fluoreszenz von Joddampf beobachtete der Vf., daß sich kondensierender Joddampf tief dunkelrotes Licht aussendet, das rechtwinklig polarisiert war zu der Richtung, die gewöhnlich bei der Lichtzerstreuung durch kleine Teilchen beobachtet wird. Die Erscheinung läßt sich nur reproduzieren, wenn die Kondensation des Joddampfes an kleinen Rauchteilchen stattfinden kann, offenbar weil sonst zu große Kristalle entstehen. Ähnliche Erscheinungen wurden beobachtet mit dünnen Kollodiumhäuten auf Silberoberflächen, ferner beim Schütteln sehr fein gepulverter Anilinfarben, so daß die feinsten Stäubchen in der Luft schweben bleiben. Eine vollständige Erklärung des Phänomens kann noch nicht gegeben werden. (Philos. Mag. [6] 12. 147—49. August.)
SACKUR.

E. Rutherford, *Verteilung der Intensität der Strahlung von radioaktiven Körpern*.

Gelegentlich seiner photographischen Unterss. hat der Vf. beobachtet, dafs sich die Strahlungsintensität von radioaktiven Körpern anders verteilt wie von gewöhnlichen Lichtquellen, und dafs für jene nicht das bekannte LAMBERTSche Gesetz gilt. Eine Erklärung hierfür ergibt sich dadurch, dafs bei gewöhnlichen Lichtquellen, wie z. B. der Sonne, nicht nur die Oberflächen Licht aussenden, sondern auch Schichten in merklicher Tiefe unter der Oberfläche, während bei den raktioaktiven Strahlungsquellen wegen der leichten Absorbierbarkeit der α -Strahlen nur die Oberflächen strahlen. Die Einzelheiten der Verss. und der Beweisführung dieser Erklärung haben lediglich physikalisches Interesse und sind im Original nachzulesen. (Philos. Mag. [6] 12. 152—58. August. [5/6.] MC GILL-Univ. Montreal.) SACKUR.

T. S. Patterson, *Bemerkungen über Herrn Chr. Wintners Abhandlung: „Zur Theorie der optischen Drehung“*. Vf. war nie der ihm von WINTHER (Z. f. physik. Ch. 55. 257; C. 1906. I. 1643) fälschlich zugeschriebenen Ansicht, dafs Abnahme des Molekularvolumens notwendigerweise mit einer Zunahme der Drehung verbunden sein mufs, er hat vielmehr (J. Chem. Soc. London 79. 189) nur betont, dafs man erwarten könne, Volumenverkleinerung würde eine Änderung der Drehung verursachen. Der Sinn dieser Änderung wird davon abhängen, ob die Asymmetrie des Moleküls hierbei erhöht oder verringert wird, und nur im speziellen Fall von *Äthyltartrat* hatte Vf. gefunden, dafs einer Volumenverminderung eine Zunahme der Drehung entspricht. Auch hatte Vf. diese Beziehung stets nur als eine erste Annäherung betrachtet und selbst stets hervorgehoben, dafs die Volumenveränderung beim Lösen eine komplizierte Erscheinung ist. Es ist auch unrichtig, wenn WINTHER angibt, dafs Vf. a priori eine lineare Proportionalität zwischen Drehungs- und Volumenveränderung beim Lösen angenommen hat; vielmehr wurde diese Proportionalität nur als eine im speziellen Fall von *Menthol* gefundene Tatsache erwähnt. (Z. f. physik. Ch. 56. 366—69. 31/7.)

BRILL.

Theodor W. Richards und Frederiek G. Jackson, *Eine neue Methode der Eichung von Thermometern unter 0°*. Vff. bestimmen die EE. für eine Reihe von Lsgg. von *Salzsäure* auferordentlich sorgfältig mit einem BAUDINSchen Normalthermometer. Die Temperaturkonzentrationskurve für HCl läfst sich aus folgender Tabelle konstruieren, in der c die Normalitäten der Lsg. an HCl, t° die Depressionen des E. sind:

t°	0,500	1,000	1,500	2,000	2,500	3,000	3,500	4,000
c	0,139	0,277	0,409	0,538	0,663	0,773	0,886	0,997

Da eine Lsg. von HCl von bestimmter Konzentration stets bei einer bestimmten Temperatur gefriert, so kann man auf Grund dieser Tabelle jedes beliebige Thermometer einfach durch Best. seines Standes in den erstarrenden Lsgg. von HCl ohne Benutzung des Normalthermometers mit demselben vergleichen. Will man ein Thermometer bei einer bestimmten Temperatur unter 0° eichen, so taucht man dasselbe einfach in eine Mischung von Eis und W. und fügt HCl hinzu, bis die betreffende Temperatur erreicht ist. Eine analytische Best. der Konzentration dieser Lsg. an HCl ergibt durch Vergleich mit der obigen Normaltabelle oder der entsprechenden Kurve die wahre Temperatur, die dieser Konzentration, also der Angabe des zu eichenden Thermometers, entspricht. Die Methode liefert theoretisch und praktisch befriedigende Resultate. Die Tabelle ist nur eine vorläufige. (Z. f. physik. Ch. 56. 362—65. 31/7. HARVARD-Univ. Chem. Lab.)

BRILL.

C. Doelter, *Bestimmung der Schmelzpunkte vermittelt der optischen Methode*. Vf. verwirft für Silikate mit geringer Schmelz- und Erstarrungsgeschwindigkeit zur

Best. der FF. die thermische Methode und bevorzugt die optische. Er konstruierte ein Kristallisationsmikroskop mit leicht einschaltbarem, elektrischem Ofen u. wählte neuerdings einen solchen von 10,5 cm Höhe, in dessen Mitte die Quarzglasschale für die Substanz und das Thermolement (ohne Schutzrohr) ruhen. Zwischen dem Beginn der Schmelzung und der völligen Umwandlung in die amorphe, glasige Phase liegt oft ein Temperaturunterschied bis 100°. Wichtig ist es, den Schmelzvorgang zu photographieren, zur Verkürzung der Expositionszeit wird jetzt auf EDERS Rat bis 1200° ein Rot-, bis 1300° ein Orange- und von da ab ein Gelbfilter verwendet. Für die Feldspäte wurden die FF. wesentlich tiefer gefunden als von ALLAN u. DAY (Carnegie Institution 1905. 95 SS.; C. 1905. II. 1687). Es war beim:

	Beginn der Schmelzung	vollkommen amorphe Phase
Albit, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	1130°	1215°
Oligoklas, $2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1116°	1240°
Labradorit, $3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot 4\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1185°	1275°
Anorthit, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1255°	1340°

Im speziellen zeigt sich beim Andesin-Labradorit von S. RAFAEL bei 1180° keine Veränderung, bei 1190° lokal unbedeutende Rundung der Ecken, bei 1210° Abrundung der Kanten, bei 1220° lokal Tropfenbildung, bei 1230° starke Tropfenbildung, bei 1240° fast alles fl., ein kleiner Teil dünnflüssig abfließend, bei 1255° alles fl., kein Kriställchen mehr, bei 1260° zunehmende, bei 1265° noch weitere Verbreitung der dünnflüssigen Teile beim Vorhandensein vieler zäher Tropfen und bei 1275° stellenweise abnehmende Zähigkeit. Als Anfangspunkt der Kristallisation (Mikrolithenbildung) wurden 1210° ermittelt. Dafs ALLAN-DAY die FF. höher fanden, könnte zum Teil wenigstens daran liegen, dafs sie mit künstlichen Feldspäten arbeiteten, Vf. aber mit natürlichen, doch bestimmte letzterer bei künstlichem Anorthit F. zu 1345—1350°, konstatierte also in diesem Falle wenigstens gute Übereinstimmung mit dem natürlichen Material. Auch war Labradorit oft geschmolzen, wenn reines Nickel noch nicht schmolz. (Ztschr. f. Elektroch. 12. 617—21. 17/8. Graz.) ETZOLD.

Rohland, Über die katalytische Wirkung des Wassers. Nach dem Vf. sind bis jetzt nur solche Rkk. bekannt geworden, in denen W. als positiver Katalysator erscheint, aber keine Rkk., bei denen es die Geschwindigkeit hemmt. Diesen Einflufs zeigt es sowohl in flüssigem als auch in gasförmigem Zustande, wie Vf. an mehreren Beispielen nachweist. So wird beispielsweise bei dem technisch wichtigen Vorgang $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ die Rk.-Geschwindigkeit von unmeßbar kleinem Wert durch Anwesenheit von 1% W. auf einen beträchtlichen Wert gesteigert. Analog ist der Einflufs bei der Rk. $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$. Bekannt ist auch die katalytische Rolle bei der Oxydation des Fe und Cu durch Luftsauerstoff. Umwandlungen, die unter dem Einflufs des Lichtes erfolgen, wie die Färbungen des Cuprochlorids und -bromids, werden durch W. ebenfalls bis zu einem gewissen Grade beschleunigt. Zur Erhöhung des Plastizitätsgrades von T-Ionen, zur Erzeugung des Schwitzens der Häute wird die Wrkg. des W. technisch verwendet. Ausschließlich als Gas beteiligt sich das W. bei explosiven Gasgemischen als Katalysator. In diesen Rkk. ist der Wasserdampf Sauerstoffüberträger, und Vf. hält diese Wrkg. als eine der reinsten Arten der katalytischen in Übereinstimmung mit NOYES und SAMMET.

Das W. wirkt im wesentlichen wie eine Temperatursteigerung und wie bei dieser Verzögerungen eintreten können, ist das gleiche von BOUDOUARD unter 1000° bei der Rk. $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$ beobachtet worden.

Von den flüssigen Bestandteilen des W. ist die n. Molekel, und sind die Ionen H^+ u. OH^- katalytisch wirksam. Während aber die Rk.-Beschleunigung der Konzentration der letzteren proportional ist, tritt die Kontaktwirkung des W. in Molekularform schon bei vorhandenen Spuren desselben ein. (Chem.-Ztg. 30. 808 bis 810. 22/8.)
MEUSSER.

Anorganische Chemie.

Giovanni Pellini u. Giovanni Vio, *Beitrag zum Studium des Isomorphismus zwischen Selen und Tellur.* (Vgl. S. 427 u. 659.) Die Frage des Isomorphismus zwischen Se und Te ist durchaus noch nicht vollständig geklärt. Vf. hat im Anschluß an die Unterss. von RINGER (Z. f. anorg. Ch. 32. 183; C. 1902. II. 979) über Mischkristalle von Schwefel und Se den Gang der Erstarrungskurve von Se u. Te verfolgt. Das dazu verwandte Te wurde in der Weise gereinigt, daß käufliches Te in basisches Nitrat übergeführt, das Te daraus durch SO_2 gefällt, der gut gewaschene, getrocknete Nd. im H-Strom geschm. u. dann dreimal im Vakuum destilliert wurde. Se wurde aus Selenensäure nach THOMSEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 2. 598) durch Behandlung mit HCl u. Fällung mit SO_2 gewonnen. Der Nd. wurde wieder in HNO_3 gel., die Lsg. mit HCl aufgenommen, eingeengt, das Se mit SO_2 gefällt, im H-Strom geschm. u. dreimal im Vakuum destilliert. Aus den tabellarisch und graphisch wiedergegebenen Verss. ergibt sich, daß die EE. aller Mischungen von Se und Te innerhalb der EE. der beiden Komponenten — F. des Se 217° und des Te 450° — liegen. Die Analysen der tieferen u. höheren Anteile der einzelnen erstarrten Mischungen zeigen, daß die ersteren reicher an Te, d. h. an dem höher schm. Bestandteil sind, während die oberen Teile reicher an Se sind, d. h. an dem Bestandteil, dessen Zusatz die Erstarrungstemperatur erniedrigt. Nach diesen Verss. erstarren die geschm. Mischungen von Se und Te unter B. einer kontinuierlichen Reihe von Mischkristallen gleicher Art. Auf Grund der Erstarrungskurve sind also Se u. Te als isomorph anzusehen, und ihre Mischkristalle gehören ebenso, wie die beiden Elemente selbst, dem hexagonal-rhomboedrischen Typus an. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15. II. 46—53. 1/7. Padua. Allgem. Chem. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

M. Berthelot, *Über die chemischen Gleichgewichte, die man bei der gleichzeitigen Einwirkung mehrerer Basen auf Phosphorsäure gefunden hat.* Vf. zeigt, daß nicht er, sondern QUARTAROLI (Gaz. chim. ital. 35. II. 290; C. 1905. II. 1221) sich verrechnet hat. Vf. weist darauf hin, daß jedes Auswaschen die Salze verändert und sie in ihrer Zus. dem Tricalciumphosphat nähert. QUARTAROLI hat die wichtigsten Befunde des Verfassers bestätigt. (Ann. Chim. Phys. [8] 8. 289—90. [Juli.])
W. A. ROTH-Greifswald.

Theodor W. Richards und Roger C. Wells, *Die Umwandlungstemperatur des Natriumbromids. Ein neuer definierter Punkt für die Thermometrie.* Als Fixpunkt zur Eichung von Thermometern war früher der Umwandlungspunkt von Na_2SO_4 genau bestimmt worden (Z. f. physik. Ch. 26. 690). Für einen weiteren Fixpunkt eignet sich der Umwandlungspunkt von *Natriumbromid*, nämlich der des Dihydrats in das wasserfreie Salz und die gesättigte Lösung. Dieser Punkt entspricht der Koexistenz von Hydrat, wasserfreiem Salz und Lsg. und ist definiert durch den Atmosphärendruck, vermehrt um den Druck der Schicht der Fl. Die Umwandlungswärme läßt sich aus den THOMSENSchen Lösungswärmen annähernd zu 19,2 Kilojoule berechnen. Der Einfluß von kleinen Verunreinigungen, besonders von $NaCl$ auf die Umwandlungstemperatur wird eingehend

diskutiert, und da dieser Einfluss ziemlich groß ist, wird besondere Sorgfalt auf die Darst. von reinstem NaBr verwendet.

Durch oftmaliges Umkristallisieren des käuflichen NaBr gelangt man nicht zu reinem NaBr, wohl aber durch Darst. aus sorgfältig gereinigtem Natriumbicarbonat und reinstem HBr. Brom wurde durch wiederholtes Lösen in CaBr_2 und Fällen mit W. von Cl befreit und mehrmals umdestilliert. Bromdampf und Wasserstoff wurden durch ein erhitztes Glasrohr geleitet und die so dargestellte S. durch Natriumdicarbonat von großer Reinheit neutralisiert. Proben des so erhaltenen Präparats wurden mit der Genauigkeit von Atomgewichtsbest. analysiert und erwiesen sich als vollständig rein. Die Analysen liefern für das At.-Gew. des Natriums 23,008, wenn für Ag 107,930, Br 79,955 angenommen wird. Die Übereinstimmung mit früheren Atomgewichtsbest. ist sehr gut, doch ist diese Atomgewichtsbest. keine definitive, da der Wert für Br unsicher ist.

In einem im Original eingehend beschriebenen App. wird die Umwandlungstemperatur in mehreren Verss. mit 3 geeichten Thermometern in ausgezeichneter Übereinstimmung zu $50,674^\circ$ der internationalen H-Skala bestimmt. Nur das reinste Material zeigt völlig konstanten F., daher ist die Konstanz des F. ein Zeichen der Reinheit des Salzes. Bis auf $0,01^\circ$ läßt sich der Punkt ohne sehr große Genauigkeit leicht reproduzieren und ist daher zur Eichung von Thermometern verwendbar. (Z. f. physik. Ch. 56. 348—61. 31/7. HARVARD-Univ. Chem. Lab.) BRILL.

A. Duboin, *Über die Jodquecksilberverbindungen des Natriums und Bariums*. Das schon von BOULLAY beobachtete Salz $2\text{NaJ}, \text{HgJ}_2$ (Ann. Chim. Phys. 34. 350) wurde neuerdings von Vf. dargestellt, indem er die früher erhaltene schwere Fl. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 385; C. 1905. II. 882) mehrere Wochen hindurch dem langsamen Verdunsten aussetzte. Sehr wahrscheinlich sind die leicht zerfließlichen Kristalle, welche die Zus. $2\text{NaJ} \cdot \text{HgJ}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ u. die D. 3 haben, dem Aussehen nach verschieden von den durch BOULLAY beobachteten Nadeln, was zweifellos der relativ hohen umgebenden Temperatur zuzuschreiben ist, bei welcher Vf. dieses Salz erhalten hat. Bekanntlich hängt nach DITTE die Beschaffenheit eines Prod. ebensowohl von der Temperatur ab, wie von dem Mengenverhältnis der einwirkenden Körper.

Neue Jodquecksilberverbindung des Bariums. Dieses neue Salz wurde von dem Vf. dadurch erhalten, daß er eine Lsg. von 12,45 Ba, 22,53 Hg, 51,68 J und 13,34 H_2O der Verdampfung in trockener Luft während der Sommerhitze aussetzte. Es sonderten sich von der Mutterlauge große, flache Kristalle ab, die an den Kanten eine Dicke von nahezu 2 cm erreichten. D. beinahe 4. Der Analyse zufolge kommt ihnen die Formel $\text{BaJ}_2, \text{HgJ}_2, 5\text{H}_2\text{O}$ zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 313—14. [6/8.*]) DÜSTERBEHN.

Jean Herbette, *Mischkristalle des Bariumchlorürs und -bromürs*. Aus der wss. Lsg. der Salze entstehen drei Arten von Mischkristallen, nämlich solche von der Gestalt des Bromürs (monoklin, rhomboederähnlich), solche von der Gestalt des Chlorürs (monoklin, pseudorhombisch) u. eine intermediäre Art, deren Gestalt etwas nach dem Gehalt an Br oder Cl variiert. Bei einem Gehalt von etwa 50% Bromür besitzen diese gleichfalls monokline Kristalle $1,7104:1:1,6240$, $\beta = 89^\circ 50' 30''$. {001} ist Zwillings- und Spaltungsrichtung. Alle drei Modifikationen besitzen die Formel $\text{Ba}(\text{Cl}_n\text{Br}_p), 2\text{H}_2\text{O}$, der Chlortypus scheint allmählich in den intermediären überzugehen, zwischen diesem und dem Bromtypus aber scheint eine Lücke zu existieren. Impft man eine Lsg., die den intermediären Typus zu liefern vermag, mit dem Chlorür, so legt sich auf die Symmetrieebene des Impfkristalles die Zwillingsenebene (001) des intermediären Typus und auf die Zwillingsenebene (100) des

Chlorürs die Symmetrieebene (010) der intermediären Modifikation. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 243—45. [23/7.*]) HAZARD.

E. Rutherford, *Verzögerung der α -Teilchen des Radiums beim Durchgang durch Materie.* (cf. Philos. Mag. [6] 11. 553; C. 1906. I. 1527.) Es sollte zunächst die Geschwindigkeit eines α -Teilchens an jedem Punkte seines Weges durch Luft bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurde der α -Strahl durch einen Schlitz hindurch auf eine in variabler Entfernung angebrachte photographische Platte geworfen und durch einen Elektromagneten abwechselnd nach zwei verschiedenen Seiten abgelenkt. Die Entfernung der auf diese Weise erhaltenen 2 Bilder auf der Platte ist dann der Geschwindigkeit, die das α -Teilchen beim Auftreffen auf die Platte besitzt, umgekehrt proportional. Al-Folie, die in den Weg der Strahlen gebracht wird, vermindert die Geschwindigkeit, und zwar wurde sie für Ra C durch 14 Blätter, von denen jedes etwa 0,5 cm Luft äquivalent war, auf 43% der Anfangsgeschwindigkeit herabgesetzt. Die entsprechende Kurve (Al-Dicke als Abszisse, Geschwindigkeit = Ordinate) verläuft kontinuierlich, schwach konkav gegen die Abszissenachse. Trägt man die Quadrate der Geschwindigkeiten, d. h. die Energie der α -Teilchen, als Ordinate auf, so erhält man eine gerade Linie, die bei etwa 17 Al-Blättern die X-Achse schneiden würde. Ist die Feldstärke des Elektromagneten bekannt, so kann der Wert $\frac{m \cdot v}{e}$ berechnet werden. Es ergab sich $4,06 \cdot 10^6$, während früher vom Vf. $3,98 \cdot 10^5$ angegeben worden war. Ähnliche Messungen wurden für *Radium*, *Radium A* u. *Radium F* ausgeführt. Es ergaben sich für die Anfangsgeschwindigkeiten ihrer α -Strahlen die Werte 76%, 88% u. 81% der Geschwindigkeit der α -Strahlen des Ra C in guter Übereinstimmung mit einer Formel, welche diese Geschwindigkeiten aus dem maximalen Wirkungsbereich (nach BRAGG und KLEEMAN) zu berechnen gestattet. Auch für α -Strahlen findet ebenso wie für β -Strahlen eine schwache Zerstreuung und Ablenkung bei ihrem Durchgange durch Luft statt. Die Unters. wird fortgesetzt. (Philos. Mag. [6] 12. 134—46. Aug. [14/6.] MC GILL Univ. Montreal.) SACKUR.

Organische Chemie.

G. Ponzio, *Über die Eigenschaften des Tetrabromkohlenstoffs.* (Gaz. chim. ital. 36. II. 148—50. — C. 1906. I. 1691.) ROTH-Cöthen.

J. A. Nieuwland und **J. A. Maguire**, *Reaktionen des Acetylens mit sauren Quecksilber- und Silbersalzlösungen.* Als diese Unterss. noch nicht abgeschlossen waren, berichtete HOFMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1999; C. 1905. II. 114) über die Einw.-Prodd. des Acetylens auf Merkurinitrit, -chlorat und -perchlorat, welche nach demselben Verf., das auch die Vf. anwendeten, dargestellt wurden. Die Vf. haben nun noch einige weitere Körper dargestellt, und zwar durch Einw. reinen Acetylens auf saure Lsgg. von Hg- und Ag-Salzen, wobei darauf gesehen wurde, daß die freie S. die S. des Salzes ist. Die in saurer Lsg. gebildeten Hg-Acetylderivate sind nicht explosiv, wenn nicht der Säuregruppe diese Eigenschaft zukommt. Beim Erhitzen geben sie Aldehyd ab, einige bereits in der Kälte. Durch kaustisches Alkali werden sie in 2 Körper zerlegt: ein unl. gibt mit Jod Di- und Tetrajodacetylen und ist etwas explosiv; ein l., der durch SS. wieder gefällt wird, gibt mit Jod Jodoform. Hieraus und aus der Tatsache, daß ähnliche Verb. aus Vinylderivaten (POLECK, THÜMMEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 22. 2863; C. 89. II. 1020), nicht aber aus Acetaldehyd darstellbar sind, leiten die Vf. die Auffassung

dieser Verb. als Vinylderivate ab. — Verbindung $\begin{matrix} \text{HOC} \\ | \\ \text{C} \end{matrix} > \text{Hg}_2\text{CrO}_4$ entsteht aus

Merkurichromat und Acetylen in Ggw. freier Chromsäure als gelber Nd.; die Verb. ist wenig beständig, zerfällt beim Aufbewahren unter Abgabe von Aldehyd u. ist in SS. nur in Ggw. von naszierendem Cl vollständig löslich. — Bei der Einw. des Acetylens auf bor- und kieselfluorwasserstoffsäures Hg wurden bor- u. siliciumfreie Ndd. erhalten, deren Zuss. nicht ermittelt werden konnten. — C_2H_2 u. Chlorat u. Perchlorat geben äußerst explosive Ndd., deren Analysen keine brauchbaren Zahlen ergaben. — Verbindung $\begin{matrix} \text{CHgNO}_2 \\ | \\ \text{CHgNO}_2 \end{matrix}$ entsteht aus C_2H_2 und Merkurinitrit. — C_2H_2 u.

Quecksilberacetamid geben einen weissen Niederschlag. — C_2H_2 und Quecksilberbromat geben einen weissen Niederschlag. — $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und reines C_2H_2 in Ggw. von HCN geben keine Fällung, nach Zusatz von NH_3 entsteht aber ein gelber, explosiver Nd., der nicht analysiert werden konnte. — Unter den Ag-Verb., welche sonst alle sehr explosiv sind, nimmt ein Phosphat durch seine Beständigkeit eine Sonderstellung ein. Es wird als cremefarbiger Nd. beim Einleiten von C_2H_2 in eine stark phosphorsaure Lsg. von Silberphosphat erhalten und soll die Zus. $3(\text{C}_2\text{H}_2)_2 \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{Ag}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ haben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1025—31. 1/8. [9/5] Notre Dame. Ind. Univ.) FRANZ.

H. Kast, *Über den Gefrier- und Schmelzpunkt des Nitroglycerins*. Vf. wiederholt die Verss. von NAUCKHOFF (Z. f. angew. Ch. 18. 11. 53; C. 1905. I. 506) in derselben Anordnung und findet, daß Nitroglycerin in 2 verschiedenen Modifikationen existiert: einer labilen vom F. 2,8—2,9°, E. 2,0—2,2°, und einer stabilen vom F. 13,1—13,2°, E. 12,5°. Die labile Form unterscheidet sich von der stabilen durch ihr glasigeres Aussehen. — In kleinen Mengen ist Nitroglycerin nur äußerst schwer zum Erstarren zu bringen; im CO_2 -Ä.-Gemisch nimmt es einen amorphen, festen Zustand an, wird aber beim Erwärmen auf Temperaturen unterhalb des eigentlichen E. wieder dünnfl. In größeren Mengen erstarrt es leichter; ferner gefriert einmal erstarrt gewesenes Nitroglycerin leichter als nicht erstarrt gewesenes. — Gurdynamit gefriert in kleinen Mengen leichter als Nitroglycerin, doch unterscheiden sich die einzelnen Dynamitsorten in dieser Beziehung beträchtlich. — Die Gefrierpunktserniedrigung des Nitroglycerins durch Dinitrochlorhydrin stimmt genügend mit dem RAOULTSchen Gesetz überein. (Ztschr. f. d. ges. Schiefs- u. Sprengstoffwesen 1. 225—28. 1/8. Berlin.) BLOCH.

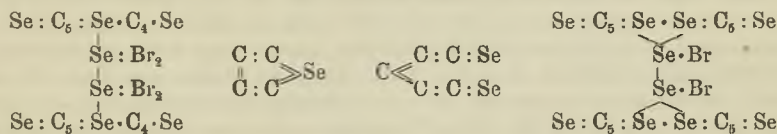
A. von Bartal, *Über die Einwirkung von Selen auf Tetrabromkohlenstoff*. (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3067; C. 1905. II. 1228.) 1 Mol. Kohlenstofftetrabromid und 2 Mol. amorphes, rotes Se wurden verrieben und in einem Fraktionierkolben erhitzt. Bei 160—190° ging eine kleine Menge einer rotgelben Fl. über, bei 190° Anteile, die im Rohre zu einer roten M. erstarrten, zurück blieb ein schwarzgraues, amorphes Pulver. Dieses wurde zunächst mit Phenol ausgekocht. Der bleibende Rückstand bestand nach einer Behandlung mit A., CS_2 und Ä. aus einem schwarzgrauen Pulver von $\text{C}_6\text{Se}_4\text{Br}_2$, das sich bei höherer Temperatur zers., und das h., konz. H_2SO_4 mit braunroter Farbe löst. Bei der Behandlung mit Na-Lauge wurde ein schwarzes, amorphes Pulver isoliert, das nach der Analyse C_4Se und in allen Lösungsmitteln außer konz. H_2SO_4 unl. ist. Das Tetracarbomonoselenid ist nicht schmelzbar und verglimmt beim Erhitzen schliesslich völlig. — Aus der Na-Lauge fiel auf Zusatz von HCl ein flockiger Nd. von Pentacarbodiselenid, C_5Se_2 . Dieses ist ein dunkelviolettbraunes Pulver, nicht sublimierbar, nicht schmelzbar, in heisser H_2SO_4 mit rotbrauner, beim Erhitzen verschwindender Farbe l. Das aus dem festen

Gesamtrückstand erhaltene Prod. in Phenol wurde mit diesem erwärmt und mit A. und W. zum Sieden erhitzt. Die Fl. wird dabei heller und scheidet einen braunen Nd. in Flocken ab. Dieser entspricht nach der Reinigung durch A. und CS_2 und dem Trocknen bei $130\text{--}150^\circ$ der Zus. $\text{C}_{11}\text{Se}_6\text{Br}$. Er ist graubraun, amorph, in konz. H_2SO_4 unter Braunfärbung l. Bei der Behandlung mit Na-Lauge bleibt ein zum größten Teil aus Se bestehender Rückstand, das Filtrat liefert eine violettbraune, amorphe Substanz von Pentacarbodiselenid. — Die bei der Reinigung der Verb. $\text{C}_{10}\text{Se}_6\text{Br}$ erhaltene rote CS_2 -Lsg. wurde abdestilliert, eingedampft und hierbei eine kleine Menge blättchenförmiger Kristalle $\text{C}_3\text{Se}_3\text{Br} + 3\text{H}_2\text{O}$ von rötlichmetallischem Glanz mit F. 120° erhalten.

2. Die aus dem Gesamtrückstand erhaltene CS_2 -Lsg. lieferte beim Eindampfen auf dem Filter eine rotbraune, glänzende M. und eine schwarze, undurchsichtige Fl. als Filtrat. Dieses gab bei Behandlung mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und H_2SO_4 COBr_2 . Die rotbraune M. zerfiel bei der Behandlung mit Ä. in ein gelblichbraunes Pulver, das nach anhaltendem Kochen mit Chlf. violettbraun wurde u. zum größten Teil aus Se bestand. Die rotgelbe Chlf.-Lsg. hinterließ neben anderen ein orangegelbes, kristallinisches, in CS_2 ziemlich ll. Pulver mit F. $210\text{--}212^\circ$.

3. Aus dem zuerst überdestillierten Anteil (2–3 cem von 100 g CBr_4) isolierte Vf. eine Verb. in braunroten, quadratischen Kristallblättchen, die nach der Analyse der Zus. $\text{C}_9\text{Se}_4\text{Br}_2$ entsprechen, in CS_2 swl., in H_2SO_4 ll. sind. F. 154° .

Theoretisches. Von den 7 ermittelten Verb. sind nur zwei Kohlenstoff-sulfiden analog (C_4S u. C_5S_2). Für $\text{C}_9\text{Se}_4\text{Br}_2$, C_4Se , C_5Se_2 u. $\text{C}_{10}\text{Se}_6\text{Br}_2$ sind folgende Konstitutionsformeln wegen ihres Verhaltens gegen Na-Lauge wahrscheinlich:



Wenn Br vorhanden ist, so ist es auch in den übrigen Verb., als direkt an Se gebunden, aufzufassen. (Chem.-Ztg. 30. 810–12. 22/8.) MEUSSER.

G. Ponzio, *Über das angebliche Hypochlorit des Acetoxims.* (Gaz. chim. ital. 36. II. 98–101. — C. 1906. I. 1692.) ROTH-Cöthen.

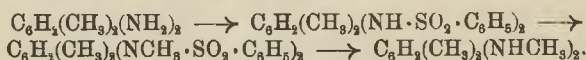
C. Ulpiani u. G. A. Rodano, *Elektrosynthesen in der Gruppe der Oximinoäther.* (Gaz. chim. ital. 36. II. 79–86. — C. 1906. I. 449.) ROTH-Cöthen.

Oswin W. Willcox, *Reaktionen zwischen Säurechloriden und Kaliumäthylxanthogenat.* (Vorläufige Mitteilung.) Kaliumäthylxanthogenat und Acetylchlorid geben beim Kochen mehrere Prodd., welche noch nicht identifiziert werden konnten. Wird das K-Salz in Ä. suspendiert, dann bewirkt Acetylchlorid die B. des *gemischten Anhydrids*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{S})\text{—S—C}(\text{CH}_3)=\text{O}$, als eines sehr unbeständigen Öles, das beim Erhitzen in Äthylacetat, CS_2 und andere Körper zers. wird. Ist das Lösungsmittel nur in kleiner Menge vorhanden, u. die Temperatur nicht zu niedrig, so führt die Rk. zur B. des *Äthylxanthogensäureanhydrids*, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C}_2\text{S}_3$, F. 54° . — *Chlorkohlensäureester*, reagiert lebhaft mit dem K-Salz unter B. einer kleinen Menge des Anhydrids u. anderer Nebenprodd. — Zu *Thiophosgen* wird eine eiskalte, wss. Lsg. des K-Salzes in solcher Menge gegeben, daß die Rk. nach der Gleichung verlaufen kann: $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OCSSK} + \text{CSCl}_2 = 2\text{KCl} + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C}_2\text{S}_5$. Beim Zusammenstellen wird das Thiophosgen langsam wachsartig. Nach dem Abgießen des W. hinterbleibt beim Auskochen mit A. eine weiße, kristallisierte Substanz, welche

ihrer Analyse nach der *Diäthylester der Pentathiotrikohlensäure*, $C_2H_5OC(S)-S-CS-S-C(S)OC_2H_5$, ist; mkr. Kristalle aus Bzn.; F. 160° unter Zers.; der Körper ist gegen verd. SS. und Alkalien beständig, konz. H_2SO_4 wirkt zers. unter Abscheidung von S. Der Körper entsteht sofort, wenn man die beiden Reagenzien, in Aceton gelöst, zusammengibt; im Aceton bleibt ein gelbbraunes Öl unbekannter Zus. — Die Einw. von Phosgen führt u. a. zur B. von Äthylxanthogensäureanhydrid. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1031—34. 1/8. Fort Hancock. N.-J. Sandy Hook Proving Ground.)

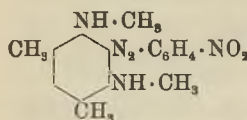
FRANZ.

Gilbert Thomas Morgan und Arthur Clayton, *Einfluss von Substitution auf die Bildung von Diazoamino- und Aminoazoverbindungen*. V. Teil. *s-Dimethyl-4,6-diamino-m-xylol*. (Vgl. J. Chem. Soc. London 87. 935. 944; C. 1905. II. 468.) Das genannte Ausgangsprod. wurde auf folgendem Wege gewonnen:



Es liefert ein Dinitrosamin und mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid die entsprechende Aminoazoverb. Dies zeigt, dass die symmetrische Dimethylierung des 4,6-Diamino-m-xylols die B. eines o-Azoderivats nicht hindert.

s-Dibenzolsulfonyl-4,6-diamino-m-xylol, $C_{20}H_{20}O_4N_2S_2 = C_6H_5(CH_3)_2(NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5)_2$. Aus 4,6-Diamino-m-xylol nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Rk. Prismatische Nadeln aus verd. A. oder Aceton. F. 176°; ll. in Alkali. — *s-Dibenzolsulfonyldimethyl-4,6-diamino-m-xylol*, $C_{22}H_{24}O_4N_2S_2 = C_6H_5(CH_3)_2(NCH_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5)_2$. Aus voriger Verb. in alkoh. Lsg. beim Kochen mit 2,5 Mol. NaOH und 3 Mol. CH_3J . Farblose Kristalle aus A. F. 196—197°; unl. in Alkali. — *s-Dimethyl-4,6-diamino-m-xylol*, $C_{10}H_{16}N_2 = C_6H_5(CH_3)_2(NHCH_3)_2$. Aus voriger Verb. beim Erhitzen mit 15 Tln. starker HCl im Rohr auf 160°. Farblose Platten aus PAe. F. 100 bis 101°. Rechteckige Prismen aus Ä. — *s-Dimethyl-4,6-dinitrosamino-m-xylol*, $C_{10}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5(CH_3)_2(NCH_3 \cdot NO)_2$. Vorstehende Base wird in verd. HCl gelöst und mit 2,5 Mol. Natriumnitritlsg. versetzt. Hellgelbe, rechteckige Platten aus A. oder PAe. F. 76—77°. — *p-Nitrobenzol-5-azodimethyl-4,6-diamino-m-xylol*, $C_{16}H_{19}O_2N_5$ von nebenstehender Konstitution. Aus s-Dimethyl-4,6-diamino-m-xylol mit diazotiertem p-Nitranilin. Dunkelrote Nadeln oder hellrotes Pulver aus Bzl. F. 218°. Das Rohprod. enthält anscheinend ca. 25% der primär entstehenden Diazoaminoverb.



Bei der Einw. von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid auf 5-Brom-as(4)-dimethyl-2,4-diaminotoluol (vergl. J. Chem. Soc. London 87. 946; C. 1905. II. 468) entsteht ebenfalls ein Gemisch von Aminoazo- und Diazoaminoverb. Erstere: *p-Nitrobenzolazo-5-brom-as(4)-dimethyl-2,4-diaminotoluol*, $C_{15}H_{16}O_2N_5Br = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_3 \cdot C_6H_4Br(CH_3)_2[N(CH_3)_2] \cdot NH_2$, konnte durch Extraktion mit Bzl. rein erhalten werden. Rothbraune Blätter. F. 162° unter Zers. Die Diazoaminoverb. liefs sich nicht umkristallisieren. (Proceedings Chem. Soc. 22. 174. 29/6.; J. Chem. Soc. London 89. 1054—58. Juli. London. Royal College of Science.)

POSNER.

Giacomo Ponzio, *Über eine neue Darstellungsweise der sogenannten primären Dinitrokohlenwasserstoffe*. (Vgl. S. 328.) Aromatische, selbst komplizierte primäre Dinitro-KW-stoffe, $RCHN_2O_4$, erhält man nach Vf. durch Einw. von N_2O_4 in äth. Lsg. auf Aldoxime, $RCH:NOH$. In dieser Weise wurden bisher gewonnen: *Phenyl-dinitromethan*, $C_6H_5CHN_2O_4$, *p-Tolyldinitromethan*, $CH_3C_6H_4CHN_2O_4$, *Anisyl-dinitromethan*, $CH_3OC_6H_4CHN_2O_4$, und *Piperonyldinitromethan*, $CH_2O_2C_6H_3CHN_2O_4$. Peroxyde der entsprechenden Dioxime entstehen dabei nur in geringen Mengen (im

Fälle des Benz- oder p-Toluyldoxims), bezw. in Spuren (Anisaldoxim) oder überhaupt nicht (Piperonaldoxim); bei Einw. von 2 Mol. N_2O_4 entstehen auch in den ersteren Fällen ausschließlich Dinitro-KW-stoffe. Dieselben sind ihrer Konstitution nach (vgl. Vf., *Gaz. chim. ital.* **33**. I. 412; C. **1903**. II. 551) als Nitrohydroxamsäuren, $RC(ONO_2):NOH$, anzusehen. Die Bildung der Benzonitrohydroxamsäure, $C_6H_5C(ONO_2):NOH$, aus Benzaldoxim ist wohl so zu erklären, daß N_2O_4 entweder direkt den an C gebundenen H des Aldoxims $C_6H_5CH:NOH$ durch ONO_2 ersetzt oder aber zunächst in Hydroxamsäure, $C_6H_5C(OH):NOH$, verwandelt. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **15**. II. 42—45. 1/7. Turin. Chem. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

Artur Praetorius, *Kinetik der Verseifung des Benzolsulfosäuremethylesters*. (II. Mitteilung.) In Fortsetzung seiner ersten Arbeit über den gleichen Gegenstand (*Monatshefte f. Chemie* **26**. 1; C. **1905**. I. 517) behandelt Vf. den Verlauf der Verseifung des *Benzolsulfosäuremethylesters* in Ggw. von Anionen, die in Nebenrkk. eingehen, wie Cl, Br, J, und findet, daß sich die von R. WEGSCHEIDER hierfür aufgestellten Gleichungen (*Z. f. physik. Ch.* **41**. 52; C. **1902**. II. 242) innerhalb des Umfanges der Unters. als völlig zureichend erweisen. Als Nebenrk. kommt in Betracht: $C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot CH_3 + \text{Halogen} = C_6H_5 \cdot SO_3' + CH_3 \cdot \text{Halogen}$. (*Monatshefte f. Chemie* **27**. 465—85. 21/7. [26/4.*] Wien. I. chem. Lab. der k. k. Univ.)
LEIMBACH.

G. Ponzio, *Einwirkung von Natriumhypochlorit auf die Dioxime*. (*Gaz. chim. ital.* **36**. II. 101—6. — C. **1906**. I. 1700; II. 232.)
ROTH-Cöthen.

Raffaello Paietta, *Über die Löslichkeit einiger Benzoate in Wasser und über das Strontiumbenzoat*. Die Angaben über die Benzoate bedürfen noch in mancher Hinsicht der Ergänzung. Das bisher unbekannte *Strontiumbenzoat*, von GIUDICE durch Sättigung von Benzoesäure mit $SrCO_3$ erhalten, weißes Kristallpulver, aus Prismen bestehend, kristallisiert mit 1 Mol. W., das es langsam beim Erhitzen auf 130—140° im trocknen Luftstrom verliert. Die wss. Lsg. zeigt neutrale Rk.; 100 g der Lsg. enthielten bei 15,7° 5,31, bei 24,7° 5,4, bei 31,4° 5,56 und bei 40,9° 5,77 g des wasserfreien Salzes. — Die zu den Verss. dienende *Benzoessäure* wurde wiederholt fraktioniert kristallisiert, wurde aber doch nicht ganz frei von beigemengten *Chlorbenzoessäuren* erhalten. Die untersuchten *Benzoate* wurden wie das Sr-Salz oder aber aus den Alkalibenzoaten durch Umsetzung mit einem Metallsalz dargestellt. K-Benzoat, $KC_7H_5O_2 \cdot 3H_2O$. 100 g der wss. Lsg. enthielten bei 17,5° 41,1 g, bei 25° 42,4, bei 33,3° 44 und bei 50° 46,6 g des wasserfreien Salzes. Neutrales Pb-Salz, $Pb(C_7H_5O_2)_2 \cdot H_2O$. 100 g der Lsg. enthielten bei 18° 0,149, bei 40,6° 0,249 u. bei 49,5° 0,310 g des wasserfreien Salzes. Zn-Salz, $Zn(C_7H_5O_2)_2$. Rein aus dem Na-Benzoat durch $ZnSO_4$, aber nicht direkt aus Benzoesäure durch $ZnCO_3$ erhältlich. 100 g der wss. Lsg. enthalten bei 15,9° 2,55, bei 17° 2,49, bei 27,8° 2,14, bei 31,3° 2,05, bei 37,5° 1,87, bei 49,8° 1,62 u. bei 59° 1,45 g des Salzes. (*Boll. Chim. Farm.* **45**. 485—88; *Gaz. chim. ital.* **36**. II. 67—70. Juli 1906. [12/7. 1905.] Padua. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

F. M. Jaeger, *Über Mischbarkeit von kristallisierten Phasen*. Vf. stellt sich die Aufgabe, die Fälle von Mischbarkeit aus dem Gebiet der Kohlenstoffchemie einer näheren Betrachtung zu unterziehen. Besonders italienische Forscher (BRUNI, GARELLI, PADOA, PATERNÒ, CALZOLORI) haben Mischbarkeit im festen Zustande bei den verschiedensten organischen Körpern konstatiert auf Grund kryoskopischer Anomalien beim Lösen der einen Komponente in der anderen. Gegen die Interpretation, die unbegründete Generalisation u. besonders die Zurückführung solcher Erscheinungen auf Isomorphie u. Isopolymorphie wendet sich Vf. auf Grund eigener

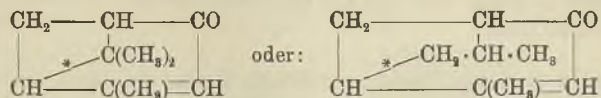
Unterss. und der sorgsam zusammengebrachten Literatur. An dieser Stelle können nur die angestellten neuen Messungen berücksichtigt und die aus ihnen und den historisch-kritischen Darlegungen gezogenen Schlüsse wiedergegeben werden. — *m-Oxybenzoesäure*. Aus A. winzig-rhombisch-bipyramidale Täfelchen oder lange Prismen, 1,215 : 1 : 0,248. Weder in der Symmetrie, noch in den Parameterwerten ist eine Analogie mit der Benzoe- oder der Salicylsäure zu entdecken. — *Nitrosobenzol*. Aus A. + Ä. grofse, sich rasch trübende, rhombisch-bipyramidale Kristalle 1,4770 : 1 : 0,7006. Gut spaltbar nach o u. m. — *o-Nitrodiäthylanilin*, $C_6H_4(NO_2) \cdot N(C_2H_5)_2$. F. 73,6°. Aus Äthylacetat + Lg. kurze oder nach der b-Achse etwas gestreckte, monoklin-prismatische Kristalle, 1,0342 : 1 : 1,9788, $\beta = 80^\circ 34'$. Sehr vollkommen spaltbar nach {001}, gut nach {010}, starker Pleochroismus, D. 1,225, positive Doppelbrechung. — *p-Nitrosodiäthylanilin*, $C_6H_4(NO) \cdot N(C_2H_5)_2$, F. 82,2°. Aus Äthylacetat + Lg. dicke, smaragdgrüne Plättchen oder grofse Prismen, monoklin-prismatisch, 1,0178 : 1 : 1,9601, $\beta = 85^\circ 43'$, äufserst vollkommen nach {001}, gut nach {010} spaltbar, starker Pleochroismus, D¹⁵. 1,24, positive Doppelbrechung. Vollkommene Isomorphie mit dem p Nitrodiäthylanilin. — *p-Nitrosophenol*. Aus A. schmutzigweiße Zwillinge, monoklin-prismatisch, 0,2399 : 1 : 0,281, $\beta = 61^\circ 40'$. Sehr vollkommen spaltbar nach a u. c. — *o-Nitronitrosobenzol*, $C_6H_4(NO_2)^2 \cdot (NO_2)^1$. F. 126°. Aus Äthylacetat oder Aceton kleine, gelblichweiße, rhombisch-bipyramidale Nadelchen, 1,0941 : 1 : 0,4280. — *1,2,4,6-Tribromanilin*, aus Bzl. rhombisch-bipyramidale Nadeln, 0,9147 : 1 : 0,2846, spaltbar nach {010} und {100}, D. 2,578. — *α -Naphthylamin*, F. 50°. Aus Ä. kleine, rhombisch-bipyramidale Nadelchen, meist ohne Endflächen, nach a abgeplattet, 1,6340 : 1 : 0,8156. — *Benzylanilin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. F. 36,5°. Aus Methylalkohol meist parallel verwachsene oder verzwilligte (nach {100}), nach b gestreckte, grofse, monoklin-prismatische Kristalle, 2,1076 : 1 : 1,0948, $\beta = 76^\circ 36,5'$. Sehr vollkommen spaltbar nach {100} u. {001}. D¹⁴. 1,149. — *Hydrazobenzol*. F. 131°. Aus A. + Ä. dünne, rhombisch-bipyramidale Täfelchen, 0,9787 : 1 : 1,2497. Sehr vollkommen spaltbar nach {001}. D¹⁵. 1,158.

Ergebnisse: 1. Organische Körper von verschiedenem chemischen Charakter können sich in mehr oder weniger grofsen Konzentrationen mischen, wenn die räumlichen Bindungsverhältnisse innerhalb der betrachteten Molekülarten analog sind; die Ausdehnung des Mischungsgebietes vergrößert sich mit steigender Analogie. — 2. Es ist unerlaubt und in hohem Grade unwahrscheinlich zu schliessen, daß die von der italienischen Schule beobachteten kryoskopischen Anomalitäten auf Rechnung der Isopolymorphie zu setzen sind. — 3. Die Aufstellung von „isomorphogenen“ Substituenten in organischen Körpern nach BRUNIS Beispiel ist eine unerlaubte und nicht der Wahrheit entsprechende Verallgemeinerung einzeln dahin zu stellender Tatsachen. — 4. In allen jenen Fällen, wo es sich um Formanalogen zwischen im Substitutionsverbände stehenden organischen Körpern handelt, kann mit mehr Recht von „Isomorphotropie“ als von „Isomorphie“ gesprochen werden; in Ausnahmefällen kann sich erstere der letzteren vollständig nähern, meist aber zeigen die Kohäsionsverhältnisse u. auch die optischen Eigenschaften gröfsere Differenzen, als dies bei streng isomorphen Körpern der Fall zu sein pflegt. — 5. Der Hauptfaktor, welcher den Zusammenhang zwischen Kristallform und chemischer Natur organischer Körper beherrscht, ist nicht der chemische Gesamtcharakter der Verb., sondern ihre räumliche Konfiguration. (Z. f. Kristall. 42. 236—76. 14/8. Zaandam.)

ETZOLD.

Frank Tutin, *Die Konstitution des Umbellulons*. Vf. untersucht das von POWER u. LEES (J. Chem. Soc. London 85. 629. 639; C. 1904. I. 1607; II. 332) aus dem Öl von Umbellularia Californica isolierte Keton $C_{10}H_{14}O$, das als Umbellulon bezeichnet wurde, näher. Dasselbe liefert bei der Oxydation eine gesättigte *Ketosäure* $C_9H_{14}O_3$ (*Umbellulonsäure*), u. diese gibt bei der Dest. unter geeigneten Umständen

teilweise ein ungesättigtes Laktone $C_9H_{10}O_2$. Das Laktone, das bei der Hydrolyse wieder Umbellulonsäure liefert, entsteht aus der Enolform der Ketosäure durch Wasserabspaltung. Bei der Oxydation entsteht eine Polymethyldicarbonylsäure $C_8H_{12}O_4$ (Umbellularsäure), die sehr beständig ist. Durch Bromierung des Umbellulons und nachfolgende Destillation entsteht neben bromhaltigen Verbb. *p*-Cymol. Die Struktur des Umbellulons muß also so sein, daß daraus ohne tiefgehende Umsetzung *p*-Cymol entsteht. Das gesamte Verhalten wird nur durch eine der beiden Formeln:



zufriedenstellend erklärt. Diese beiden Formeln liefern durch Aufspaltung der mit * bezeichneten Bindung Verbb., welche *p*-Cymol geben können. Die erste Formel ist die eines Ketopinens und würde bei der Oxydation eine Dimethyltetramethyldicarbonylsäure liefern, die identisch oder stereoisomer mit der durch Oxydation des Pinens entstehenden Norpinensäure wäre. Die zweite Formel, die 1-Methylpentamethylen-3,5-dicarbonylsäure liefern würde, erscheint wahrscheinlicher.

Umbellulon, Kp. 215—225°, $\alpha_D = -34^\circ 4'$ (1 dcm) D_{15}^{15} , 0,9600. Ungesättigtes Laktone $C_9H_{10}O_2$. 120 g Umbellulon werden unter Eiskühlung mit 1500 ccm W. u. 4%iger KMnO_4 -Lsg. (ca. 4 Atome O) geschüttelt und die isolierten SS. bei 20 mm Druck destilliert. Kp₂₀ des rohen Laktone unter 180°. Kp. 217—220°. Kp₆₀, 129—133°. D_{20}^{20} , 1,0197. $[\alpha]_D = -210,58$. Entfärbt sofort Brom u. KMnO_4 . Liefert beim Kochen mit alkoh. KOH: *Umbellulonsäure*, $C_9H_{14}O_4$, die auch bei der vorher beschriebenen Oxydation direkt erhalten und durch Veresterung und Fraktionierung isoliert wird. Der *Äthylester*, $C_{11}H_{18}O_4$, hat den Kp₂₀. 125—135°. Kp. 238—239°. Liefert durch Hydrolyse die freie, reine S. Farblose Prismen aus Petroleum. F. 102°; wl. in k. W.; l. in Ä. und PAe.; sl. in allen anderen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D = +377,6^\circ$ (0,5343 g in 25 ccm Chlf.). Die S. ist im Gegensatz zu dem vorher beschriebenen Laktone gesättigt, liefert aber bei der Dest. unter 50 mm Druck wieder das ungesättigte Laktone. Liefert ein *Oxim* $C_9H_{14}O_3$: *NOH*. Farblose Prismen aus Essigester. F. 169—170° unter Zers. Aus dem Säuregemisch von der Oxydation des Umbellulons wurde in kleiner Menge noch eine gesättigte S. $C_{10}H_{12}O_3$ (Farblose Nadeln aus W. F. 165°. Sublimiert unzers. Kp₂₀ des Esters 173—176°) isoliert, die aber wahrscheinlich von einer unbekanntem Verunreinigung des Umbellulons herrührt.

Oxydiert man das ungesättigte Laktone mit 4%iger KMnO_4 -Lsg., so erhält man *Umbellularsäure*, $C_8H_{12}O_4$. Farblose Prismen aus Bzl. F. 120—121°. $[\alpha]_D = -89,7^\circ$ (0,5111 g in 25 ccm Chlf.); zwl. in Bzl.; swl. in PAe.; sl. in allen anderen organ. Lösungsmitteln. Kristallisiert aus W. in Nadeln mit 1 Mol. W. vom F. 85°. Erhitzt man die S. auf 150°, so liefert sie ein *Anhydrid*, $C_8H_{10}O_3$. Farblose Fl. Kp₆₀. 167—169°. — *Diäthylester*, $C_{12}H_{20}O_4$. Farblose Fl. von fruchtartigem Geruch. Kp₆₀. 158—160°. Destilliert man das schon bekannte (l. c.) *Umbellulonätribromid* bei 20 mm Druck, so erhält man drei Fraktionen (Kp₂₀. 130°; 140—145° und das feste *Dibromdihydroumbellulon*). Die Fraktion vom Kp₂₀. 140—145° ist ungesättigtes *Monobromumbellulon*, $C_{10}H_{16}OBr$. Dasselbe liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. das schon bekannte α -*Dihydroumbellulon*, $C_{10}H_{18}O$. Der F. des Semicarbazons ist 177° (nicht 171—172°). Die niedrig siedende Fraktion ist *p*-Cymol.

Löst man 25 g Umbellulon in 100 ccm absol. A. und setzt 18 g Natrium zu, wiederholt diese Reduktion nach Isolierung des öligen Prod. nochmals, so erhält man eine Fl. vom Kp. 208—210°, aus der durch Oxydation mit Kaliumbichromat und verd. H_2SO_4 β -*Dihydroumbellulon*, $C_{10}H_{16}O$, isoliert wurde. Hellgelbes Öl. Kp.

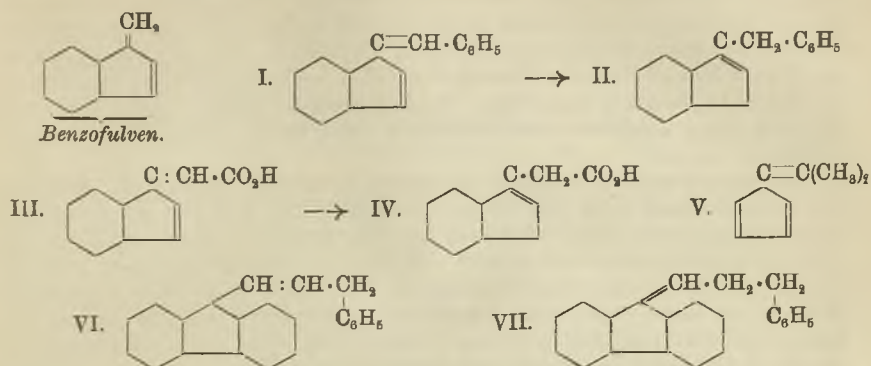
204—209°. Isomer mit dem α -Dihydrumbellulon das durch Reduktion von Monobromumbellulon entsteht. — Oxim. Fl. Kp₂₅. 130°. — Semicarbazon, C₁₁H₁₉ON₃. Kristalle aus Essigester + PAe. F. 155—156°. Zum Vergleich wurde *Tetrahydroumbellulon*, C₁₀H₁₅O, nochmals (l. c.) dargestellt. Kampferartig riechende, farblose Fl. Kp. 197—198°. — Semicarbazon, C₁₁H₂₁ON₃. Farblose Prismen aus A. F. 148°. Bei der fraktionierten Kristallisation wurde gefunden, daß eine Mischung isomerer Semicarbazone vom F. 171° und 150° vorliegt. (Proceedings Chem. Soc. 22. 195 bis 196. 18/7.; J. Chem. Soc. London 89. 1104—19. Juli. London. The Wellcome Chem. Research Lab.)
POSNER.

Frederick Belding Power und Frank Tutin, *Die Bestandteile des Öls aus der Frucht von Pitosporum undulatum*. Das für die Unters. benutzte Öl wurde frisch destilliert. Aus 220 kg der fast reifen Frucht, die im Dezember und Januar geerntet wurde, erhielt man 960 g Öl, d. h. 0,44%. Das Öl ist hellgelb und riecht angenehm orangeölartig. D₁₅¹⁵. 0,8615, α_D = +74° 4' (1 dm), unl. im 10-fachen Vol. 70%ig. A. Das Öl enthielt folgende Substanzen: *d*-Pinen (Nitrosochlorid; Nitrolbenzylamin, F. 123°) (ca. 4%); *d*-Limonen (Tetrabromid, F. 104°) (ca. 75%). Ester der Valerian-, Ameisen- und anderer Säuren: Ein optisch-inaktives Sesquiterpen (Kp. 263—264°, D₁₅¹⁵. 0,9100, n_D²⁰ = 1,5030, Mol.-Refraktion 66,22) (ca. 15%), Palmitinsäure und ein unbestimmtes Phenol in kleiner Menge u. anscheinend eine Spur Salicylsäure. Das Sesquiterpen ist hellstrohgelb und riecht rosenartig. Es lieferte keine kristallinischen Derivate und ist nicht identisch mit den bisher bekannten inaktiven Sesquiterpenen. Sein Refraktionsvermögen zeigt, daß es zur Gruppe der bicyclischen Sesquiterpene mit 2 Äthylenbindungen gehört. (Proceedings Chem. Soc. 22. 170. 29/6.; J. Chem. Soc. London 89. 1083—92. Juli. London. The Wellcome Chem. Research Lab.)
POSNER.

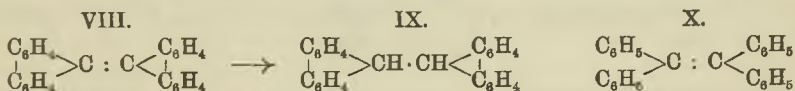
Harold Hartley und Noel Garrod Thomas, *Die Löslichkeit von Triphenylmethan in organischen Flüssigkeiten, mit denen es kristallinische Verbindungen bildet*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. 1906. I. 1615.) Von zahlreichen untersuchten Lösungsmitteln bildeten nur Bzl., Thiophen, Pyrrol u. Anilin Verb. mit Triphenylmethan. Bezüglich der Löslichkeits- u. Übersättigungskurven, sowie der Kristallformen muß auf die Diagramme u. Abbildungen im Original verwiesen werden. Neu beobachtet wurde die Doppelverb. *Triphenylmethan-Pyrrol*, OH(C₆H₅)₃·C₄H₄NH. Die Kristalle verlieren an der Luft äußerst leicht Pyrrol und ähneln vollkommen den schon bekannten Verb. mit Thiophen u. Bzl., mit denen sie auch isomorph zu sein scheinen. — *Triphenylmethan-Anilin*, OH(C₆H₅)₃·C₆H₅NH₂, hat ebenfalls gleiche Eigenschaften. Die Existenz zweier Kristallformen, die von LEHMANN (Zeitschr. Krist. Min. 5. 472) behauptet wurde, konnte nicht bestätigt werden. Die Übersättigungskurve, als Grenze der metastabilen Region, läuft bei allen fünf untersuchten Lösungsmitteln annähernd parallel der Löslichkeitskurve in einem Abstand von ca. 20° für die Kristallisation des reinen Triphenylmethans u. von ca. 7° für die Kristallisation der Doppelverb. (J. Chem. Soc. London 89. 1013—33. Juli. Oxford. Balliol u. Trinity College.)
POSNER.

Johannes Thiele, *Über Abkömmlinge des Fulvens*. 1. Kondensation von Inden mit Aldehyden von Johannes Thiele u. Adolf Bühner. (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3395; C. 1901. I. 115.) Aluminiumamalgam in feuchtem Ä. reduziert Fulvenkörper, sofern die außerhalb des Ringes liegende Fulvendoppelbindung noch Phenyl oder Carboxyl trägt, ausgezeichnet; z. B. *Benzylideninden* (I.) zu Benzylinden (II.), *Benzofulven-carbonsäure* (III.) zu Indenessigsäure (IV.) etc. (vgl. auch die 2 folgenden Abhandlungen). Nicht reduzierbar sind Dimethylfulven (V.) und die

beiden Hydrocinnamylidenfluorene (VI. u. VII.). Die überraschend leichte Reduzierbarkeit dieser KW-stoffe steht wohl im Zusammenhange mit ihrem chinonähnlichen Aufbau, der Anhäufung von Doppelbindungen und der Anwesenheit des Cyklo-

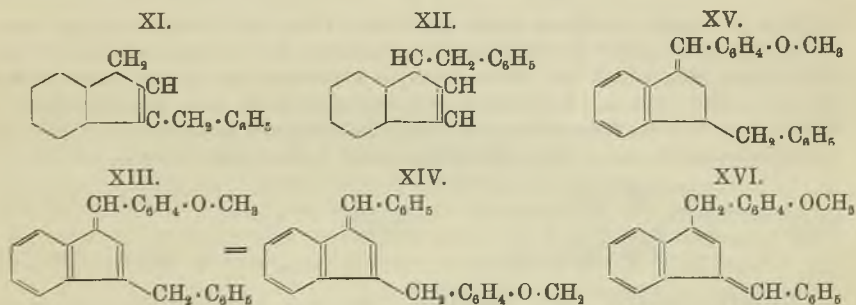


pentadienringes, denn mit Al-Amalgam läßt sich reduzieren *Dibiphenylenäthen* (VIII.) zu *Dibiphenylenäthan* (IX.), nicht aber *Tetraphenyläthylen* (X.), *Anthracen* und



Diphenylbutadien. Die Regel von H. WISLICENUS (J. f. pr. Chem. [2] 54. 65; C. 96. II. 772) gilt also für eine Reihe von Fulvenderivaten nicht.

Das durch Reduktion des Benzylidenindens erhaltene Benzyliden reagiert als γ -Benzylinden (XI.), das Prod. der direkten Benzylierung des Indens ist als α -Benzylinden (XII.) anzusehen; da aber beide Präparate nicht isomer, sondern

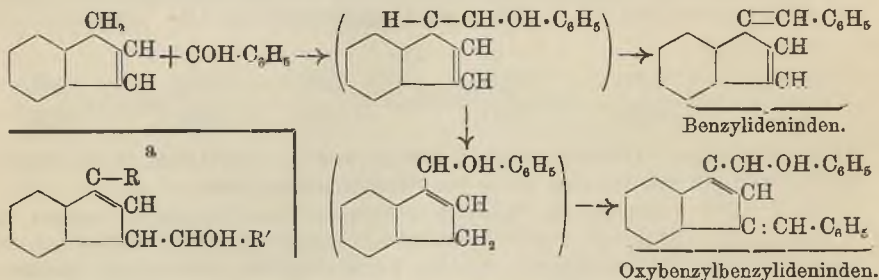


identisch sind, da ferner auch die als α - und γ -Verbb. beschriebenen Methylindene entgegen MARCKWALD (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1504; C. 1900. II. 101) identisch sind, da weiter die durch Alkylierung erhaltenen Alkylindene, bei denen das Alkyl nur in α -Stellung eingetreten sein kann, mit Aldehyden kondensieren, also γ -alkyliert sein müssen, so muß die Doppelbindung im Indenfünftring entweder überhaupt keinen festen Ort oder aber eine Verschiebung, etwa unter dem Einfluß des zur Alkylierung benutzten Alkalis, erlitten haben. Kondensiert man nun einerseits Benzylinden mit Anisaldehyd zu Benzylanisylideninden (XIII.), andererseits Anisylinden mit Benzaldehyd zu Anisylbenzylideninden (XIV.), so zeigt sich, daß diese Kondensationsprodd. identisch sind. Und da an eine Umlagerung des einen in das andere hier

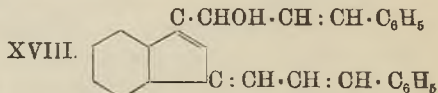
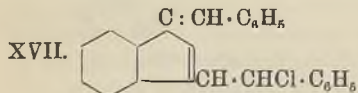


kaum zu denken ist, so muß angenommen werden, daß bei diesen Kondensationsprodd. die Doppelbindungen des Systems sich in Oszillationen befinden, deren Endlagen durch die Formeln XV. und XVI. ausgedrückt werden. Aber auch beim Inden und den alkylierten Indenen muß ein Oszillieren der Doppelbindung angenommen werden; dafür spricht außer der Kondensationsfähigkeit der durch Alkylierung erhaltenen Alkyliendene auch die Entstehung von α, γ -Dibenzylinden bei der Benzilylierung des Indens. — Die *oszillierende Doppelbindung* des Indens ist durchaus ungesättigt; Doppelbindungen können daher, auch wenn sie einem Ringe angehören, durch Oszillieren allein keinen aromatischen Charakter annehmen.

Kondensiert man Benzaldehyd und Inden, so entsteht zunächst ein Additionsprod. Spaltet dieses unter dem Einfluß des Kalis W. ab, so bildet sich Benzylideninden, welches nicht weiter kondensierbar ist u. tatsächlich um so reichlicher entsteht, je energischer man kondensiert. Ein Teil des Additionsprod. wird aber Zeit haben, die oszillierende Doppelbindung zu verschieben, eine Methylengruppe zu bilden u. mit einem zweiten Mol. Benzaldehyd zu Oxybenzylideninden zu reagieren. Benzylideninden kann sich nach dieser Anschauung nicht mehr mit Benzaldehyd zum Oxybenzylderivat oxydieren, und tatsächlich läßt sich das letztere auch nicht aus den beiden Komponenten erhalten. Die Additionsprodd. aus $\gamma(\alpha)$ -alkylierten

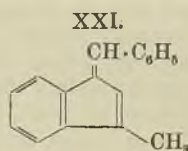
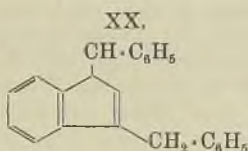
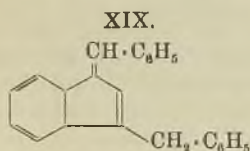


Indenen (s. Formel a) können durch Oszillieren keine neue Methylengruppe mehr bilden, also nicht nochmals mit Aldehyden reagieren, und es ergibt sich die Regel: Inden kann sich mit 2 Mol. eines Aldehyds kondensieren, $\gamma(\alpha)$ -alkylierte Indene mit nur 1 Mol. und α, γ -dialkylierte sind überhaupt nicht mehr kondensierbar. — Analog dem Oxybenzylideninden hat *Chlorbenzylbenzylideninden* Formel XVII., das *Kondensationsprod. aus 2 Mol. Zimtaldehyd und 1 Mol. Inden* Formel XVIII.



Experimenteller Teil. Käufliches Inden (von 65—70% kondensierendem Inden) ist mit Cumaron (u. Hydrinden?) verunreinigt. Es gibt bei der Benzilylierung mit Benzylchlorid und KOH Benzylinden und durch Dibenzyläther verunreinigtes α, δ -Dibenzylinden, welches die von MARCKWALD (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1504; C. 1900. II. 101) für α -Benzylinden angenommene Fraktion darstellt. — α -Methylinden von MARCKWALD ist identisch mit γ -Methylinden von ROSER. — *Pikrat des Methylindens*; rotgelbe Nadelchen, F. 76—78°, sehr zersetzlich; an der Luft dunstet Methylinden weg, und Pikrinsäure bleibt zurück. — *Benzylinden*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$; aus 5 g Benzylideninden, gelöst in Ä., beim Schütteln unter zeitweiligem Zusatz von etwas W. mit 15 g Aluminiumamalgam bis zur Entfärbung. Fast farbloses Öl, Kp_{19} . 183 bis 185°, oxydiert sich an der Luft unter Gelbfärbung, färbt sich mit konz. H_2SO_4

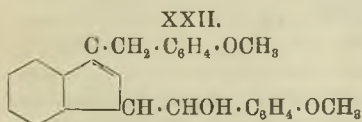
gelb; absorbiert 2 Atome Br, gibt mit Amylnitrit und HCl ein Nitrosochlorid(?). — *Benzylbenzylideninden*, $C_{28}H_{18}$ (XIX.); Aus 2 g Benzylinden, 1 g Benzaldehyd in 30 ccm Methylalkohol und 10 ccm methylalkoh. Kali. Gelbe Blättchen (aus A.), F. 137—137,5°, wl. in Ä., Lg., Methylalkohol, A., zwl. in Eg., ll. in anderen Lösungsmitteln; gibt mit konz. H_2SO_4 violette Färbung. — Ein farbloses *Isomeres des Benzylbenzylidenindens*, $C_{28}H_{18}$, entsteht (neben Dibenzylinden?) aus Chlorbenzylbenzylideninden und Aluminiumamalgam und geht bei der Dest. im Vakuum (bei 12 mm und 250—260°) in das gelbe Benzylbenzylideninden über. — α, γ -*Dibenzylinden*, $C_{28}H_{20}$ (XX.), aus 5 g Benzylbenzylideninden u. 40 g Al-Amalgam in feuchtem Ä. bis zur Entfärbung. Farblose Prismen (aus PAe.), weiße Blättchen (aus Methylalkohol), F. 62—63°, ll. in den meisten Lösungsmitteln, gibt mit Amylnitrit u. HCl ein Nitrosochlorid(?), mit Br in Chlf. ein *Dibromid* $C_{28}H_{20}Br_2$, farblose Kristalle (aus PAe.), F. 103—104° unter Zers.; zers. sich beim Aufbewahren unter Bräunung; verliert mit Pyridin 2HBr unter B. von Benzylbenzylideninden. Erkennung des α, γ -Dibenzylindens: Überführung in das Dibromid $C_{28}H_{20}Br_2$, Abspaltung von 2HBr daraus mittels Pyridin und Isolierung von Benzylbenzylideninden. — *Methylbenzylideninden*, $C_{17}H_{14}$ (XXI.); aus 1,3 g Methylinden, 1,1 g Benzaldehyd, 10 ccm



Methylalkohol und 5 ccm methylalkoh. KOH. Kristalle (aus Methylalkohol), F. 43 bis 44°, färbt sich mit konz. H_2SO_4 rotviolett, gibt mit Al-Amalgam *Methylbenzylinden*(?) das 2Br aufnimmt. — *Methylanisylideninden*, $C_{18}H_{16}O$; aus 1,3 g Methylinden, 1,4 g Anisaldehyd, 20 ccm Methylalkohol u. 5—10 ccm alkoh. KOH. Gelbe Blätter (aus Methylalkohol oder A.), F. 113°, wl. in A., Methylalkohol, Lg.; zll. in Eg., Ä.; ll. in anderen Lösungsmitteln; färbt konz. H_2SO_4 violettblau.

Anisylideninden, $C_{17}H_{14}O$ (Formel vgl. Benzylideninden); neben Oxyanisylanisylideninden aus Inden, Anisaldehyd und methylalkoh. KOH; rotstichgelbes Kristallpulver (aus A.), F. 118—119°, ll. in den meisten Lösungsmitteln außer in A., Methylalkohol u. Lg., färbt konz. H_2SO_4 grünbraun. — *Oxyanisylanisylideninden*, $C_{25}H_{22}N_2$. Hellecitrongelbe Blättchen (aus Bzl. oder Bzl. + Lg.), F. 141,5—142,5°, färben konz. H_2SO_4 blaugrün. — *Anisylinden*, $C_{17}H_{16}O$; aus 5 g Anisylideninden, gel. in Ä. und 30 g Al-Amalgam bis zur Entfärbung des Ä. Weiße Blättchen aus Methylalkohol, F. 63—64°; ll. in den meisten Lösungsmitteln, wl. in Methylalkohol u. A. — *Anisylanisylideninden*, $C_{25}H_{22}O_2$ (Formel vgl. Benzylanisylideninden). Man löst 1,2 g Anisylinden u. 0,7 g Anisaldehyd warm in 30 ccm A. u. gibt 5—10 ccm

methylalkoh. Kali zu; auch aus Oxydianisylinden u. wenig alkoh. Kali. Gelbe Blättchen (aus A.), F. 111—111°. — *Oxydianisylinden*, $C_{25}H_{24}O_3$ (XXII.). Man reduziert 1 g Oxyanisylanisylideninden, gelöst in wasserhaltigem Ä., mit 10 g Al-Amalgam bis zur

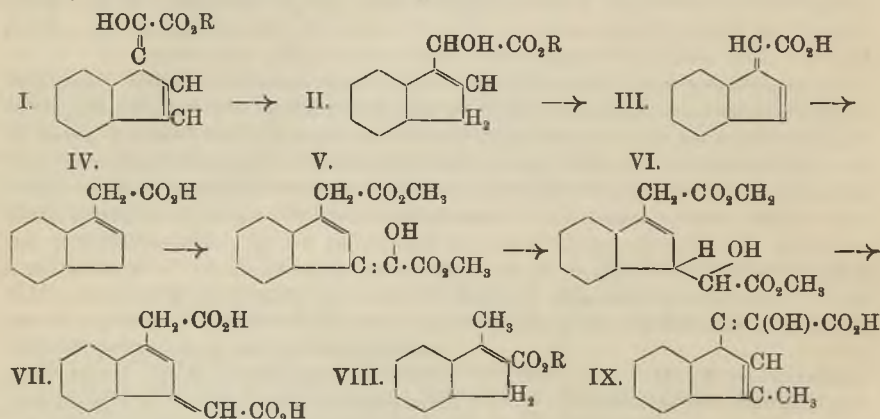


Farblosigkeit. Fast farbloses, zähes Öl, gibt mit wenig alkoh. KOH Anisylanisylideninden.

Benzylanisylideninden (*Anisylbenzylideninden*), $C_{24}H_{20}O$. Aus 2,1 g Benzylinden und 1,4 g Anisaldehyd, 40 ccm Methylalkohol und 5 ccm methylalkoh. Kali von 27 bis 30% oder aus Anisylinden und Benzaldehyd. Kristalle (aus A.), F. 132—133°, wl. in A. u. Methylalkohol; ll. in den meisten anderen Lösungsmitteln, färbt konz.

H_2SO_4 indigblau. — *p*-Dinitrooxybenzylbenzylideninden, $C_{28}H_{16}O_6N_2$; aus 3,6 g Inden (von 65%) und 3 g *p*-Nitrobenzaldehyd, gelöst in 80 ccm A., und 12–15 Tropfen alkoh. Kal. Gelbe Kristalle (aus Aceton), F. 216–217° unter Zers. — *Oxybenzylbenzylideninden* wird durch Al-Amalgam zu Oxydibenzylinden und dem farblosen Isomeren des Benzylbenzylidenindens reduziert. — *Oxydibenzylinden*, $C_{23}H_{20}O$ (Formel vgl. Oxydianisylinden). Zähes Öl, zersetzt sich beim Destillieren im Vakuum in Benzaldehyd, Benzylbenzylideninden und braunes Harz. Spaltet mit KOH H_2O ab zu *Benzylbenzylideninden* (ergiebigste Darst. desselben). (LIEBIG'S Ann. 347. 249–74. 9/6.) BLOCH.

Johannes Thiele u. Max Rüdiger, Über Abkömmlinge des Fulvens. 2. Über Abkömmlinge des Indenoxalesters. *Indenoxalester* — wegen seiner starken Färbung wird von den Vf. auch für den freien Ester die Enolformel (I.) bevorzugt — wird durch Aluminiumamalgam leicht zu Indenoxyessigester (II.) reduziert. Die Indenoxyessigester gehen mittels Alkali unter Wasserabspaltung in Benzofulvencarbonsäure (III.) (vgl. dieselbe Rk. beim Oxydibenzylinden im vorsteh. Ref.) über, letztere durch Al-Amalgam in Indenessigsäure (IV.); diese ist noch kondensationsfähig und lagert sich als $\beta\gamma$ -ungesättigte S. nicht um in eine $\alpha\gamma$ -ungesättigte, wohl weil ein Widerstand dagegen besteht, die Doppelbindung aus dem Indenring herauszulassen; sie liefert, mit Natronkalk destilliert, Methylinden, das auch aus Benzofulvencarbonsäure statt des zu erwartenden Benzofulvens entsteht. Sowohl Indenessigsäure als auch deren Ester, lassen sich nochmals mit Oxalester kondensieren, und man kommt durch dieselbe Reaktionsfolge wie beim Indenoxalester wieder zu einem Fulvenderivat, der Benzofulvencarbonessigsäure (VII.), bei deren Reduktion eine farblose S., wahrscheinlich *Indendiessigsäure* entsteht. — Wie Inden, aber nicht so glatt, läßt sich Methylinden mit Oxalester kondensieren. Die Ester der Methylinden- β -carbonsäure (VIII.) liefen sich dagegen nicht mit Oxalester kondensieren.



Experimenteller Teil. *Indenoxalsäuremethylester*, $C_{12}H_{10}O_3$ (I.); man setzt 5 g Inden von ca. 65% u. 5 g Methyloxalat einer Lsg. von 1 g Na in 12–15 ccm absol. A. zu, verd. nach etwa 15 Min. mit Eiswasser, gießt in verd. H_2SO_4 , filtriert nach einiger Zeit ab, läßt bis zum Verschwinden des Cumarongeruches über H_2SO_4 im Vakuum stehen (die gleiche Art der Entfernung des Cumarons ist bei der Darst. des *Äthylesters* vor anderen vorzuziehen) u. kristallisiert aus Bzl. oder Bzl. + Lg. Orangerote Nadeln, F. 90–92°, der F. sinkt bei mehrfachem Umkristallisieren, II. in organischen Lösungsmitteln außer PAe., I. in Soda. — *Indenoxyessigsäureäthyl-*

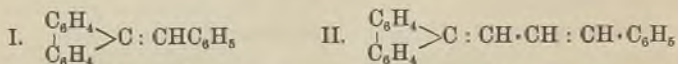
ester, $C_{13}H_{14}O_8$ (II.); aus 5 g Indenoxalsäureäthylester, gelöst in Ä., und 30 g Al-Amalgam unter zeitweisigem Wasserzusatz bis zur Entfärbung. Gelbes, dickes Öl, Kp_{13} . 172°; 1 Tropfen Eisessigsig. des Esters gibt mit viel konz. H_2SO_4 tiefrote Färbung. — *Benzofulvencarbonensäure*, $C_{11}H_8O_2$ (III.); aus 5 g Indenoxxyessigsäureester, gelöst in wenig Methylalkohol und 20 ccm 25%ig. methylalkoh. oder wss. Kali. Orange gelbe, mkr. Blättchen (aus Bzl.), fast unl. in W., swl. in Lg., wl. in Bzl., ll. in den meisten anderen Lösungsmitteln, schrumpft bei 175° zusammen, wird dann unter teilweiser Sublimation dunkelbraun und zers. sich bei hoher Temperatur unter Gasentw.; die alkoh. Lsg. wird, mit starkem Alkali erwärmt, violettrot, beim Verdünnen mit W. grün, mit mehr W. gelb; die wss. Lsg. der Alkalisalze ist gelb. — *Methylester*, $C_{12}H_{10}O_2$; aus der S. u. 3%ig. methylalkoh. HCl; gelbe, chionähnliche Nadelchen (aus Methylalkohol), F. 62—63°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *Indenessigsäure*, $C_{11}H_{10}O_2$ (IV.); aus Benzofulvencarbonensäure u. Al-Amalgam oder besser mit verkupferten Zinkstaub u. NH_3 ; weiße Nadelchen, F. 95—96° (aus W. oder W. + A.), ll. in A., Eg., Bzl. und Chlf., wl. in Lg., swl. in W. — *Methylester*, $C_{12}H_{22}O_2$; beim Kochen der S. mit 3%ig. methylalkoh. HCl oder aus Benzofulvencarbonester und Al-Amalgam. Gelbliches, dickes Öl, Kp_{13} . 148—150°, erstarrt in Eis teilweise.

Indenessigsäureoxalsäure, $C_{13}H_{10}O_5$ (V.); der saure Methylester entsteht aus 1,4 g Na, gelöst in 15 ccm Methylalkohol, 5 g Indenessigsäure und 3,4 g Methyloxalat; der Dimethylester entsteht aus 5 g Indenessigsäuremethylester, 3,1 g Dimethyloxalat und einer Lsg. von 0,6 g Na in 8 ccm Methylalkohol. Zur Verseifung erhitzt man 5 g jedes Esters mit 100 ccm NaOH von 10% $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade. Orangerote Nadeln (aus 50%ig. A. oder 30%ig. Essigsäure), F. gegen 200° unter Zers., ll. in A., l. in Eg., Essigester, Chlf., swl. in Bzl. und Ä., unl. in Lg., $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. braun, auf Zusatz von W. und mehr $FeCl_3$ wird die Farbe grün. — *Saurer Methylester*, $C_{14}H_{12}O_5$; das Carboxyl des Oxalrestes ist verestert; orangefarbene Nadelchen (aus Chlf.), Blättchen (aus A.-Chlf.), F. ca. 190° unter Zers., ll. in A., Ä., Essigester, wl. in Bzl., Chlf. u. W., unl. in Lg., gibt mit $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. eine rotbraune, bald verschwindende Färbung; beständig an der Luft. — *Dimethylester*, $C_{15}H_{14}O_5$, gelbe Nadeln (aus Lg.), F. 109—110°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, verhält sich gegen $FeCl_3$ wie der Monoester.

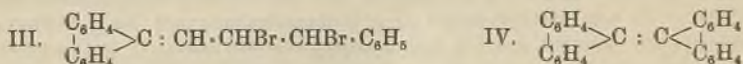
Dimethylester der Indenessigsäureoxyessigsäure, $C_{15}H_{15}O_6$ (VI.); aus 5 g Dimethylester der Indenessigoxalsäure in Ä. und 30 g Al-Amalgam; zähfl., gelbes Öl, gibt mit alkoh. KOH violettrote Färbung. — *Benzofulvencarbonessigsäure*, $C_{13}H_{10}O_4$ (VII.); aus 5 g des Dimethylesters der Indenessigsäureoxyessigsäure, gelöst in wenig Holzgeist und 20 ccm alkoh. oder wss. Kali von 25%; hellgelbe Nadeln, färben sich beim Erhitzen dunkel, F. 240—250° unter Zers.; ll. in A., Eg., Aceton, schwerer l. in Ä., Chlf., Bzl., Toluol und W.; unl. in Lg. — *Methylindenoxalsäure*, $C_{12}H_{10}O_3$ (IX.); die Ester werden aus Methylinden und Oxalester wie der Indenoxalester dargestellt. Die S. bildet Nadelchen (aus verd. Essigsäure), färben sich beim Erhitzen dunkel, F. gegen 200° unter Gasentw., die alkoh. Lsg. färbt sich mit wenig $FeCl_3$ tief rotbraun, mit mehr grün; W. bringt die Färbung zum Verschwinden. — *Methylester*, $C_{13}H_{12}O_3$; orangefarbene, harte Nadeln (aus Methylalkohol), F. 135—136°; läßt sich ziemlich lange aufbewahren; Diazobenzolsulfosäure kuppelt in alkal. u. saurer Lsg. *Äthylester*, $C_{14}H_{14}O_3$; orangerote Nadeln (aus Lg.), F. 92—94°; verschmiert beim Aufbewahren; Diazobenzolsulfosäure kuppelt in saurer und alkal. Lsg. — *Methylindenoxxyessigsäuremethylester*, $C_{13}H_{14}O_3$; aus dem Methylester der Methylindenoxalsäure und Al-Amalgam; dickfl., schwach gelb; alkoh. Kali färbt die Lsg. des Esters kirschrot; l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe und grüner Fluoreszenz. — *Methylbenzofulvencarbonensäure*, $C_{12}H_{10}O_2$; Darst. analog der Benzofulvencarbonensäure; orangefarbene Nadeln (aus Bzl.), zers. sich über 200°.

(VIII.); *Methylester*, $C_{13}H_{13}O_2$; aus der S. bei 10-stünd. Kochen mit methylalkoh. HCl von 3%; weisse Nadeln (aus Methylalkohol), F. 78°. *Äthylester*; weisse Nadeln (aus A.), F. 38°. (LIEBIGS Ann. **347**. 275—89. 9/6.) BLOCH.

Johannes Thiele u. Franz Henle, III. *Kondensationsprodukte des Fluorens.* Die Reaktionsfähigkeit u. zugleich die Färbung der drei KW-stoffe Cyklopentadien, Inden und Fluoren ist vergleichsweise um so geringer, je mehr Doppelbindungen des Fünfringes durch Umwandlung in Benzoldoppelbindungen inaktiv gemacht sind. (Beispiel für den *Zusammenhang zwischen Farbe u. ungesättigtem Charakter.*) — Fluoren kondensiert sich durch Äthylat mit Aldehyden, wie Benzaldehyd etc., zu Benzalfluoren (I) etc., nicht aber mit Aldehyden der Fettreihe, mit Ketonen

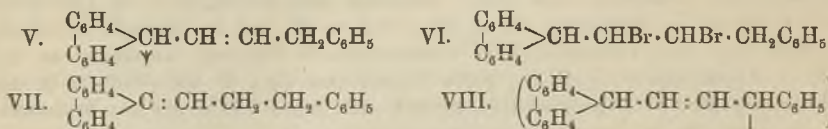


und Amylnitrit. Benzalfluoren gibt ein Dibromid, Cinnamylidenfluoren (II) ein Tetrabromid und Dibromid; aus letzterem entsteht mit Chromsäure und Eg. freies Br, Zimtsäuredibromid und Fluorenon, es hat sich also, wie in letzter Zeit mehrfach nachgewiesen, Br nicht in 1,4-, sondern in 1,2-Stellung addiert (III). —



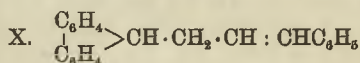
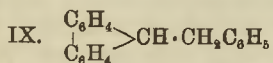
Sämtliche Aldehydkondensationsprodd. u. auch *Dibiphenylenäthen* (IV.) sind durch Al-Amalgam reduzierbar, während Tetraphenyläthylen, Diphenylbutadien u. Anthracen davon nicht reduziert werden (vgl. das vorhergeh. Ref.).

Cinnamylidenfluoren (II.) liefert bei der Reduktion hauptsächlich 1,4-Dihydrocinnamylidenfluoren (V.), die Addition von H hat deshalb — wohl das erste Mal



bei den Doppelbindungen einer offenen Kette — in 1,4-Stellung stattgefunden. Die Dihydroverb. liefert nämlich ein Dibromid (VI.), das unter Abspaltung von HBr wieder in Cinnamylidenfluoren überführbar ist; ausserdem wird sie, wie β, γ -ungesättigte SS., resp. Laktone, durch Alkalien oder Piperidin unter Verschiebung der Doppelbindung (wahrscheinlich zum Fluorenrest hin) isomerisiert (VII.). Die frühere Vermutung (LIEBIGS Ann. **319**. 226; C. **1902**. I. 109), die B. von α -Methylbutadien (*Piperlylen*) (statt des Divinylmethans) aus dem sogen. Δ^4 -Pentenyltrimethylammoniumhydroxyd beruhe auf einer Wanderung der Doppelbindung, veranlaßt durch Trimethylamin, wird dadurch fast zur Gewissheit. Die „Anziehung“ des Carbonyls in β, γ -ungesättigten SS. beruht nach dem Vorherbeschriebenen nicht auf dem O-Gehalt, sondern auf seinem Doppelbindungscharakter (vgl. auch den Übergang von Eugenol in Isoeugenol). — Bei der Reduktion des Cinnamylidenfluorens mittels Al-Amalgam entsteht Δ^2 -Dihydrocinnamylidenfluoren, ferner ein KW-stoff $C_{44}H_{34}$ (VIII.), wahrscheinlich infolge pinakonartiger Synthese, u. ein noch höher molekularer der Zus. $C_{32}H_{17}$. — Die Benzilylierung des Fluorens liefert direkt Dibenzylfluoren (entgegen WEISSGERBER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1659, dessen Benzylfluoren tatsächlich die Dibenzylverb. ist). — Einige der dargestellten KW-stoffe bilden Pikrate, die Zahl der aufgenommenen Moleküle Pikrinsäure wird anscheinend von der Zahl der Doppelbindungen, welche Benzolkernen benachbart sind, bestimmt.

Experimenteller Teil. Zur *Reinigung* von käuflichem *Fluoren* kristallisiert man dieses aus verd. Äthylat um und wäscht mit A. — *Benzalfluoren*, $C_{20}H_{14}$ (I.); man löst in 500 ccm absol. A. erst 6 g Na, dazu 20 g Fluoren heifs, setzt bei 45° 18 g Benzaldehyd mit 40 g absol. A. zu und läfst 14 Tage verschlossen stehen. Weifse, rhombische (nach STEVANOVIC) Blättchen (aus A.), F. 76°; die Lsg. in A. ist gelb und entfärbt Permanganat in Soda. — *Pikrat*, $C_{20}H_{14} + C_6H_5O_2N_2$; aus gleichen Gewichten der Komponenten in 10 Tln. A. h. gelöst. Orangegelbe Nadeln (aus A.), F. 115—116°; wird durch Alkalien und W. zersetzt. — Aus 2 g Benzalfluoren in 10 g Chlf. und 0,4 ccm Br entsteht das *Dibromid* $C_{20}H_{14}Br_2$, Prismen (aus A.), F. 112°, swl. in Ä. und PAe., sl. in Eg. und Chlf.; bildet mit Zinkstaub und Eg. Benzalfluoren zurück. — *Benzylfluoren*, $C_{20}H_{16}$ (IX.), entsteht aus Benzal-



fluoren, Na u. Amylalkohol; zur Darst. reduziert man 5 g Benzalfluoren (auch das Rohprod.) in 200 ccm Ä. mit 30 g Al-Amalgam und etwas W. F. 130—131° (aus Lg.), wl. in A. u. PAe., l. in den meisten anderen Lösungsmitteln, gibt mit Benzaldehyd und konz. H_2SO_4 eine violette Lsg., die mit wenig W. blau wird, mit viel W. verschwindet; gibt mit Benzylchlorid und Kali bei 230° *Dibenzylfluoren*, $C_{27}H_{22}$; zur Darst. erhitzt man 6 g Fluoren, 15 g Benzylchlorid und 30 g gepulvertes KOH 7 Stdn. im Rohr auf 270°; farblose Prismen (aus Lg.), F. 147—148°, ll. in h. Eg., Bzl. u. Chlf., wl. in PAe. — *Anisylidenfluoren*, $C_{21}H_{16}O$; aus 4 g Na, 10 g Fluoren, in 150 ccm absol. A. heifs gelöst, und 8 g Anisaldehyd mit 10 g absol. A. bei 60°. Gelbe Prismen (aus 3 Tln. Eg. oder Essigester), F. 128—129°. — *Anisylfluoren*, $C_{21}H_{18}O$; aus 5 g Anisylidenfluoren in 200 ccm Ä. bei mehrtägiger Behandlung mit 15 g Al-Amalgam und etwas W. Täfelchen (aus Lg.), F. 108—108,5°, ll. in Bzl., Chlf., Aceton, Essigester, schwerer l. in Lg. und Eg., zwl. in A., Ä. und PAe. — *Furfuralfluoren*, $C_{18}H_{14}O$; man löst in 700 ccm absol. A. 12 g Na, dann 40 g Fluoren und setzt bei 60° 24 g Furfurol in 50 ccm absol. A. zu. Gelbe Nadeln (aus A.), sl. in h. A., wl. in PAe., ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, gibt mit Al-Amalgam *Furylfluoren*, $C_{18}H_{14}O$; farblose, rhombische Prismen (aus Spirit), zwl. in Ä. u. PAe., sl. in Bzl.

Cinnamylidenfluoren, $C_{22}H_{16}$ (II.); man löst in 600 ccm absol. A. 12 g Na und 40 g Fluoren, setzt bei 55° 40 g Zimtaldehyd in 40 g absol. A. auf einmal zu, schüttelt um, verteilt sofort in 8—10 kleinere Gefässe u. läfst 2—3 Stdn. an einem kühlen Platze stehen. Citronengelbe Nadelchen (aus 10 Tln. Eg.), F. 154,5°, zll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, aufer A. und Ä. *Pikrat*, $C_{22}H_{16} + 2C_6H_5O_7N_2$; aus den h. Lsgg. von 1 g $C_{22}H_{16}$ in 10 g Chlf. und 2 g Pikrinsäure in 50 g Chlf.; Nadeln (aus Chlf.), F. 178—179°, wird durch Eg., Aceton u. W. zers. — *Pikrat des Diphenylbutadiens*, $C_{16}H_{14}(C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : C_6H_5) + 2C_6H_5O_7N_2$; aus den Komponenten in sd. Essigester; F. 152—153°. — *Cinnamylidenfluorendibromid*, $C_{22}H_{16}Br_2$ (III.); aus 5 g Cinnamylidenfluoren in 100 g alkoholfreiem Chlf. und 0,95 ccm Br; gelbliche Prismen (aus Eg.), Nadeln (aus Aceton + Eg.), F. 127° unter Zers., wl. in A. und PAe., leichter l. in Lg. und Eg., ll. in Ä. u. Essigester, sl. in Aceton, Bzl. u. Chlf., wird durch hochsiedende Lösungsmittel zers.; gibt mit Zinkstaub u. Eg. Cinnamylidenfluoren. — *Cinnamylidenfluorentetrabromid*, $C_{22}H_{16}Br_4$; aus 5 g Cinnamylidenfluoren in 100 g alkoholfreiem Chlf. u. 1,9 ccm Br in grellem Sonnenlicht; schweres, weisses Pulver oder Kristallbüschel (aus w. Chlf. + PAe.), F. ca. 160° unter Zers., weniger l. als das Dibromid, mit Zinkstaub u. Eg. entsteht Cinnamylidenfluoren.

Δ^1 -*Dihydrocinnamylidenfluoren*, $C_{22}H_{18}$ (V.). Fast farbl., grünlich schimmernde

Nadeln (aus A. oder 1 Th. Aceton + 2 Thn. absol. A.), F. 88°, sll. in Aceton, Ä., Bzl., Toluol, Chlf., Eg., ll. in Gasolin, Lg., wl. in k. A.; reduziert in alkoh. Lsg. ammoniakalisch-alkal. Silberlsg., gibt mit Benzaldehyd und viel konz. H₂SO₄ Rotfärbung, die durch W. zerstört wird. Kondensiert sich nicht mit Aldehyden und Äthylat, sondern lagert sich um. Gibt, in Chlf., mit Br im direkten Sonnenlicht das *Dibromid* C₂₂H₁₈Br₂, baumwollartig verfilzte Nadeln (aus 4 Thn. Lg.), F. 133°, sll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer l. in PAe., Lg. und Eg., gibt mit Zinkstaub und Eg. Δ^2 -Dihydrocinnamylidenfluoren, mit viel methyalkoh. KOH von 25% Cinnamylidenfluoren.

Δ^1 -Dihydrocinnamylidenfluoren, C₂₂H₁₈ (VII. oder X.); aus Δ^2 -Dihydrocinnamylidenfluoren durch Kochen mit Piperidin in alkoh. Lsg.; zur Darst. löst man in 50 cem absol. A. erst 2 g Na, dann 5 g Δ^2 -Dihydrocinnamylidenfluoren und kocht 2 Stdn. am Rückfluss; weisse Blättchen (aus A.), F. 81–82°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., schwerer l. in PAe., Eg., Lg., A.; wird von Al-Amalgam nicht reduziert. *Pikrat*, C₂₂H₁₈ + C₆H₅O₇N₃; aus den Komponenten je in 5 Thn. Eg.; rotgelbe Nadeln (aus A. oder Eg.), F. 128–129°. — *Dibromid* C₂₂H₁₈Br₂; aus dem KW-stoff in Chlf. u. einer 4%ig. Lsg. von Br in Chlf.; Kristalle (aus Lg. + PAe.), F. 94–100°, zll. in PAe., sll. in Chlf., Aceton, Bzl. und h. Lg., gibt mit Zinkstaub u. Eg. Δ^1 -Dihydrocinnamylidenfluoren zurück. — *Bismonohydrocinnamylidenfluoren*, (C₂₂H₁₇)₂ (VIII.), F. 160–161° (aus Bzl. oder Lg.), zll. in h. Aceton, Bzl., Toluol, Chlf., swl. in PAe., Ä. und A.; kristallisiert mit PAe., Aceton u. Eg. zusammen. Verb. mit Petroläther, F. gegen 120°; der PAe. geht bei höherer Temperatur oder mit Lg. oder mit Bzl. + PAe. weg. Verb. mit Aceton; Pulver, F. 112–115°. Verb. mit Eisessig, C₄H₈ + C₂H₄O₂; glänzende Kriställchen, F. ca. 124°, verliert die Essigsäure im H-Strom bei 120°. — *Kohlenwasserstoff* (C₂₂H₁₇)₂, bleibt bei der Reduktion des Cinnamylidenfluorens mit Al-Amalgam im Al(OH)₃-Schlamm. F. 252° (korr. 257°), aus Nitrobenzol, l. in XyloI, unl. in den üblichen Lösungsmitteln; Br greift in der Hitze unter HBr-Entw. an. (LIEBIGS Ann. **347**. 290–315. 9/6.) BLOCH.

F. Decker, *Über den Farbstoff im Safran*. Entgegen PFYL u. SCHEITZ (Chem.-Ztg. **30**. 299; C. 1906. I. 1786) liefert *Crocetin* auch krist. K- und Na-Salze, wenn man zu seiner Lsg. in sehr verd. KOH oder NaOH so viel alkoh. KOH, bezw. NaOH zufügt, bis sich ein bleibender Nd. bildet. Bringt man den Nd. durch Erwärmen auf dem Wasserbad wieder in Lösung, so scheidet sich das Na-Salz in büschelförmig zusammenliegenden Nadeln, das K-Salz in rautenförmigen Kristallen ab. Beide Salze lassen sich aus h. A. (50%) umkristallisieren. Das Br-Additionsprod. des Crocetins ist ll. in Eg. (Chem.-Ztg. **30**. 705. 18/7. Würzburg. Lab. d. technol. Inst. d. Univ.) BLOCH.

G. Bargellini, *Über einige Sulfoderivate des Naphtalsäureanhydrids*. (Gaz. chim. ital. **36**. II. 106–16. — C. 1906. I. 562.) ROTH-Cöthen.

G. Bargellini, *Kondensationsprodukte der Rhodaninsäure mit Aldehyden*. (Gaz. chim. ital. **36**. II. 129–42. — C. 1906. I. 1436. 1438.) ROTH-Cöthen.

Robert Howson Pickard u. Joseph Yates, *Optisch-aktive reduzierte Naphtoesäuren*. II. Teil. *Die Spaltung der Tetrahydronaphtoesäuren*. 1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphtoesäure u. 1,2,3,4-Tetrahydro-2-naphtoesäure wurden durch fraktionierte Kristallisation ihrer l-Menthylaminsalze aus Aceton in ihre optisch-aktiven Komponenten zerlegt. Die Salze der r-SS. wurden durch Lösen der S. in Natriumbicarbonatlag. und Zusatz von l-Menthylaminchlorhydrat in wss. Lsg. gefällt. l-Menthylamin-1-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphtoat. Grofse Prismen. F. 123°. $[\alpha]_D = -29,35^\circ$

(0,3710 g in 19,8 ccm absol. A.) — *l-1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphtoesäure*. Farblose Platten aus PAc. F. 52,5°. $[\alpha]_D = -15,95^\circ$ (0,3259 g in 20 ccm Chlf.), $-52,34^\circ$ (0,3480 g in 19,8 ccm Bzl.). Na-Salz. $[\alpha]_D = -10,64^\circ$ (0,2812 g S. + NaOH in 19,8 ccm W.). Merkur-, Blei-, Silber- u. Ferrisalz unl. in W. — *l-Menthylamin-d-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphtoat*. Rhombische Krusten aus den Mutterlaugen. F. 78°. $[\alpha]_D = -12,79^\circ$ in absol. A. Die α -S. wurde nicht ganz rein erhalten. — *l-Menthylamin-l-1,2,3,4-tetrahydro-2-naphtoat*. Rhombische Prismen. F. 150°. $[\alpha]_D = -55,17^\circ$ (0,3027 g in 20 ccm absol. A.) — *l-1,2,3,4-Tetrahydro-2-naphtoesäure*. Prismatische Nadeln. F. 99°. $[\alpha]_D = -51,82^\circ$ (0,2798 g in 20 ccm Chlf.), $-49,96^\circ$ (0,2764 g in 20 ccm Bzl.). Na-Salz, $C_{11}H_{11}O_2Na, H_2O$. Mikrokristallinisches Pulver aus A. + \bar{A} . $[\alpha]_D = -41,88^\circ$ (0,2746 g in 20 ccm W.). Silber-, Blei-, Merkur-, Merkur-, Kupfer-, Ferri-, Zink- und Kadmiumsalsze sind unl. in W. Die d-S. und ihre Menthylaminsalz konnten nicht rein erhalten werden. Der Unterschied in der Drehung der *l-1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphtoesäure* in Bzl. und in Chlf. erklärt sich aus der Association mit Bzl. Die Änderung der molekularen Drehung mit der Lage der Doppelbindung geht aus folgender Tabelle hervor:

$[\alpha]_D$	<i>l-1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphtoesäure</i>	<i>l-1,2,3,4-Tetrahydro-2-naphtoesäure</i>	Δ^2 oder β - <i>Dihydro-1-naphtoesäure</i>
Säure in Chlf.	-28,1°	-91,2°	+370,4°
Säure in Bzl.	-92,1°	-87,9°	+309,5°
Na-Salz in W.	-21,1°	-90,5°	+374,5°

(Proceedings Chem. Soc. 22. 202—3. 18/7.; J. Chem. Soc. London 89. 1101—4. Juli. Blackburn. Municipal Techn. School.) POSNER.

L. Morochowetz, *Das Globulin der Milch. Laktoglobulin*. Bezüglich des reichen Tatsachenmaterials muß auf das Original verwiesen werden. (Le Physiologie Russe 4. 48—96. Sep. v. Vf.) ROMA.

Physiologische Chemie.

M. Wintgen, *Über den Solanin Gehalt der Kartoffeln*. Der Vf. faßt das Ergebnis seiner Unters. in folgenden Sätzen zusammen: Der *Solanin* Gehalt der Kartoffeln ist bei den einzelnen Sorten durchaus verschieden, im allgemeinen aber beträchtlich kleiner, als nach den Durchschnittszahlen in der Literatur zu erwarten wäre. Eine Zunahme des Solanins bei längerem Lagern wurde auch in gekeimten Kartoffeln, wenn die Keime sorgfältig entfernt wurden, nicht beobachtet. Ein durch Erkrankung bedingter höherer Solanin Gehalt gegenüber gesunden Kartoffeln hat sich nicht sicher feststellen lassen. Solaninbildung durch Bakterien auf Kartoffelnährböden nach dem Verf. von WEIL ist nicht bestätigt worden. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußsm. 12. 113—23. 15/7. [26/5.*] Berlin.) FRANZ.

G. Velardi, *Über die Giftigkeit der bitteren Mandeln unter der Einwirkung der Wärme*. (Gaz. chim. ital. 36. II. 70—73. — C. 1906. I. 1030.) ROTH-Cöthen.

E. Schulze und N. Castoro, *Über den Tyrosin Gehalt der Keimpflanzen von *Lupinus albus**. Die Angaben BERTELS (Ber. Dtsch. botan. Ges. 20. 454; C. 1903. I. 178) können Vf. im Einklang mit den Ergebnissen früherer Unters. (Ztschr. f. physiol. Ch. 38. 226; C. 1903. I. 885) nicht bestätigen. Aus 2-tägigen Keimpflanzen konnte Tyrosin nicht, aus 4-tägigen in geringer Menge und aus 6—7-tägigen noch

leichter isoliert werden. Das Tyrosin wurde nur in den Kotyledonen gefunden; entsprechend der Annahme, daß es dem Abbau unterliegt, während es den wachsenden Pflanzenteilen zuströmt. Auch die von BERTEL beobachtete rasche Steigerung des Tyrosingehaltes der Keimpflanzen infolge Narkotisierung mit Chlf. konnte nicht nachgewiesen werden. Die Annahme, daß das in den Keimpflanzen auftretende Tyrosin eine andere Quelle hat als der Eiweißabbau, erscheint nicht berechtigt. Das von BERTEL benutzte Verf. zur *Best. des Tyrosingehaltes* in den Wurzeln ist als unbrauchbar zu bezeichnen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 337—95. 6/8. [29/6.] Zürich. Agrik.-chem. Lab. d. Polytechn.) MACH.

E. Schulze u. N. Castoro, *Bildet sich Homogentisinsäure beim Abbau des Tyrosins in den Keimpflanzen?* Nach BERTEL (Ber. Dtsch. botan. Ges. **20**. 454; C. **1903**. I. 178) entsteht beim Abbau von Tyrosin in den Keimpflanzen Homogentisinsäure. Eingehende Verss., diese S. zu isolieren, haben in allen Fällen bei frischen wie bei chloroformierten Keimpflanzen zu durchaus negativen Resultaten geführt, obwohl auch ein geringer Gehalt sich leicht erkennen läßt. Nach Vf. ist anzunehmen, daß die Homogentisinsäure in den Keimpflanzen nicht vorhanden ist, und daß die von BERTEL verwendeten Rkk. im Keimpflanzensaft mehrdeutig sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 396—411. 6/8 [29/6.] Zürich. Agrik.-chem. Lab. des Polytechn.) MACH.

Jules Lefèvre, *Untersuchungen über die Gaswechsel einer grünen Pflanze, die bei Licht bei Abwesenheit von Kohlensäure auf einem künstlich amidierten Boden sich entwickelt.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 211. 664. 834. 1035; **142**. 287; C. **1905**. II. 558. 1608; **1906**. I. 145. 252. 771.) Bei Abwesenheit von CO₂, aber auf einem Amide enthaltenden Boden kann sich bei Licht eine grüne Pflanze entwickeln, ihr Trockengewicht verdreifachen, ohne daß eine Entw. von Sauerstoff statt hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 322—24. [6/8.*]) RONA.

Giuseppe Adolfo Calabresi, *Über die Bildung und physiologische Rolle der Pentosane in den Pflanzen.* Nach Verss. des Vfs. sind die Pentosane Umwandlungsprod. anderer Substanzen und scheinen in der jungen Pflanze sich zu bilden. Später nimmt ihre Menge augenscheinlich ab. Schnell wirkende Düngungen beschleunigen diese Veränderungen im Gehalt der Pentosanen. Die Zellulose steht in einem bestimmten Verhältnis zum Pentosangehalt. Bei den verschiedenen Getreidearten scheint das widerstandsfähigere reicher an Pentosanen zu sein. In den Wurzeln der Zuckerrüben pflegt einem geringeren Gehalt an Saccharose eine höhere Menge an Pentosanen zu entsprechen. Bei den ausgeführten Analysen fand Vf. stets größere Mengen Pentosane in den Pflanzen, die weniger Nährstoffe enthielten. (Staz. sperim. agrar. ital. **39**. 69—96. 1906. [Oktbr. 1905.] Bologna. Agrikulturchem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Bierry und Giaja, *Über die Amylase und die Maltase des pankreatischen Saftes.* Vf. studierten die Wrkg. des normalen und des dialysierten pankreatischen Saftes auf Stärke und auf Maltose im alkal., neutralen und sauren Medium. Auf verschiedene Weise läßt sich die Spezifität der Amylase wie die der Maltase nachweisen. Amylase wirkt besser in einem sehr schwach alkal. Medium. Der gegen destilliertes W. dialysierte pankreatische Saft verliert seine ganze Wirksamkeit auf Stärke und Maltose; es genügt jedoch das Hinzufügen eines passenden Elektrolyten, um dem Saft seine Eigenschaften zurückzugeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 300—2. [30/7.*]) RONA.

Jacques Loeb, *Über die Hemmung der toxischen Wirkung hypertotonischer Lösungen*

auf das Seeigelei durch Sauerstoffmangel und Cyankalium. Als Hauptergebnisse der Arbeit (bezüglich Einzelheiten cf. Original) seien folgende Punkte hervorgehoben. Hypertonische Lsgg. bringen von einer gewissen Konzentration an (ca. 50 ccm Seewasser + 40 oder 50 ccm $2\frac{1}{2}$ -n. NaCl) infolge Wasserentziehung Cytolyse in den Eiern des Seeiegels hervor. Hypertonische Lsgg. von geringerer Konzentration bringen im Ei ebenfalls toxische Wrkgg. (abnorme Furchung, Cytolyse) hervor, die sich aber erst deutlich geltend machen, wenn die Eier in normales Seewasser zurückgebracht werden. Diese treten aber nur dann hervor, wenn die hypertotonische Lsg. freien Sauerstoff enthält, und werden aufgehoben (für eine Zeit wenigstens), wenn man den freien O aus der hypertotonischen Lsg. verdrängt oder wenn man derselben etwas Cyankalium zusetzt. Geringe Mengen von Alkalien beschleunigen, geringe Mengen von SS. hemmen diese toxische Wrkg. der hypertotonischen Lsg. Auch die Entwicklungserregung unbefruchteter Seeigeleier durch hypertotonische Lsgg. wird durch O-Entziehung oder durch Zusatz von Cyankalium zur Lsg. unmöglich gemacht. Diese (und andere) Tatsachen regen den Gedanken an, ob die Befruchtung (Entwicklungserregung) nicht der Hauptsache nach in einer Beschleunigung der Oxydationsprozesse im Ei besteht (vgl. S. 808). (PFLÜGERS Arch. 113. 487—511. 9/8. Univ. of California. HERZSTEIN Research Lab.) RONA.

Gustav Schmidt, *Über die Resorption von Methylenblau durch das Darmepithel.* Durch Verss. des Vfs. wurde festgestellt, daß nach Methylenblaufütterungen blaue Granula regelmäßig in den Darmepithelzellen zwischen Kern und Saum in einer Größe von $0,5$ — $2,7 \mu$ zu beobachten sind, und zwar bei Winterfröschen 4 Stunden bis ca. 42 Tage nach der Fütterung. Die Konzentration des Methylenblaus in den Granulis kann mindestens 200 mal so groß werden, als sie in den betreffenden dem Darm zugeführten Methylenblaulsgg. ist. Der Farbstoff kann bis zu einer Lsg. von $1:10000$ verd. werden, und immer noch wird eine Färbung der Granula erzielt. Das Verblässen der blau gefärbten Granula in der frischen Epithelzelle geht wahrscheinlich mit dem Absterben der Zelle Hand in Hand. Von ein und demselben Granulum wird Fett und Methylenblau zugleich aufgenommen. (PFLÜGERS Arch. 113. 512—28. 9/8. Leipzig. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

W. Rothe, H. Wangnick u. A. Stutzer, *Neue vergleichende Untersuchungen über die natürliche und die künstliche Verdauung der Proteinstoffe.* Nach den vorliegenden Verss. an Kaninchen, die mit Weizenkleie, bezw. Wiesenheu gefüttert wurden, führte die natürliche und die künstliche Verdauung mit Magensaft zu den gleichen Ergebnissen. (J. f. Landw. 54. 257—64. 13/8. Königsberg i. P. Agrik.-chem. Inst. d. Univ.) MACH.

P. Salecker u. A. Stutzer, *Untersuchungen über eine durch verschiedene Einflüsse bewirkte Verminderung der Verdaulichkeit von Eiweißstoffen.* 1. Die Einw. von Wärme. Bei 25° getrocknetes Hühnereißweiß, ebenso getrocknete Bierhefe und Lupinenmehl wurden bei 40 , 60 u. 99° längere Zeit erwärmt, desgleichen bei 99° unter einer O_2 -, bezw. Leuchtgasatmosphäre, u. endlich im Autoklaven erhitzt. Es wurde gefunden, daß die der Einw. höherer Temperaturen ausgesetzten Eiweißstoffe schwerer l. im Magensaft werden. Weitgehende Schlüsse ließen sich nicht ziehen, doch ist aus den Unterss. zu entnehmen, daß die verschiedenen Eiweißstoffe sich in dieser Hinsicht recht ungleich verhalten.

2. Die verdauungshemmende Wrkg. des Torfes. Roher u. im Autoklaven gedämpfter Torf zeigte die Eigenschaft, N-haltige Stoffe des Magensaftes aufzunehmen und unl. zu machen. Analoge Ergebnisse wurden erhalten, wenn roher oder gedämpfter Torf, mit Lupinenmehl gemengt, der Einw. von Magensaft ausge-

setzt wurde. Die verdauungshemmende Eigenschaft konnte auch durch Ausziehen mit A. und Ä., durch Kochen mit NaOH und verd. H_2SO_4 , durch Behandlung mit $KMnO_4$ oder mit Zn und HCl nicht beseitigt werden.

3. Die Einw. von Formaldehyd. Die ausgeführten Verss. bestätigen die Befunde von LEPIERRE (J. Pharm. Chim. 9. 449; C. 99. I. 990), daß die Eiweißstoffe durch CH_2O wohl unl., aber nicht unverdaulich werden. (J. f. Landw. 54. 273—82. 13/8. Königsberg i. P. Agrik.-chem. Inst. d. Univ.) MACH.

S. G. Hedin, *Weitere Beobachtungen der Zeitverhältnisse in der Wirkung von Trypsin*. Das vom Vf. gefundene Gesetz, daß die tryptische Wrkg. nach Ablauf derselben Zahl von Trypsinzeiteinheiten dieselbe ist, d. h. die Wrkg. in all den Proben die gleiche war, bei welchen die Enzymmenge, mit der Zeit der Verdauung multipliziert, dieselbe war (Journ. of Physiology 32. 468; C. 1905. II. 561) konnte auch durch Best. des vom Kasein abgespaltenen Phosphors bestätigt werden. (Journ. of Physiology 34. 370—71. 10/8. London. Lister Inst. of Preventive Medicine.) RONA.

A. Loewy, *Zur Frage der Entgiftung der Mineralsäuren beim Kaninchen*. Die Angabe von WALTER (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 7), daß Kaninchen, denen 0,9—1,0 g HCl pro Körperkilogramm beigebracht werden, an Säurevergiftung sterben, ist nur für die Mehrzahl der Tiere zutreffend, für eine Minderzahl — die aber groß genug ist — gilt sie nicht, da hier selbst 1,0 g HCl pro Körperkilogramm keine deutliche Erkrankung, abgesehen von einer einige Stunden dauernden Änderung der Atmung, hervorruft. Hierdurch erklären sich auch die sich widersprechenden Angaben von EPPINGER (Wien. klin. Wchschr. Nr. 5. 1906) und von POHL und MÜNZER (S. 445). (Centr.-Bl. f. Physiol. 20. 336—37. 11/8. [16/7.] Berlin.) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Daniel Base, *Formaldehyddesinfektion. Bestimmung der Ausbeute an Formaldehyd, welche bei den verschiedenen Darstellungsmethoden des Gases zur Zimmerdesinfektion erhalten wird*. Ausgehend von der Voraussetzung, daß die Menge des als Gas in der Luft eines Raumes vorhandenen Formaldehyds ein Maß für die desinfizierende Wrkg. desselben sei, hat der Vf. nach mehreren Verff. einen Versuchsraum mit Formaldehyd angefüllt und die Luft desselben auf den Gehalt an Aldehyd untersucht. Zu diesem Zwecke liefs er mittels eines Aspirators eine bestimmte Menge der Luft aus dem Raum durch Absorptionsgefäße saugen, die mit KCN-Lsg. von bekanntem Gehalt gefüllt waren; das unveränderte KCN wurde mit überschüssiger $AgNO_3$ -Lsg. gefällt, worauf das in der Lsg. bleibende Ag mit Rhodankalium zurücktitriert wurde. Nebenher sind die Faktoren beobachtet worden, welche dieses Resultat beeinflussen können, es sind besonders, da der Raum nie völlig dicht abgeschlossen ist, die Zeit und die äußere Luftbewegung; Verluste durch Polymerisation konnten nicht festgestellt werden. Folgende Verff. wurden untersucht: 1. Bei der Einw. von Formalin auf kristallisiertes Kaliumpermanganat wird ein Teil des Aldehyds oxydiert, während die gröfsere Menge durch die Reaktionswärme vergast wird. Das Verf. ist leicht zu handhaben. Unter den Versuchsbedingungen des Vfs. wurden 35—37% der angewendeten Menge CH_2O in der Luft gefunden. Verdünnung des Formalins setzt die Ausbeute herab. — 2. Formalin wird mit Chlorcalcium und Glycerin im Autoklaven erhitzt, der Aldehyd strömt unter erhöhtem Druck in den Raum: 39—41%. — 3. Formalin wird aus einer Retorte in den Raum destilliert. 46—47%. — 4. Ausgespannte Tücher werden mit Formalin

getränkt. Bei diesem Verf. steigt der Formaldehydgehalt während einer langen Zeit an und hält sich dann lange auf 28—30%, so daß die relativ kleinere Menge durch die längere Wirkungsdauer ausgeglichen wird. — 5. Die Lampe von KÜHN, in welcher Methylalkohol zu Formaldehyd oxydiert wird. Der Vf. hat davon abgesehen, vergleichende Messungen vorzunehmen, da der App. wegen seiner schwierigeren Handhabung, sowie der geringen Ausbeuten neben den anderen Verff. nicht in Betracht kommt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**, 964—93. 1/8. [9/6.] Baltimore. Univ. of Maryland.) FRANZ.

Clifford D. Holley, *Die Menge des in Nahrungsmitteln gebundenen Natriumsulfits als Grundlage für die Abschätzung der ursprünglich vorhandenen Menge*. Um den Einwendungen, daß das zur Konservierung von Nahrungsmitteln verwendete Natriumsulfit einer völligen Oxydation unterliege, zu begegnen, hat der Vf. eine Reihe von Verss. angestellt, welche beweisen, daß ca. 20—25% der gewöhnlich verwendeten Sulfitmenge sehr beständig sind. Multipliziert man also die in einem Nahrungsmittel gefundene Menge Sulfit mit 4, so findet man das Minimum der tatsächlich verwendeten Menge. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**, 993—97. 1/8. [4/4.] North Dakota. Agricultural College.) FRANZ.

W. I. Baragiola, *Chemische Untersuchungen an Moselweinen*. Der Vff. berichtet über die Ergebnisse einer regelmäßigen analytischen Betriebskontrolle in einer großen Kellerei im Moselgebiet. An der Hand von analytischen Unterss. wird der Einfluß der Umgärung auf die Zus. der Weine und die Verschiedenheit in der chemischen Zus. eines und desselben Weines im gleichen Fasse je nach der Tiefe der Probeentnahme dargetan. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. **12**, 135—41. 15/7. [26/5.*] Traben-Trarbach.) FRANZ.

Pharmazentische Chemie.

I. W. Brandel und Edward Kremers, *Perkolation*. Nach einer kurzen Erörterung über die Bedeutung des Wortes „perkolieren“ geben die Vff. einen geschichtlichen Überblick über die Entw. des Perkolationsverf., beginnend mit der REALschen Presse. (Pharmaceut. Review **24**, 200—4. Juli.) DÜSTERBEHN.

A. Gawalowski, *Argentum carbonicum*. Vf. erhielt zwei Modifikationen, ein wasserunlösliches Arg. carb. insolubil. G. I, u. eine wss. Solution Arg. carb. solubil. resis G. II. Ersteres ist ein dichtes, schweres, kreibiges, geschmackloses, fast weißes, bei unvollständigem Lichtabschluss gelbstichiges Pulver. Im Sonnenlicht dunkelt es tief kaffeebraun nach. Mit W. zum Kochen erhitzt, entwickelt es reichlich CO₂, ohne daß es sich merklich löst. Es dürfte für Argentamin, Argonin etc. Ersatzdienste leisten. — Das 2. Präparat ist eine wss. Lsg. mit ca. 0,025 g Ag in 1/10 l. In blauer Glasflasche wird dasselbe nicht geschwärzt. Für Injektionen u. überall dort, wo andere Ag-Präparate unangenehme Nebenwrkkg. äußern, dürfte es indikativ sein. (Pharm. Post **39**, 433. 8/7. [Juni.] Raitz b. Brünn.) BLOCH.

G. Baudran, *Vom Tuberkulinin stammendes Heilprodukt, kristallisiertes Tuberkelgift*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **142**, 657; C. **1906**, I. 1281.) Auf ähnliche Weise wie beim Ergotinin konnte auf 100 g Bacillen 0,06—0,1 g kristallinisches Prod. (*Tuberkulinin*) — feine, mikr. Nadeln oder blumenkohlartige Formen, je nach dem Lösungsmittel: A., Ä., Chlf. — erhalten werden. Ohne Wrkg. auf Lakmus; verhält sich wie eine schwache Base. Die Salze mit Mineralsäuren sind wl. in W.,

gewisse organische SS. (Citronenmilchsäure) geben beständige Lsgg. Zusatz von H_2SO_4 zu einer äth. Lsg. gibt Rotfärbung, die in der Folge violett wird. Aus dem *Tuberkulinin* konnte wie bei den pflanzlichen Alkaloiden (C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 1000; 140. 884; C. 1905. I. 263 u. 1266) durch Behandlung mit Permanganat ein antitoxisches und heilend wirkendes Präparat gewonnen werden (cf. Original). (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 305—7. [30/7.*]) RONA.

Ebert und Meincke, *Sulfofpyrin*. ZERNIK hat kürzlich (Apoth.-Ztg. 21. 549) auf Grund seiner Unterss. dem Sulfofpyrin den Charakter einer chemischen Verb. abgesprochen und dasselbe als ein Gemisch erklärt. Demgegenüber halten Vf. ihre Behauptung, daß es sich beim Sulfofpyrin, wenn auch nicht um ein Salz, so doch um eine freilich leicht dissociierende chemische Verb. von Antipyryn u. Sulfanilsäure handle, die auch in molekularem Verhältnis darstellbar sei, aufrecht. (Apoth.-Ztg. 21. 579—80. 14/7.) DÜSTERBEHN.

F. Zernik, *Sulfofpyrin*. Vf. hält den Ausführungen von EBERT und MEINCKE (s. vorst. Ref.) gegenüber seine durch experimentelle Verss. gestützte Behauptung aufrecht, wonach Sulfofpyrin nicht das Antipyrynsalz der Sulfanilsäure, sondern ein Gemisch aus rund 86,5 Tln. Antipyryn und 13,5 Tln. Sulfanilsäure ist. (Apoth.-Ztg. 21. 598. 21/7. Pharm. Inst. d. Univ. Berlin.) DÜSTERBEHN.

F. Zernik, *Über Migränin Höchst und einige seiner Ersatzpräparate*. Vf. hat die dem Migränin nachgebildeten Heilmittel in Eigenschaften und Zus. mit dem Höchster Migränin verglichen u. die Analysenresultate sämtlicher Präparate tabellarisch zusammengestellt.

Zur quantitativen Best. des Antipyryns im Migränin bediente sich der Vf. in gleicher Weise wie die Höchster Farbwerke der BOUGAULTSchen Methode (Journ. de Pharm. et Chim. [6] 7. 161; C. 98. I. 858), dieselbe jedoch dahin modifizierend, daß er seine Jodlsg. nicht gegen eine 1 $\frac{1}{100}$ -n., sondern gegen eine weit schwächere Antipyrynlsg. (1 : 250) einstellte. Vf. tadelt an der HOFMANNschen Methode zur Best. des Migränins, daß die Fällung des Antipyryns mit Merkurinitrat als Doppelverb. $C_{11}H_{12}N_2O \cdot (NO_3)_2Hg$ keine vollständige sei, daß ferner auch das Ausschütteln des Kaffees mit den praktisch anwendbaren Mengen Chlf. aus einer wss. Lsg. keine quantitativ genaue Ausbeute liefere.

Die Analysenresultate der verschiedenen untersuchten Präparate u. des Migränins selbst ergeben die Tatsache, daß keine stöchiometrischen Verbindungsverhältnisse vorliegen, daß also weder von einem Kaffeinitrat, noch von einem Antipyryncitrat die Rede sein könne, was auch HOFMANN schon zur Genüge nachgewiesen hatte. Migränin und seine vielen Ersatzpräparate bleiben also vom chemischen Standpunkte aus immer nur ein mechanisches Gemenge von Antipyryn, Kaffein u. Citronensäure. In der zum Schluß seiner Ausführungen gegebenen tabellarischen Übersicht des Migränins und der 12 gleichzeitig analysierten Ersatzpräparate verzeichnet der Vf. ein Schwanken des F. zwischen 90—109°, einen Prozentgehalt von 85,74—93,89 Antipyryn, von 5,66—9,09 Kaffein und von 0,029—5,53 Citronensäure. (Apoth.-Ztg. 21. 673. 11/8. 686. 15/8) DÜSTERBEHN.

Agrikulturrechemie.

C. Ulpiani und M. Cingolani, *Über die Gärung von Guanin*. (Gaz. chim. ital. 36. II. 73—79. — C. 1906. I. 694.) ROTH-Cöthen.

J. F. Breazeale, *Das Verhältnis des Natriums zum Kalium im Boden und in*

Nährsalzlösungen. Läßt man Keimlinge in Nährsalzlgg. wachsen, denen ein für die Entw. der Pflanze wichtiger Bestandteil (Phosphat, Nitrat, K) fehlt, so ruft man in der Pflanze ein starkes Bedürfnis für diesen Stoff hervor, was daraus hervorgeht, daß die Pflanze, in eine vollständige Nährslg. gebracht, besonders diesen Stoff in größeren Mengen aufnimmt. Diese Feststellung erfolgt durch Analyse der Nährslg., nachdem die Pflanze längere Zeit darin gewachsen war. Die gleichzeitig festgestellte Transpiration (Menge des aus der Nährslg. von der Pflanze aufgenommenen Wassers) kann als Maß für die Entw. der Pflanze dienen; es zeigt sich, daß bei Mangel an einem wichtigen Nährstoff die Transpiration bedeutend kleinere Werte besitzt. Eine Sonderstellung nimmt das Na ein. Mangel an Na erweckt starken K-Bedarf, so daß es scheint, als ob das Na, das in der ersten Zeit von den Pflanzen nur wenig aufgenommen wird, die K-Aufnahme beeinflusst. Ebenso steigert Na die Größe der Transpiration und damit die Stärke des Wachstums nur, wenn K in ausreichender Menge vorhanden ist. Diese Verss. wurden mit Weizensämlingen angestellt. Verss. mit Rettichen, die in der ersten Phase in präparierten Böden wuchsen, ergaben dasselbe Resultat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1013—25. 1/8. [12/5.] Washington. D. C. Departm. of Agriculture.) FRANZ.

C. v. Seelhorst, *Weiterer Beitrag zu der Frage des Einflusses der Strohdüngung auf die Ernten.* (Vergl. J. f. Landw. 52. 163 und 172; C. 1904. I. 1616.) Weitere Verss., bei denen auch die Nachwirkung kontrolliert und die N-Ernten bestimmt wurden, haben ergeben: Durch den Häckselzusatz trat, wenn nicht mit Chilesalpeter gedüngt war, bei Kasten- wie bei Topfverss. stets eine Ernteverminderung ein, relativ gering bei den fruchtbaren, stärker bei den ärmeren Bodenarten. War mit Chilesalpeter gedüngt, so wirkte der Häcksel auf den fruchtbaren Böden nutzbringend, auf den ärmeren Böden teils schädlich, teils nützlich. Häcksel, bezw. strohiger Stallmist wird daher je nach der Bodenart verschieden wirken. Die N-Ernten sind stets mit einer unwesentlichen Ausnahme durch die Häckseldüngung geschädigt. Nur auf magerem Sand wurden Schädigungen durch den Häcksel auch im 2. und 3. Jahre beobachtet, auf den anderen Böden wurde der im 1. Jahre erfolgte Ausfall zum größeren oder geringeren Teil wieder gedeckt. (J. f. Landw. 54. 283—300. 13/8. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.) MACH.

Bachmann, *Weitere Ergebnisse von Düngungsversuchen mit Agrikulturphosphat.* In Fortsetzung früherer Arbeiten berichtet Vf. über einige vergleichende Düngungsverss., bei denen sich im allgemeinen gezeigt hat, daß das amorphe *Rohphosphat* (Agrikulturphosphat) in der ertragssteigernden Wrkg. dem Thomasmehl auch in der Nachwirkung nahezu gleich kam oder nur um einiges zurückblieb, während das kristallinische Phosphat (Apatitphosphat) schlechter wirkte. (J. f. Landw. 54. 301 bis 307. 13/8. Apenrade.) MACH.

Klein, *Fütterungsversuch mit Kokosöl-Emulsion in Magermilch bei Ferkeln.* Das zur Herst. von Magermilch-Fettemulsion bestimmte *Butterin*, das aus Kleber, Stärke und Gummi bestehen soll und von JAKOB PETERS Nachf., Düsseldorf, hergestellt wird, vermag die Entmischung einer aus Kokosfett und W. von 40—50° hergestellten Emulsion länger als 24 Stdn. zu verhindern. Verss. bei Ferkeln, denen neben Gerste an Stelle von Magermilch eine mit Kokosfettemulsion versetzte *Milch* (bis 25 g Fett auf 1 l) gegeben wurde, zeigten eine auffällig bessere Wrkg. der Fettration, die trotz der erhöhten Futterkosten einen höheren Preisgewinn herbeiführte. (Milch-Ztg. 35. 373—74. 11/8. Proskau. Milchwirtsch. Inst.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

Jean Herbette, *Beitrag zur Kenntnis des Isomorphismus*. Wasserfreies *Thalliumtartrat*, $C_4H_4O_6Tl_2$. Löst man eine Lsg., welche in 60 ccm ungefähr 100 g von dem Salz enthält, gelinde kochen, kühlt dann plötzlich, ohne daß Kristallisation eintreten darf, ab und impft bei $15-20^\circ$ mit reinem, hexagonalem Tartrat, das vorher auf $100-110^\circ$ erwärmt wurde, so erhält man neben zwei monoklinen eine neue rhomboedrische Modifikation in guten Kristallen, $a : c = 1 : 1,8534$, D. 4,8, einachsig positiv, rechtsdrehend (bei 1 mm Plattenstärke = $-43,3^\circ$). Mit dem Rb-Tartrat herrscht vollkommener Isomorphismus, aus Lsgg. beider Salze wurden Mischkristalle erhalten. — Das wasserfreie *Bleitartat* ist rhombisch-hemiëdrisch (0,9429 : 1 : 0,9021). — Wasserhaltiges *Thalliumtartrat*, $2C_4H_4O_6Tl_2 \cdot H_2O$, war bis jetzt bloß in einer dem monoklinen K-Tartrat wenig ähnlichen, gleichfalls monoklinen Form bekannt. Vf. erhielt eine neue Form, indem er die konz. Lsg. mit dem K-Tartrat impfte. Dieselbe ist rhombisch (3,1056 : 1 : 3,9407) und optisch-negativ, muß aber trotzdem als dem K-Tartrat völlig isomorph gelten, da sie mit diesem in ganz beliebigen Verhältnissen kristallisiert, u. sich in den Mischkristallen die geometrischen und optischen Eigenschaften schrittweise ändern. Diese Änderung läuft aber nicht der chemischen Zus. parallel, sondern führt über Formen, deren Eigenschaften sich nicht aus denen der Endglieder ergeben. — Über das K-Nitrat und -Chlorat ist bereits (S. 589) berichtet worden. — Aus dem Gemisch der Lsgg. von Bariumchlorür und -bromür erhielt Vf. eine neue Form P, welche 25–60% Bariumbromür enthielt und dementsprechend sich allmählich ändernde Winkel aufwies. Sie ist monoklin, chlorürreich mit 1,6836 : 1 : 1,5890, $\beta = 89^\circ 32'$, chlorürarm mit 1,7104 : 1 : 1,6240, $\beta = 89^\circ 50' 30''$. Nach (001) vollkommene Spaltbarkeit. Der Übergang vom Chlorür zu der Form P ließ sich beobachten, nicht aber derjenige von P zum Bromür. — In Bezug auf den Isomorphismus werden folgende Schlüsse gezogen: Isomorphismus ist bei verschiedenen Kristallsystemen angehörigen Körpern möglich. — Die kristallographischen und optischen Eigenschaften der Mischkristalle können von denen der sich gemischt habenden Körper abweichen. — Ist von einem dimorphen Körper eine Form mit einer solchen eines zweiten Körpers isomorph, so braucht beim zweiten kein Analogon für die zweite Form des ersten Körpers zu existieren. — Das wasserhaltige Bariumbromür ist dem Chlorür nicht isomorph, die von ihnen gebildeten Mischkristalle besitzen entweder die Form des Chlorürs oder die des Bromürs oder endlich eine dritte, vollkommen neue Form. — Sowohl durch steigende Temperatur, wie durch sich ändernde chemische Zus. werden Änderungen hervorgebracht, die entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich verlaufen. In letzterem Falle kann der Typus sich auf dem andern gesetzmäßig auflagern und selbst zum Teil dessen Struktur reproduzieren. (Bull. Soc. franç. Minéral. 29. 97–190. April. Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne.) HAZARD.

E. T. Allen, *Mineralanalysen*. *Steinsalz* von Salton, Californien, besteht aus 94,54 NaCl, 0,31 KCl, 3,53 Na_2SO_4 , 0,79 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 0,14 H_2O , 0,50 Unl. — *Orthoklas* von Mitchell Co., N. C., enthält 65,09 SiO_2 , 18,95 Al_2O_3 , 0,36 $Fe_2O_3 + FeO$, 0,42 CaO, 2,29 Na_2O , 12,95 K_2O . (U. S. Geol. Survey, Bulletin 220; Z. f. Kristall. 42. 307–8. 14/8. Ref. EARLE.) ETZOLD.

J. P. Rowe, *Barytknollen und Gipskristalle von Montana*. Radialfaserige Noduln von Baryt kommen am Cabin Creek, Custer Co., vor, sind 5–10 cm lang, 3 bis 7 cm dick und haben nach JONES die Zus. 1. — Die *Selenitkristalle* südlich von Wiboux am Beaver Creek haben nach JONES die Zus. 2.

	CaO	BaO	SO ₃	H ₂ O	Summe
1.	—	65,60	34,32	—	99,92
2.	32,86	—	46,95	20,02	99,83.

(American Geologist **33**. 198—99; Z. f. Kristall. **42**. 301—2. 14/8. Ref. EAKLE.)
ETZOLD.

P. Carles, *Die Flußspatkristalle von Nérís-les-Bains*. Vf. fand in den Wässern neben reichlichem Natriumsulfat nicht weniger reichliche Alkalidcarbonate und konnte schließlicly auch Fluorüre nachweisen. Er meint, daß die ursprünglich reine Dicarbonatquelle mit CO₂ im Überschufs auf ihrem Laufe eine Bank mit Flußspat und Kieselfluorbariumgestein passiert, hier lösend gewirkt u. das Gelöste auf Spalten oder in taschenartigen Erweiterungen infolge von Abkühlung u. CO₂-Verlust abgesetzt hätte. Auf diese Weise sei das Vorkommen von Flußspatfragmenten und -geoden in der dortigen Gegend zu erklären. (J. Pharm. Chim. [6] **24**. 108—10. 1/8.)
HAZARD.

A. S. Eakle und **W. T. Sharwood**, *Lumineszierende Zinkblende*. Zinkblende mit starker Tribolumineszenz wurde in Mariposa Co., Californien, gefunden. Das Erz ist hauptsächlich eine Mischung von weißem Baryt und brauner Zinkblende mit wenig Pb-, Sb- und Cu-Sulfiden. (Eng. and Min. Journ. **77**. 1000; Z. f. Kristall. **42**. 306. 14/8. Ref. EAKLE.)
ETZOLD.

L. Ouvrard, *Über die Borostannate der Erdalkalien; Darstellung des Nordenskiöldins*. Am besten zur Gewinnung des Calciumborostannats erwies sich die Mischung des ungefähr der Formel CaO·2B₂O₃ entsprechenden Calciumborats mit einer unzureichenden Quantität von Zinndioxyd (erhalten durch Calcination der Metazinnsäure) in einer Platinwanne. Wurde diese Wanne in einer Porzellanröhre bei durchstreichendem Chlorwasserstoffgas $\frac{3}{4}$ Stdn. zur Rotglut erhitzt, so resultierte eine undurchsichtige Schmelze, bedeckt von augenscheinlich hexagonalen Lamellen, die sich manchmal an den oberen Teilen der Wanne isoliert angesiedelt hatten. Diese farblosen, durchsichtigen, schwer schmelzbaren und durch HCl schwer angreifbaren Lamellen entsprechen der Formel B₂O₃·SnO₂·CaO. Bessere Kristalle erhält man, wenn man in trockener Luft Dämpfe von Zinntetrachlorür über in einer Platinwanne lebhaft rotglühendes Calciumborat streichen läßt. Die hierbei erhaltenen Kristalle gleichen nach SCHULTEN vollkommen dem natürlichen Vorkommnis, doch sind sie natürlich frei von Zr, haben keinen Glühverlust u. D¹⁵. 4,8 gegenüber 4,2 des Nordenskiöldins. Das gleiche Verf. läßt sich bei den Sr- u. Barboraten anwenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 315—17. [6/8.]*.)
HAZARD.

G. T. Prior, *Über den Teallit, ein neues Bleisulfostannat aus Bolivien und dessen Beziehungen zu Franckit und Cyllindrit*. Bezüglich des Teallits vergl. Bull. Soc. franç. Minéral. **27**. 280—81; C. **1905**. I. 1572. — *Franckit* von Poopó, Bolivien, ist kristallographisch dem Teallit ähnlich, jedoch tetragonal, Formel wahrscheinlich 3PbSnS₂ + Pb₂FeSb₂S₈. Zuverlässigste Analyse 1. — *Cyllindrit* von Poopó, Formel wahrscheinlich 3PbSnS₂ + SnFeSb₂S₈. Analyse 2.

	Pb	Fe	Zn	Ag	Sn	Sb	S	Summe	D.
1.	46,23	2,69	0,57	0,97	17,05	11,56	21,12	100,19	5,88
2.	35,24	2,81	—	0,50	25,65	12,31	23,83	100,34	5,46.

(Mineralogical Magazine **14**. 21—27; Z. f. Kristall. **42**. 310—12. 14/8. Referent BOWMAN.)
ETZOLD.

P. Zemiattschenski, *Silicomagnesiofluorit, ein neues Mineral von Luppiko in Finnland*. Ein mehrere kg schwerer Block in den Bergwerksabfällen von Luppiko bei Pitkärinta bestand aus radialstrahligen, meist halbkugeligen Aggregaten des neuen Minerals, das sich augenscheinlich auf Serpentin befindet. Es ist aschgrau, licht grünlich oder bläulich, seidenglänzend. Härte 2,5, D²⁰. 2,9125, schwache positive Doppelbrechung, leichte Schmelzbarkeit vor dem Lötrohr und Löslichkeit in SS., F. 962°. Aus der unten angegebenen Analyse folgt als einfachste Konstitutionsformel $2(R^M SiO_3) \cdot 5 R^M F_2 \cdot H_2O$, da aber das Wasser als Hydroxyl zugegen zu sein scheint, hält Vf. folgende Formel für zulässig: $Mg(HO)F \cdot MgSiO_3 \cdot Ca(HO)F \cdot CaSiO_2 F_2 \cdot 2CaF_2 \cdot MgF_2$.

SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	SO ₃	H ₂ O	F
19,857	38,476	18,272	2,303	0,062	0,273	5,895	31,011.

Nach Elementen wird angegeben:

Si	Ca	Mg	Fe	Mn	H	F	SO ₃	O (a. d. Diff.)
9,337	27,538	11,028	1,611	0,017	0,335	31,011	0,273	18,850

Mn und ein Teil des Fe ist mechanische Beimengung, ebenso wohl auch SO₃.
(Z. f. Kristall. **42**. 209—13. 14/8. St. Petersburg.) ETZOLD.

W. Ramsay, *Thorianit aus Ceylon*. Der von DUNSTAN (Proc. Royal Soc. London **76**. Serie A. 253—65; C. 1905. II. 568) beschriebene Thorianit liefert 3,5 ccm Helium pro Gramm, wenn er für sich erhitzt wird, resp. 9,5 ccm durch Schmelzen mit H₂SO₄. (Nature **69**. 533; Z. f. Kristall. **42**. 320. 14/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

A. H. Westergård, *Über Klinozoisit von der Goslerwand bei Prägraten*. Der Klinozoisit ist nach WEINSCHENK eisenfreier Epidot u. hat nach Vf. die Konstanten 1,5853 : 1 : 1,8117, $\beta = 64^\circ 30' 24''$ bei D. 3,344. Epidot vom Sulzbachtal hat dagegen nach BÜCKING 1,5807 : 1 : 1,8057, $\beta = 64^\circ 36'$ bei D. 3,451. Aus der Berechnung der Äquivalentvolumina u. der topischen Parameter wird nun geschlossen, daß die Zunahme von Eisenoxyd eine allseitige Erweiterung der Dimensionen der Kristallstruktur zur Folge hat. (Z. f. Kristall. **42**. 279—80. 14/8. Lund.) ETZOLD.

R. J. Moss, *Über den Zustand des Heliums in der Pechblende*. Aus Verss. über die Entw. von Gas beim Mahlen von Joachimsthaler Pechblende im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur schließt Vf., daß das Helium in Höhlungen enthalten ist mit W., CO₂, N und Spuren von O. Eine Probe enthielt auch H. Das durch Mahlen entwickelte Helium bildet etwa 1,1—1,17 % des ganzen beim Schmelzen mit H₂SO₄ frei werdenden Heliumgehaltes. (Trans. Roy. Dublin Soc. [2] **8**. 153—60; Z. f. Kristall. **42**. 318. 14/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

F. von Firks, *Über einige Erzlagerstätten der Provinz Almeria in Spanien*. (Fortsetzung von S. 153.) Kurze geologische Beschreibung der silberreichen Bleiglanzgänge u. Eisenspatvorkommen der Sierra Almagrera u. der Silber- u. Eisenerze von Herrerias. (Z. f. prakt. Geologie **14**. 233—36. 11/7.) ETZOLD.

Arthur Dieseldorff, *Über die brasilianischen Monazitsandlagerstätten*. Angaben über Verteilung, Ausdehnung u. Ausbeutung der brasilianischen Monazitsandlagerstätten, besonders über die Export- und die komplizierten Zollverhältnisse. (Die Chem. Ind. **29**. 411—14. August. Hamburg.) BLOCH.

S. Weidman, *Das Vorkommen von Fayalit in gewissen Massengesteinen von*

Centralwisconsin. Fayalit kommt als ursprünglicher Gemengteil in Amphibolgranit, Quarzsyenit und Nephelingesteinen in der Nähe von Wausau vor. LEHNER fand 33,77 SiO₂, 0,23 Fe₂O₃, 62,09 FeO, 3,91 Unbestimmtes. (Journ. Geol. 12. 551—61; Z. f. Kristall. 42. 306. 14/8. Ref. EAKLE.) ETZOLD.

J. H. L. Vogt, *Über Manganwiesenerz und über das Verhältnis zwischen Eisen und Mangan in den See- und Wiesenerzen.* Bei Glitrevand in Lier (40 km westl. von Kristiania) lagert in kleinen, morastigen Tälern des dortigen Quarzporphyrgebietes auf Grundmoräne und unter einer Torfdecke Wiesenerz. Dasselbe ist im frischen Zustande so wasserhaltig, daß 1 cbm nur 0,59 t wasserfreies Manganoxyd (meist MnO₂ mit wenig SiO₂, Fe₂O₃ etc.) enthält. Auf den Talsohlen liegt fast reiner Manganocker, nach den Felswänden hin aber erscheint eine Wechsellagerung von solchem mit mehr oder weniger tonigem Eisenocker. Häute und Trümer von Fe- u. Mn-Oxyden durchziehen in großer Menge auch den Quarzporphyr, der nach BUGGE 0,032% MnO u. 1,34% Fe₂O₃ enthält. Ähnliche Vorkommnisse sind noch von anderen Stellen Norwegens, aus den Vereinigten Staaten, aus Neu-Schottland, Neu-Braunschweig und dem Amazonasgebiet bekannt. Die damit angestellten Analysen bilden eine Reihe, in der sich das Verhältnis Fe : Mn von 95,9 : 4,1 ganz allmählich in 3,6 : 96,4 umkehrt. Wenn man an die ganze Erdkruste denkt, so kommen auf 1 Mn etwa 50—60 Fe, in den Wiesenerzen reichert sich Mn so an, daß auf 1 Mn nur 25—50, ja nur etwa 10 Fe zu rechnen sind. Das mag darin begründet sein, daß das Eisen hauptsächlich in schwer verwitternden oxydischen Erzen (Magnetit, Titanomagnetit, Eisenglanz, Ilmenit) sitzt, während das Mn in Silikaten so enthalten ist, daß in denselben auf 1 Mn etwa 30 Fe kommen. Titan führen die Gesteine zwar fünfmal soviel als Mn, es geht aber nur schwierig in Lsg., so daß es in hydrochemischen Lagerstätten keine Rolle spielen kann. Teils wegen überhaupt sparsamen Auftretens, teils aber wegen abweichenden chemischen Verhaltens fehlen auch Ni, Sn, Zn, Pb, Cu, V, Mo, U in jenen Erzen, nur Co besitzt die gleiche oxydische Ausfällung wie Mn, daher die Verb. Kobaltmanganerz (Asbolan), welche mehrorts wiesenerzähnlich auftritt. Zu der wirtschaftlich wichtigsten sedimentären, also genetisch nach Art der See- u. Wiesenerze aufzufassenden Gruppe der Manganerzlagerstätten gehören die tertiären russischen (Kutais, Nicopol), welche etwa die halbe Weltproduktion (ca. 500000 t) liefern, ferner die miocänen indischen u. wohl auch die präcambrischen Lager in Brasilien. Bei der neutralen und reduzierenden Ausfällung werden FeCO₃ u. MnCO₃ annähernd gleichzeitig und in gleicher Menge niedergeschlagen, bei der oxydischen Ausfällung aber findet eine Trennung statt. Zunächst scheiden sich hauptsächlich Eisen als Oxyd u. Hydroxyd, Kieselsäure, Phosphorsäure, wenig Mn, Ca u. Mg, sowie der beigemengte Schlamm ab, dann folgt als Oxyd oder Hyperoxyd das Mn, schliesslich vielleicht die Carbonate von Ca und Mg. Für diese Folge werden verschiedene Beispiele angeführt und besprochen, auch wird gezeigt, daß dadurch die Mn-Lagerstätten reicher an selteneren Metallen sind, als die entsprechenden Fe-Lager. Sehr häufig sind die Mn-Lagerstätten durch Lateralsekretion aus benachbartem Granit, Quarzporphyr etc. entstanden. Dieses Gebundensein an saure Eruptivgesteine erklärt sich wohl damit, daß in denselben Mn : Fe = 1 : 50, in den basischen aber 1 : 150 ist. Die relativ höhere Mn-Menge, verbunden mit deren größerer Löslichkeit, wird demnach bei der Verwitterung von Graniten etc. zum Schluß eher Absätze mit relativ hohem Mn- u. niedrigem Fe-Gehalt zu liefern vermögen als bei den basischen Gesteinen. (Z. f. prakt. Geologie 14. 217—33. 11/7. Kristiania.) ETZOLD.

Aristide Bosati, *Mikroskopisches Studium einiger Felsen vom westlichen Ligurien.* Vf. beschreibt zunächst einige Amphibolite, dann glimmerartige, kieselige u. chloritische. X. 2. 67

tische *Gesteine*, die makro- und mikroskopisch auf ihre Bestandteile und ihre Einschlüsse untersucht wurden. (*Atti. R. Accad. dei Lincei Roma* [5] 15. II. 9—17. 1/7. Rom. Mineralog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

J. W. Judd, *Über die Zusammensetzung der Gesteine von Funafuti in Bezug auf die Theorien der Dolomitbildung*. Durch die 343 m tiefe Bohrung auf der Koralleninsel wurden Gesteinsproben gefördert, die fast frei von unl. Resten (<0,13%), P₂O₅ (<0,2%) und organischem Material (<1% an der Oberfläche, von 15 m ab fehlend) waren. Es handelt sich also um CaCO₃ mit schwankenden Mengen von MgCO₃. Von letzteren sind gewöhnlich 1—5%, zwischen 5 und 8 m 16,4%, vorhanden, bei 196—203 m aber steigt das MgCO₃ auf 40%, und bleibt dann konstant bis 343 m. Die Zunahme zwischen 5 u. 8 m rührt von der Auslaugung des ziemlich ll. CaCO₃ aus den Korallen und Kalkalgen (*Lithothamnion*, *Halimeda*) her. Unterhalb 196 m wird das Gestein derb und kreideähnlich unter Zunahme von MgCO₃, besteht aber aus den gleichen Korallen und Algen wie oben. Diese Zunahme, sowie die B. von Dolomitkristallen ist wohl dem Ersatz des CaCO₃ durch MgCO₃ (aus den Mg-Salzen des Meerewassers) und Absonderung desselben um die früheren MgCO₃-Kerne zuzuschreiben. (*Royal Society, Report of the Funafuti Committee 1904*. 362—89; *Z. f. Kristall.* 42. 313. 14/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

Henry S. Washington, *Der Syenit des Plauenschen Grundes*. Durch drei Analysen wurde die auffallende chemische Gleichförmigkeit des Gesteins konstatiert. Auf Grund der unten folgenden Durchschnittszahlen besteht das Gestein bei D⁹³. 2,73 nach Volumenprozenten aus 11,50 Quarz, 67,58 Natronorthoklas, 2,90 Oligoklas, 14,26 Hornblende, 1,38 Magnetit, 1,55 Titanit, 0,83 Apatit, es ist demnach als Hornblende-Granomonzonose aufzufassen, für die wegen der typischen Wichtigkeit der besondere Name „Plauensche Monzonose“ vorgeschlagen wird. Die früheren Analysen waren teils unvollständig, teils ungenau.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	BaO
60,60	16,79	2,77	2,17	2,14	4,47	4,40	4,57	0,86	0,90	0,28	0,15.

(*Am. J. Science*, SILLIMAN [4] 22. 129—35. August. Locust, N.-J.) ETZOLD.

F. N. Guild, *Bemerkungen über einige mexikanische Eruptivgesteine*. Junger Hypersthenandesit vom Popocatepetl hat die chemische Zus. 1, die mineralische 1a., älterer die chemische Zus. 2, die mineralische 2b. Hornblendeandesit vom Colima de Chapultepec ergab entsprechend 3 und 3b., Basalt von El Salto de San Anton 4 und 4a.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O (über 110)
1.	62,51	16,62	1,12	3,75	3,30	5,10	4,28	1,86	0,53
2.	58,07	15,83	2,97	3,89	5,56	6,70	3,89	1,73	0,23
3.	62,89	16,42	2,64	2,24	2,50	4,77	4,07	2,15	1,00
4.	51,56	15,24	2,73	5,99	8,30	7,67	3,74	1,25	0,16

	H ₂ O (unter 110)	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	SrO	BaO	Li ₂ O
1.	0,15	1,02	0,23	0,015	0,10	0,03	0,14	Sp.
2.	0,18	1,27	0,29	0,01	0,06	0,04	0,07	Sp.
3.	0,55	0,83	0,20	0,01	0,08	0,03	0,07	Sp.
4.	0,15	1,81	0,47	0,005	0,15	0,05	0,07	Sp.

	Quarz	Orthoklas	Albit	Anorthit	Diopsid	Hypersthen	Olivin	Magnetit	Ilmenit	Apatit	Rest
1 a.	13,98	11,12	36,16	20,57	3,27	10,90	—	1,86	1,82	0,31	0,86
2 a.	8,88	10,01	32,49	20,85	8,58	12,51	—	4,18	2,28	0,62	0,59
3 a.	17,52	12,79	34,58	20,02	2,18	5,93	—	3,71	1,50	0,30	1,74
4 a.	—	11,12	31,44	19,18	12,17	6,81	10,15	3,94	3,34	1,24	0,43.

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] 22. 159—75. August. Univ. of Arizona.) ETZOLD.

D. Negreanu, *Die Leitungswiderstände der natürlichen Mineralwässer, ihr Variationskoeffizient mit der Temperatur und die Unterscheidung natürlicher und künstlicher Mineralwässer.* (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 257—58. [23/7.*]. — C. 1906. I. 1458.) HAZARD.

Ph. Glangeaud, *Das Auffangen der vulkanischen Kohlensäure in der Auvergne. Die Giftquelle von Montpensier.* An zahlreichen Stellen sind auf nach NO. verlaufenden Spalten teils Säuerlinge, teils Kohlensäureexhalationen bekannt. Letztere wirken vergiftend auf die Vegetation u. verraten sich dadurch. Mit einer in einer Höhlung entspringenden Quelle aber bei Montpensier tritt so viel CO₂ zutage, das Tiere und Menschen, die dort Zuflucht suchen, getötet werden. In neuester Zeit sucht man die reine entweichende CO₂ (ca. 500000 l pro Tag) aufzufangen und zu verflüssigen, wie es in der Eifel und in Westfalen geschieht. Mehrere der Quellen entspringen in tiefen Höhlungen, welche teilweise mit einer Art Lösungsgefüll sind. In diesem hat man von oben nach unten Säugetierreste, Vasen und Skelette der Römerzeit und schliesslich Mamutreste gefunden. Vf. vermutet, das damit die Giftwirkung der Quellen in schon alten Zeiten bewiesen wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 255—57. [23/7.*].) HAZARD.

J. O. Arnold u. A. Mc William, *Über das Vorkommen der Widmannstättenschen Figuren in Gusstahl.* Kleine Stahlgußproben, deren C-Gehalt in der Nähe des Halbsättigungspunktes (0,45%) liegt, zeigen fast ausnahmslos nach dem Ätzen Widmannstättensche Figuren der gewöhnlichen dreieckigen Gestalt. Diese bestehen aus einem Netzwerk von blassem Ferrit (fast reinem Eisen), das in den Maschen dunklere Perlitflecke, welche dem Kamazit und Taenit der Meteorite sehr ähnlich sind, enthält. Eine Stahlprobe mit 0,39% Fe zeigt Ferrit, der fast reines Eisen ist, und Perlit von der Zus. 21Fe + Fe₃C. Nach dem Ausglühen ist die Struktur gröber geworden unter Verschwinden der Figuren infolge einer Umlagerung des Ferrits und Perlits. Dieser Umlagerung entsprechend wird zugleich die anfangs spröde Probe zähe. Das Vorkommen der Widmannstättenschen Figuren in den aus dem Boden gegrabenen Eisenmassen bildet daher nur einen zweifelhaften Beweis des meteorischen Ursprungs der letzteren. Größere Gußproben zeigen gewöhnlich keine Figuren, weil die langsame Abkühlung denselben Erfolg hat wie das Ausglühen. (Nature 71. 32; Z. f. Kristall. 42. 320. 14/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

P. D. Quensel, *Untersuchungen an Aschen, Bomben und Laven des Ausbruches des Vesuvius 1906.* Die Aschen zerfallen in untere schwarzgraue (östliche u. nördliche Seite des Vulkans), rötliche (Nordwest- und Westseite) und obere lichtgraue, gleichmäßig verteilte. Alle 3 Arten haben einen groben, sandigen Teil (Augit- u. Leucitapplitter, opakes, hellbraunes bis schwarzes Glas, wenig Magnetit und Olivin,

kein Feldspat) gemein, der andere feine Teil bestimmt augenscheinlich durch den Oxydationszustand des Eisens bei jeder Art die Farbe und besteht neben Glas besonders aus Leucit- und Feldspat- sowie spärlichen Augitsplittern. An l. Salzen wurden 1,45% ermittelt, darunter über 0,5% Gips, dessen Menge mit der Entfernung noch zu wachsen scheint. Das spärliche Ammoniak (0,058%) rührt vielleicht von freiem N her, der in den unteren Teilen der Ströme reichliche Salmiak aber von verbrannten organ. Substanzen. Die Sublimationskrusten bestanden aus NH_4Cl , KCl , NaCl , Sulfaten und FeCl_3 , F konnte nicht nachgewiesen werden. Unter den Bomben sind solche von Biotit und Olivin spärlich, eine enthielt reichlich in der Grundmasse sowohl wie in den Ausscheidungen Melilith. Die zuerst ausgeflossene Lava (Oratorio) weist dichte, schwarze Grundmasse mit zahlreichen, großen Augiten u. Leuciten auf, in der später ausgeflossenen (Cognoli) mit blaugrauer Grundmasse herrschen die Leucite vor den Augiten stark vor und erreichen bis 10 mm Gröfse. Die erste Lava dürfte die basischere sein. Die als Einschlüsse vorkommenden Leucite sind den Augiteinschlüssen gegenüber meist groß und von intratellurischer B. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1906. 497—505. 15/8. Graz.) HAZARD.

Analytische Chemie.

H. Grosse-Bohle, *Prüfung und Beurteilung des Reinheitszustandes der Gewässer*. In einem Bericht über den Stand der Untersuchungsmethoden teilt der Vf. Ergebnisse eigener Untersuchungen mit. Die HNO_3 -Bestimmung erfolgt am besten nach NOLL (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 6. 969) mit darauffolgender Vergleichung des entstehenden Farbtones mit dem einer Salpeterlösung von bekanntem Gehalt im HEHNERSCHEN Cylinder. Die suspendierten Stoffe sollten direkt durch Filtrieren bestimmt werden; dagegen kann man die organischen suspendierten Stoffe schnell durch die Oxydierbarkeit des unfiltrierten W. neben der des filtrierten ermitteln. Für den Ausdruck „Oxydierbarkeit“ ist aber besser „Kaliumpermanganatverbrauch“ zu setzen, um die Verwechslung mit der „Sauerstoffzehrung“ zu vermeiden. Eine Umrechnung des KMnO_4 auf „organische Substanzen“ ist nicht zu empfehlen. Neben dem Sauerstoffgehalt sollte stets die Sauerstoffzehrung bestimmt werden, welche schwache Verunreinigungen eben so scharf und möglicherweise sicherer als die Keimzählung anzeigt, und weil jener nicht allein vom Reinheitszustand des W. abhängt. Bei der bakteriologischen Unters. ist aus der absoluten Keimzahl wegen der Abhängigkeit derselben von natürlichen Faktoren nur mit Vorsicht ein Schluss zu ziehen. Der Vf. konnte feststellen, dass im Rhein bei steigenden Pegelständen die Keimzahl zunimmt, während die Verhältnisse umgekehrt liegen müssten, falls die Keime aus den Abwässern stammten. Schliesslich wird darauf hingewiesen, dass auch die höheren Wasserpflanzen und Uferpflanzen bei der biologischen Unters. mehr Beachtung finden sollten, wengleich ihre Lebensbedingungen noch nicht so bekannt sind wie die der Kleinlebewesen, so dass bestimmte Schlüsse auf den Reinheitszustand eines W. nur mit Vorsicht zulässig sind. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 12. 53—60. 15/7. [25/5.*] Köln.) FRANZ.

Wilhelm Schulte, *Zur Bestimmung des Schwefels in Eisen*. Vf. bemühte sich, die von ihm früher vorgeschlagene Methode der S-Best. im Eisen als H_2S zu verbessern. Es gelang ihm im wesentlichen dadurch, dass er zur Auflösung des Fe statt der früher angewandten verd. HCl konz. vom D. 1,19 anwandte. Dasselbe Mittel wurde auch vor kurzem von PETRÉN (Stahl u. Eisen 26. 544; C. 1906. I. 1847) vorgeschlagen. Vf. stellte aber im Gegensatz zu diesem Autor fest, dass die mit dieser Abänderung erhaltenen Zahlen an Genauigkeit den mit Oxydations-

methoden erhaltenen gleichwertig sind. Wichtig ist allerdings, daß auf 10 g Fe 100 ccm HCl von D. 1,19 verwandt werden. Die Anwendung der ROLLETSchen Glühröhre wird dann überflüssig. Der Verlust an S beträgt nämlich dann nur 0,00—0,0008 % vom Fe.

Das abgewogene, gut zerkleinerte Fe (10 g) bringt man in den Auflösungskolben und setzt den Hahntrichter mit Gasableitungsröhre auf. Diese enthält zweckmäßig angeblasene Kugeln und ist durch einen Dreiweghahn nach dem Waschkolben abzuschließen. Letzterer steht noch durch ein zweites Rohr mit dem Absorptionsgefäß, welches mit ca. 32—35 ccm Cd-Acetatlg. beschickt wird (5 g Cd-Acetat, 20 g Zn-Acetat, gel. in 250 ccm W. und 250 g Eg., aufgefüllt auf 1 l u. filtriert). Das Eisen wird unter Anwendung der leuchtenden Flamme eines Bunsenbrenners, deren Höhe von 1 bis auf schließlich 7 oder 8 cm allmählich gesteigert wird, zur völligen Lsg. gebracht. Die Waschflasche enthält 160 ccm destilliertes W. Wenn aller H_2S aus dem Auflösungsgefäß dadurch verdrängt ist, daß man nach völliger Auflösung 8 Min. im Sieden erhalten hat, wird der Dreiweghahn geschlossen und das Waschgefäß, das nun etwa 10%ig. HCl enthält, 5 Min. zum mäßigen Sieden erhitzt. Das in der Vorlage abgeschiedene Cd-Sulfid wird durch Zusatz von 5 ccm $CuSO_4$ -Lsg. in CuS verwandelt ($120\text{ g } CuSO_4 + 5H_2O$, 800 g W. 120 ccm konz. reine H_2SO_4 nach dem Erkalten durch Zusatz von W. auf 1 l aufgefüllt). Das gefällte und gewaschene CuS wird zu CuO zunächst abgeröstet und zuletzt durch stärkeres Erhitzen bei bedecktem Tiegel etwa gebildetes $CuSO_4$ ebenfalls in Oxyd verwandelt. Der H_2S darf nicht von Anfang an in $CuSO_4$ -Lsg. aufgefangen werden, weil P- und As-Wasserstoff dadurch einen Fehler veranlassen könnten. (Stahl u. Eisen 26. 985—91. 15/8. Bochum.)

MEUSSER.

A. Stutzer, H. Wangnick und W. Rothe, *Versuche über eine weitere Vereinfachung der Bestimmung des pepsinlöslichen Stickstoffs der Futtermittel*. Vf. zeigen, daß 250 ccm von konz. Magensaft dieselbe Wrkg. besitzen wie 500 ccm des gewöhnlichen halb so starken, daß zur Konservierung des Saftes an Stelle von Chlf. Thymol oder Salzsäure nicht zu empfehlen sind, daß eine Vorbehandlung der Futtermittel mit A. und Ä. oder mit schwacher Sodalösung keine Vorteile bringt, daß eine fortwährende Bewegung der Verdauungsflüssigkeit unnötig ist und daß die Dauer der Einw. des Magensaftes auf 48 Stdn. auszudehnen ist, da eine solche von 24 Stdn. nicht immer genügt. Zur Herst. des konz. *Magensaftes* geben Vf. folgende Vorschrift: Man präpariert die innere Schleimhaut von mindestens 6 frischen Schweinemägen ab, schneidet die Haut in Stücke u. gibt sie in eine Fl., die 0,2% HCl enthält; auf jeden Magen nimmt man 2,5 l. Man läßt an einem kühlen Orte unter Umschütteln 24 Stdn. stehen, gibt die Fl. durch Flanell und filtriert dann durch Papier. Zur Konservierung gießt man so viel Chlf. zu, daß ein Teil ungel. am Boden bleibt. (J. f. Landw. 54. 265—72. 13/8. Königsberg i. P. Agrik.-chem. Inst. der Univ.)

MACH.

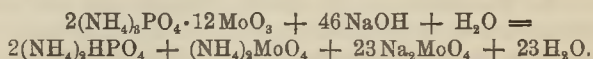
L. Aronstein, *Über die Methoden, kleine Mengen weißen Phosphor neben großen Mengen Phosphoresquisulfür nachzuweisen*. Vf. wendet sich gegen die Ausführungen VAN EIJKS S. 358. Die Bleiacetatmethode hält er für nicht geeignet zur Best. von weißem P neben P_4S_3 , weil er in mehreren Verss. gefunden hat, daß P, in Pb-Acetatlg. gekocht, angegriffen wird u. Anlaß zu einem schwarzen Nd. gibt, auch wenn sorgfältig alle Luft abgeschlossen wird. Daran ändert im wesentlichen auch ein Zusatz von Essigsäure nichts. Außerdem hat sich aber noch gezeigt, daß P_4S_3 , wenn man es nur mit zweimal soviel Pb-Acetat kocht, als nötig ist, um allen S und allen P als PbS und Pb_3P_2 zu binden, bei Zuführung von etwas Luft in den Kühler das Leuchten deutlich zeigt. Die Methode des P-Nachweises durch Zer-

reiben des Rückstandes des CS_2 -Auszuges im Dunkeln hat Vf. nur für 1,4% P in P_4S_3 empfindlich gefunden.

Die Einwendungen VAN EIJKS gegen die Methode MÖRNEB kann Vf. nicht gelten lassen: Weder P_4S_3 , noch roter P enthalten, wenn richtig im CO_2 -Strom gereinigt, PH_3 . Die von VIGNON angegebene Methode hält Vf. für empfindlich. Die grüne Flamme erhielt er noch von $\frac{1}{80}$ mg weißem P = 0,1% des P_4S_3 , die Röhre aber, mit der der H_2 in die AgNO_3 -Lsg. geleitet wurde, zeigte schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde Braunfärbung, wenn auch nur 0,01 mg weißen P = 0,002% des P_4S_3 anwesend war. Im übrigen verweist Vf. auf die von ihm (Chemisch Weekblad 3. 283; C. 1906. I. 1906) ausgearbeitete Methode. (Chemisch Weekblad 3. 493—99. 4/8. [17/7.] Delft. Chem. Lab. d. Techn. Hoogeschool.)

LEIMBACH.

L. Fricke, *Zur Phosphorbestimmung im Eisen und Stahl*. Für Roheisen und Stahl bewährt sich folgende Betriebsmethode: Man löst 1 g Stahl, bzw. 0,1 g Roheisen (0,001—0,003 g P entsprechend) in HNO_3 (1,2), erhitzt zum Sieden, fügt 15 ccm KMnO_4 (20 g : 1 l) hinzu, kocht 10 Minuten, löst das ausgeschiedene MnO_2 in 20 ccm NH_4Cl -Lsg. (200 g : 1 l), dampft bis auf 30—40 ccm ein, neutralisiert mit NH_3 bis zur schwach sauren Rk. und fällt in der Wärme mit 50 ccm Molybdänlsg. den Phosphor aus. Nach dem Absitzen filtriert man den Nd. durch ein schnell laufendes Filter, wäscht ihn so lange mit k. W. aus, bis mit KCNS im Filtrat keine Rotfärbung wahrnehmbar ist, verteilt ihn samt dem Filter gleichmäßig in einem Erlenmeyerkolben durch Umschwenken in k. Wasser, löst ihn in einer titrierten NaOH , von der 1 ccm etwa 0,00025 g P entspricht und titriert mit einer H_2SO_4 von gleichem Gehalt unter Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlsg. zurück. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



Es entsprechen also $2\text{P} = 46\text{NaOH} = 23\text{H}_2\text{SO}_4$. — Die H_2SO_4 wird hergestellt, indem man 10 g konz. H_2SO_4 (1,84) in 1 l W. löst. Enthalten 10 ccm dieser H_2SO_4 m g BaSO_4 , so entsprechen jedem ccm der H_2SO_4 0,0011547 m g Phosphor. Mit dieser H_2SO_4 stellt man die NaOH ein. (Stahl u. Eisen 26. 279—80. 1/3. Peine. Lab. d. Walzwerke.)

BLOCH.

A. Stutzer, *Die Ermittlung des Gehaltes der Futtermittel an verdaulichem Eiweiß*. Vf. beleuchtet die Ergebnisse der bisherigen Unterss. über die Trennung des Proteins vom N-haltigen Nichtprotein und die des Proteins in einen verdaulichen und einen nicht verdaulichen Anteil, gibt die zweckmäßigste Ausführung dieser Bestst. an und macht Vorschläge für weitere Unterss. zur Vervollkommnung dieser Methoden. (J. f. Landw. 54. 235—56. 13/8. Königsberg i. P. Agrik.-chem. Inst. d. Univ.)

MACH.

William Lyon, *Annähernde Bestimmung des Traubenzuckers in Früchten*. Da die l. festen Bestandteile von Früchten fast nur Rohrzucker und Invertzucker sind, so kann man die Menge des Traubenzuckers aus der Gesamtmenge der l. Stoffe und der Inversionspolarisation berechnen. Die Menge der l. Stoffe ergibt sich aus der D. der Lsg., die einem aus einer Tabelle zu entnehmenden Prozentgehalt entspricht. Sei dann a = Prozente der festen Substanz, b = Polarisation, x = % Glucose, y = % Rohrzucker + Invertzucker, und ist ferner die Rotation von 1% Glucose = $+1,75^\circ$ und die von 1% Invertzucker = $-0,34^\circ$ (bei 20°), so ist $x + y = a$ und $1,75x - 0,34y = b$, woraus sich ergibt: $x = \frac{0,34a + b}{2,09}$.

Bei einer Temperaturänderung von 2° ändern sich beide Zahlenwerte der Formel um eine Einheit in der 2. Decimale im gleichen Sinne wie die Temperatur. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 998—99. 1/8. [21/6.] Los Angeles. Cal.) FRANZ.

A. Beythien, *Über die Untersuchung und Begutachtung von Brauselimonaden.* Zur Ergänzung der in Heft II der „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich“ stehenden Sätze über Limonaden stellt der Vf. folgende Leitsätze auf: A. 1. Brauselimonaden mit dem Namen einer bestimmten Fruchtart sind Mischungen von Fruchtsäften mit Zucker und kohlenstoffhaltigem W. 2. Die zu ihrer Herst. benutzten Fruchtsäfte müssen der Bezeichnung der Brauselimonade entsprechen und den an echte Fruchtsäfte zu stellenden Anforderungen genügen. 3. Eine Auffärbung mit anderen Fruchtsäften (Kirschsaft), sowie ein Zusatz von organischen SS. und Aromastoffen ist nur zulässig, wenn sie auf der Etikette in deutlicher Weise angegeben werden. — B. 1. Brauselimonaden ohne den Namen einer bestimmten Fruchtart sind künstlich gefärbte Mischungen von Zucker und CO₂-haltigem W. mit organischen SS. und aromatischen Auszügen oder Destillaten von Pflanzenteilen. Sie müssen zur Vermeidung von Verwechslungen mit den unter A. 1. genannten Erzeugnissen in deutlicher Weise als „Künstliche Brauselimonade“ oder als „Brauselimonade mit Himbeer- etc. Geschmack“ etikettiert werden. — C. Hinsichtlich der Konservierungsmittel gilt das bei den Fruchtsäften Gesagte. — D. Saponinhaltige Schaumerzeugungsmittel sind für die unter A. und B. genannten Prodd. unzulässig. — E. Das zu verwendende W. muß den an künstliche Mineralwässer zu stellenden Anforderungen genügen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 12. 35—49. 15/7. [25/5.*] Dresden.) FRANZ.

H. Matthes und Fritz Müller, *Beiträge zur Kenntnis des Kakaos.* Die Vff. beschäftigen sich mit dem Aufsuchen von Untersuchungsmethoden, welche geeignet sind, den Schalenzusatz im Kakao nachzuweisen. Einleitend weisen sie darauf hin, daß es wünschenswert sei, die Berechnung der Analysenresultate einheitlich zu gestalten; sie empfehlen, die ermittelten Werte für Rohfaser, Stärke, Eiweiß, alkohol-lösliche Phosphorsäure etc. auf fett- und alkalifreie Trockensubstanz und die Aschenwerte auf 100 g Reinasche (d. h. Asche minus Sand und wasserl. Alkali) zu beziehen. Die Resultate zahlreicher eigener Analysen von Kakaomassen und -schalen sind von den Vff. in dieser Weise berechnet und tabellarisch zusammengestellt worden. Aus diesen Tabellen sind nun einige charakteristische Unterschiede in den Zuss. zu ersehen, welche möglicherweise zur Beurteilung eines Kakaos benutzt werden können. So enthält die Kakaomasse recht beträchtliche Mengen alkohol-löslicher Phosphorsäure, während die Schalen fast frei davon sind, so daß Schalenzusatz den Gehalt an dieser H₃PO₄ herabdrücken muß. Weiter enthalten die Schalen ca. 20 mal soviel l. Kieselsäure in der Asche wie die Kakaomasse, was besonders zu beachten ist, da die Kieselsäure nicht entfernt werden kann. Wichtig ist ferner, daß die Asche der Schalen fast keine wasserl. Phosphate und nur relativ wenig Gesamtphosphorsäure enthält; andererseits ist trotz weiter Schwankungen der Fe-Gehalt der Schalen höher als der der Massen. Die Vff. sind der Ansicht, daß durch eine Kombination der Pentosanbest. mit der alkalil. SiO₂-Best. ein Zusatz von beträchtlichen Mengen Schalen in einem Kakao nachzuweisen sein wird. — Ferner haben die Vff. das Verhalten der Kakaobutter beim starken Abpressen studiert; es konnte festgestellt werden, daß weder Entmischen, noch Zers. eintritt. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 12. 88—101. 15/7. [25/5.*] Jena. Inst. für Pharm. u. Nahrungsmittelchemie der Univ.) FRANZ.

R. Ostertag, *Zu den Ausführungsbestimmungen zum Reichsfleischbeschaugesetz, betreffend den Nachweis des Pferdefleisches.* Bezugnehmend auf die Erörterungen von E. PFLÜGER (vgl. S. 915) teilt Vf. die Stellen, die den Nachweis des Pferdefleisches betreffen, aus seinem „Handbuch der Fleischschau“ mit. (PFLÜGERS Arch. 113. 538—39. 9/8.) RONA.

Eduard Pflüger, *Nochmals gegen die Ausführungsbestimmungen des Fleischbeschaugesetzes vom 30. Mai 1902. Eine Antwort an Herrn Professor R. Ostertag in Berlin.* Erwiderung von E. PFLÜGER (s. vorangehendes Ref.). (PFLÜGERS Arch. 113. 540—46. 9/8. Bonn. Physiol. Lab.) RONA.

Gaetano Cornalba, *Über die Bestimmung von Fett in der Butter.* Bei Best. von W., Trockenrückstand und Fett in Butter fand Vf. zwischen der Gewichtsbest. des Fetts und der Fettbest. nach GERBER in 9 Fällen Differenzen zwischen 1,21 bis 2,96, d. h. die GERBERsche Methode lieferte im Durchschnitt etwa 2% höhere Zahlen als nach der Gewichtsmethode gefunden wurde. Man wird daher in Molkereien die GERBERsche Methode nicht als Fabrikmethode zur Kontrolle des Betriebs benutzen können. (Staz. sperim. agrar. ital. 39. 119—22.) ROTH-Cöthen.

Joseph Barcroft und Philip Hamill, *Die Bestimmung in Salzlösungen aufgelösten Oxygens.* Vff. geben ein Verf. an, Sauerstoff, der in etwa 10 ccm physiologischer Salzlsgg. enthalten ist, mit einem Fehler von 3—4% der gemessenen Sauerstoffmenge zu bestimmen. Die Methode beruht im wesentlichen auf einem Wegsieden des Sauerstoffs bei sehr niedrigem Druck (ca. 3 mm Hg) u. Auffangen des erhaltenen Gases in einer engen Röhre (von etwa 2 mm Weite). In einer solchen Röhre würden 0,3 ccm Gas eine cylindrische Blase von etwa 100 mm Länge liefern. Die Gasanalyse erfolgt durch Notierung der Änderung der Gasblasenlänge nach Absorption durch Pyrogallussäure. (Bezüglich Einzelheiten cf. Original.) (Journ. of Physiology 34. 306—14. 10/8. Cambridge. Physiol. Lab.) RONA.

E. E. Somermeier, *Einige Versuche über die Bestimmung flüchtiger Brennstoffe in Steinkohlen und Braunkohlen.* Der für die flüchtigen Bestandteile in Kohlen ermittelte Wert ist in hohem Mafse von der Art des Erhitzens, der Feinheit des Pulvers und der vorhandenen Feuchtigkeit abhängig. Bei Steinkohlen sind die Differenzen kaum gröfser als 3—4% und scheinen nur durch eine verschiedene Zers. der entweichenden KW-stoffe, je nachdem schnell oder langsam erhitzt wird, bedingt zu sein. Dagegen konnten bei Braunkohlen Differenzen bis zu 25% festgestellt werden, welche hier nun auf mechanische Verluste (beim schnellen Erhitzen durch die plötzliche Entw. großer Gasmengen) zurückzuführen sind, wie aus den Aschebest. der zurückbleibenden nichtflüchtigen Bestandteile hervorgeht. Der Vf. empfiehlt, die offizielle Bestimmungsmethode (Journ. Americ. Chem. Soc. 21. 1122) dahin abzuändern, dafs bei Braunkohlen erst 4 Minuten langsam und vorsichtig erhitzt wird, bis der größte Teil der flüchtigen Bestandteile vertrieben ist, ehe mit voller Flamme gefeuert wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1002—13. 1/8. [12/5.] U. S. Geol. Survey. Fuel Testing Lab.) FRANZ.

Technische Chemie.

Sigmund Littmann, *Das Verhalten des Selens im Schwefelsäurebetrieb.* Die Arbeit enthält die Resultate ausgedehnter Unterss. über das Verhalten, bezw. die verschiedenen Zustandsformen des Se im Bleikammerbetrieb, daran anknüpfende

theoretische Schlusfolgerungen und Angaben über Gewinnung, Nachweis und Best. des Se. — Die von vornherein in Betracht kommenden Formen sind: rotes Se, entweder als voluminöser, gallertartiger Nd. oder als feines, ziegel-scharlachrotes Pulver, grauschwarzes, metallisches Se, kolloidales Se und die grüne Lsg. des Se in konz. H_2SO_4 . Selensäure findet sich im Kammerbetrieb unter normalen Verhältnissen nicht.

Im Kieselofen oxydiert sich das an S, As, Cu, Pb etc. gebundene Se anfänglich zu SeO_2 ; der große Überschuss an gleichzeitig entstehendem SO_2 müßte jedoch sofort Reduktion bewirken, so daß in den heißen Ofengasen die Ggw. von elementarem dampfförmigen Se am wahrscheinlichsten ist; in den abgekühlten Röstgasen müßte sich also das Se in seiner grauschwarzen oder mindestens dunkelkirschroten Form vorfinden. Leitet man jedoch die heißen Ofengase durch eine Reihe von gut gekühlten, mit salzsäuregetränkter Glaswolle gefüllten Waschflaschen, so scheidet sich das Se in lichtester Nuance und nicht gleich in der 1. Vorlage ab; es bildet sich also erst in den Vorlagen aus einer Verb., die selbst bei ganz niedriger Temperatur bei Ggw. von SO_2 kurze Zeit gasförmig existieren kann. — Der aus den Kieselofen- und angrenzenden Staubkammern entnommene Flugstaub enthält weder elementares Se, noch SeO_2 . Auch in den abgekühlten Röstgasen ist SeO_2 nicht nachweisbar; die den Glover betretenden h. Gase sind also zweifellos frei von SeO_2 .

Im Gloverturn werden höchstens 20% des Gesamtselens durch die S. zurückgehalten, der größte Teil gelangt somit in die Kammern. Der Gehalt und die Zustandsform des Se in der Gloversäure hängt von Konzentration u. Denitrifikation ab. Eine nicht völlig denitrierte und sehr konz. Gloversäure enthielt sämtliches Se als SeO_2 , aber nur wenig mehr als die dem Turm zugeführte Nitrose; die SeO_2 hatte also die stark reduzierende Zone des Turmes unverändert passiert. Völlig denitrierte Gloversäuren geben beim Abkühlen einen roten Nd. von Se; läßt man diesen absitzen und verd. auf ca. 30° Bé., so entsteht eine ziegelrote Fällung, die um so stärker ist, je schwächer die ursprüngliche S. war. Der beim Verdünnen entstehende Nd. kann nicht von einem Gehalt der S. an SeO_2 stammen, sondern muß von einer Selenverb. herrühren, die schon durch Verdünnung allein zerfällt. Vf. bezeichnet diese Form als „gebundenes Selen“. Die Reduktion der SeO_2 in der dem Glover zugeführten Nitrose ist auch bei völlig denitrierter und stark verd. Gloversäure unvollständig; letztere enthält neben viel SeO_2 um so mehr gebundenes Se, je verdünnter die S. war. Durch Se blutrot gefärbte Gloversäure wird beim Passieren des Gay-Lussacturmes entfärbt, wobei anlässlich der B. von Nitrosylschwefelsäure sämtliches Se zu SeO_2 oxydiert wird.

In den Eintrittsrohren zu den Bleikammern findet sich viel dunkelrotbraunes Se, daneben gebundenes Se, aber keine SeO_2 ; in der Kammer selbst ist bei normalem Betrieb in unmittelbarer Nähe in der Verlängerung und unterhalb des Eintrittsrohres nur Se, oberhalb außerdem SeO_2 nachweisbar; in einiger Entfernung findet sich dagegen ausschließlich SeO_2 , wie überall in den Kammern, wo noch namhafter Schwefelsäurebildung erfolgt. Rotwerden der Bodensäure in der Hauptkammer durch ausgeschiedenes Se ist ein Zeichen von Salpetermangel; Vf. arbeitet jedoch in der Hauptkammer absichtlich mit roter Bodensäure, da hierdurch Salpetersparnis, ferner andere Vorteile, vor allem geringerer Gehalt der S. an gel. Se, erzielt werden. — Bei der Konzentration der Kammersäure, die also SeO_2 und Se, letzteres teils suspendiert, teils gebunden, enthält, läßt sich wohl der Gehalt an SeO_2 und gebundenem Se durch Zugabe von Reduktionsmitteln (Holzkohle) von Pfanne zu Pfanne etwas vermindern, doch geht bei höherer Konzentration das ausgeschiedene, schwer abfiltrierbare Se wieder in Lsg. Trotz der hohen Temperaturen der letzten Pfannen (150—160°) verflüchtigt sich in diesen kein Se; dies erfolgt

erst schwach bei 170° im ersten der eigentlichen Konzentrationsapp.; dort beginnt andererseits die Lsg. des Se zu der grünfärbenden Verb. $SeSO_3$, welche bei einer Konzentration über 96,5% Monohydrat grösstenteils unter SO_2 -Entw. in SeO_2 übergeht. Dadurch erklärt sich, dafs selenhaltige, 66grädige S. grün gefärbt, höher konzentrierte aber farblos ist. Ihr Lösungsvermögen für Se verliert konz. H_2SO_4 bei vorsichtiger Verdünnung unter Abkühlung bei einem Gehalt von 84,5% Monohydrat, entsprechend einer Zus. $H_2SO_4 \cdot H_2O$. Selensäure bildet sich bei der Konzentrierung nicht.

Aus dem Verhalten des Se im Kammerbetrieb und bei der Konzentrierung zieht Vf. folgende Schlüsse: Unter gewöhnlichen Bedingungen wird Se in allen seinen Modifikationen überall zu SeO_2 oxydiert, wo sich Nitrosylschwefelsäure bildet, andererseits entsteht SeO_2 überall, wo Nitrosylschwefelsäure vorwiegend durch Hydrolyse zers. wird; beide Bildungsweisen von SeO_2 werden durch Ggw. überschüssiger schwefeliger Gase nicht wesentlich beeinflusst. Der Hauptanteil des von der Abröstung bis zur vollendeten H_2SO_4 -Bildung mit den Gasen fortgeführten Se kann intermediär nur eine leichtflüchtige, labile und in niedrigerer Oxydationsstufe — wahrscheinlich SeO -Stufe — stehende Se-Verb. sein, die je nach vorwiegend schwefeliger oder nitroser Umgebung zu elementarem Se reduziert, bzw. zu SeO_2 oxydiert wird. An SO_3 - oder SO_2 -Moleküle gebunden, ist diese Verb. längere Zeit beständig und in H_2SO_4 gelöst, bei einem gewissen, von Konzentration und Temperatur weniger beeinflussten Gleichgewichtszustand existenzfähig (s. o. „gebundenes Se“). Bezüglich der Diskussion der Zus. dieser Verb., der Besprechung der bisher bekannten Sulfoverb. des Se und der vom Vf. gemeinsam mit E. Buchwald durchgeführten Verss. über das Fortschreiten der Oxydation in der grünen Lsg. beim Erhitzen muß auf das Original verwiesen werden.

Für die Selendarstellung kommt vor allem die in den Kammergasen befindliche Hauptmenge des Se in Betracht. Damit dieses möglichst in elementarer Form in den Bleikammerschlamm und nicht hauptsächlich als SeO_2 in die Kammer säure gelangt, arbeitet Vf. mit verteilter Gaszuführung, wodurch übermäßige B. von Nitrosylschwefelsäure verhütet und rote Bodensäure mit nur $\frac{1}{3}$ des Selengehaltes der gewöhnlichen Kammer säure erzielt wird. Man versetzt den Schlamm mit konz. H_2SO_4 und einer dem Se-Gehalt entsprechenden Menge $NaNO_3$, rührt unter mässiger Verdünnung (nicht unter 85% Monohydrat) durch, behandelt mit Dampf, bis die S. ca. $30^{\circ} C.$ zeigt, und entfernt etwa noch vorhandene Stickoxyde durch einen Luftstrom. Im Filtrat wird nach Zusatz von etwas HCl oder $NaCl$ das Se durch gereinigte SO_2 als rote Gallerte gefällt, die sich durch vorsichtiges Erwärmen etc. zu einer kompakten Rosette zusammenballen läßt. Letztere enthält nach dem Trocknen bei $105^{\circ} C.$ ca. 99% Se, meist neben etwas $PbSO_4$ und SiO_2 , und kann durch Sublimation etc. völlig gereinigt werden.

Zum Nachweis des Se eignet sich unter allen Reduktionsmitteln das Zinnchlorür am besten, da es aus selenigsauren Verbb. schon bei Zimmertemperatur und selbst bei Ggw. beträchtlicher Mengen nitroser Verbb. momentane und völlige Abscheidung von rotem Se bewirkt. $FeSO_4$ ist wegen der Rk. mit Stickoxyd ungeeignet. Empfindlich ist auch folgende Rk.: Man versetzt die verd. SeO_2 -haltige H_2SO_4 mit einem KJ-Körnchen und nimmt das ausgeschiedene J mit überschüssigem $Na_2S_2O_3$ auf, wobei das rote Se zunächst fein suspendiert zurückbleibt, aber nach kurzer Zeit in die citronengelbe S-Verb. übergeht. Bei sehr geringen Mengen oder in stark milchfarbigen SS. konzentriert man das Se vorerst durch Elektrolyse an der Kathode und löst in einem Tropfen HNO_3 . — Zur titrimetrischen Bestimmung empfiehlt Vf. folgendes, rasch ausführbares Verf.: Man behandelt das zu untersuchende Material, gewöhnlich H_2SO_4 , im Wasserbad wiederholt mit starker HNO_3 , bis zur völligen Lsg. des Se, entfernt die Stickoxyde aus der h. Lsg. durch einen

kräftigen Luftstrom, oxydiert in der mäfsig w. schwefel-salpetersauren Lsg. die SeO_2 mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 -Lsg. zu SeO_3 und titriert nach kurzer Zeit mit $\frac{1}{10}$ -n. Oxalsäure zurück. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1039—44. 8/6. 1081—89. 15/6. [7/4.] Brassó.)

BLOCH.

Edward Goodrich Acheson, *Carborundum und Siloxicon*. Zu der Arbeit von S. A. TUCKER und ALEXANDER LAMPEN (S. 829) bemerkt der Vf., dafs er mit dem Namen Siloxicon nicht amorphes Siliciumcarbid, sondern eine Verb. von C, Si u. O bezeichnet hat. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1034. 1/8. Niagara Falls. N.-Y.)

FRANZ.

E. Leduc und Maurice Pellet, *Einfluss der Entwässerungstemperatur des Alabasters auf das Binden des erhaltenen Gipses*. Vf. bedienen sich eines besonderen mechanisch registrierenden App. (Prisomètre Périn), um das Abbinden des Gipses zu verfolgen, und rührten den Gips mit 85 Teilen W. (auf 100) an. Erfolgt die Entwässerung von Alabaster bei 120° , so beginnt bei dem erhaltenen Gips das Binden in der 8. Minute und ist in der 16. beendet. Bei 250° entwässertem Alabaster bindet viel rascher (Beginn in der 4., Ende in der 6. Minute). Wurde bei 450° entwässert, so beginnt das Binden auch bereits in der 4. Minute, erfährt aber dann eine Verzögerung, so dafs die registrierende Nadel noch nach 5,5 Stdn. etwa 2 mm tief in den Teig eindringt. Ein eine Stunde lang auf 600° gehaltener Alabaster lieferte noch eine bis zum nächsten Tage sehr hart werdende M., dagegen war beim Erwärmen auf 650 – 800° keine Spur von Bindung mehr wahrzunehmen. In gleicher Weise lieferte das Glühen von Pulver bis 1185° eine sich den Tiegelnwänden anlegende bröcklige M., die, erneut gepulvert, nicht mehr band. Während des Bindens stieg die Temperatur von bei 250° entwässertem Alabaster nach 2 Min. ($24,5^\circ$ Laboratoriumstemperatur und 20° Wärme des verwendeten W.) auf 29° und allmählich weiter, so dafs nach 12 Min. 30 Sek. $44,5^\circ$ gemessen wurden. An bei 450° entwässertem Alabaster liefs sich während des Erhärtens keine Temperatursteigerung wahrnehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 317—20. [6/8.*].)

HAZARD.

Richard Schwarz, *Die Verunreinigungen des sogenannten Weinsteinpräparates*. Aus mit sauren Anilinfarben gefärbten Schafwollgarnen fällt bisweilen durch blofses Klopfen eine relativ grofse Menge „Staub“ heraus. Dieser Staub ist der wasserunlösliche Teil der Verunreinigungen im *Natriumdissulfat*, welches unter dem Namen *Weinsteinpräparat* (auch *Salpeterkuchen*) zum Ansäuern der Farbflotten verwendet wird. Im wasserlöslichen wie im unlöslichen Teil der Verunreinigungen finden sich: Al, Fe u. Mg hauptsächlich als Silikate, Spuren von HCl, HNO_3 u. H_2SO_4 . Dieselben stammen aus dem bei der Darst. von NaHSO_4 als Ausgangsmaterial dienenden Chilesalpeter her und gehen bei Anwendung von ungenügender Menge H_2SO_4 in das NaHSO_4 über. Der Chilesalpeter enthält nicht selten bis 5% und darüber Sand und Ton, oft ebensoviel $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, ferner Mg als Chlorid, Nitrat und Silikat. Der Gehalt des Weinsteinpräparates an Unlöslichem unterliegt gröfseren Schwankungen. (Österr. Chem. Ztg. [2] **9**. 224—25. 15/8. Wien.)

BLOCH.

F. Roewer, *Über ungefrierbare Nitroglycerinsprengstoffe*. Vf. bespricht die bis jetzt vorgeschlagenen Zusätze zur Herabsetzung der Gefrierbarkeit von Nitroglycerinsprengstoffen und hebt dann die gute Verwendbarkeit des *Dinitrochlorhydrins*, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHNO}_2\cdot\text{CH}_2\text{NO}_2$, zu diesem Zweck hervor. Man erhält die Verb. in üblicher Weise aus Monochlorhydrin mit konz. HNO_3 - H_2SO_4 ; schwach gelbliche, leicht bewegliche, schwach aromatisch riechende Fl., erstarrt bei -25 – 30° noch nicht; Kp. 190 – 193° unter geringer Zers., Kp_{16} . 121 – 123° ; D^{16} . 1,5408; unl. in W. und SS., l. in Ä., A., Aceton, Chlf. Es ist unempfindlich gegen Stofs, Schlag und

Reibung, detoniert aber, mit Knallquecksilber initiiert, vollständig. In Mischung mit Trinitroglycerin vermindert es dessen Empfindlichkeit; die Wirksamkeit von Nitroglycerinsprengstoffen beeinträchtigt es nicht. Vor dem Dinitroglycerin zeichnet es sich durch die Unempfindlichkeit gegen W. aus. Beim Detonieren entwickelt es HCl, die aber durch Zusatz von Alkalinitraten oder Metallen zu den Sprengstoffen unschädlich gemacht werden kann. (Ztschr. f. d. ges. Schiefs- u. Sprengstoffwesen 1. 228—31. 1/8. Hamburg.)
BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12. o. Nr. 172978 vom 22/10. 1903. [3/7. 1906].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von *o*-Nitro-*o*-amino-*p*-acetaminophenol. Wird *p*-Acetaminophenol einer energischen Nitrierung unterworfen, so lassen sich zwei Nitrogruppen einführen, welche die beiden Orthostellungen zur Hydroxylgruppe einnehmen. Behandelt man das so erhaltene Dinitroacetaminophenol mit verd. Lsgg. von Schwefelalkalien, so wird nur die eine der beiden Nitrogruppen reduziert, und man erhält Nitroaminoacetaminophenol der Konstitution $C_8H_8(OH)(NH_2)(NH \cdot CO \cdot CH_3)(NO_2)$; braunrote Nadeln (aus A.); F. 190°; wl. in W., Ä. und Bzl., ll. in Eg. Es ist schwach basisch und bildet ein in gelben Nadeln kristallisierendes, leicht dissociierendes Chlorhydrat; bei der Verseifung entsteht Isopikraminsäure; salpetrige S. liefert eine orangegelbe Diazoverb. — Das *o*-Nitro-*o*-amino-*p*-acetaminophenol ist Ausgangsmaterial für die Herst. beizenfärbender Azofarbstoffe.

Kl. 12. p. Nr. 172979 vom 9/12. 1904. [11/7. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von *CC*-Dialkyl-2-aryliminobarbitursäuren. Zur Darst. von *CC*-Dialkyl-2-aryliminobarbitursäuren werden Dialkylmalonsäureester mit Arylguanidinen durch methylalkoh. Alkalialkoholat kondensiert. In äthylalkoh. Lsg. gelingt die Kondensation nicht; dies ist in dem Sinne zu verstehen, daß in einer Lsg., die zum größten Teil Methylalkohol und daneben nur wenig Äthylalkohol, d. h. z. B. in solcher Menge enthält, daß das Alkali an Äthylalkohol gebunden sein könnte, ebenfalls die Kondensation günstig auszuführen ist.

Die so erhältlichen Dialkylaryliminobarbitursäuren sind symmetrisch konstituiert, da sie beim Erhitzen mit SS. die entsprechenden Arylamine abspalten und in Dialkylbarbitursäuren übergehen. Diäthyl-2-phenyliminobarbitursäure, aus Diäthylmalonsäureester und Phenylguanidinnitrat durch Einw. von methylalkoh. Natrium-methylat kristallisiert aus Essigsäure, schm. bei etwa 249°, ist in W. wl., in Alkali ll.; beim Kochen mit Salzsäure entsteht Diäthylbarbitursäure. Bei Anwendung von Dimethylmalonsäuredimethylester gewinnt man Dimethylphenyliminobarbitursäure, schöne Nadeln (aus A.), F. 249—250°; ll. in Natronlauge, swl. in W.; beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht Dimethylbarbitursäure. — Diäthyl-2-*p*-tolyliminobarbitursäure bildet feine Nadeln (aus A.), F. 239—240°. — Diäthyl-2-*o*-tolyliminobarbitursäure schm. bei 230°. — Diäthyl-2-*p*-chlorphenyliminobarbitursäure kristallisiert aus Eg. in glänzenden, weißen Kriställchen, F. 276—277°. Die als Ausgangsprodd. dienenden Arylguanidine können nach dem von KÄMPF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 1681; C. 1904. I. 1490) angegebenen Verf. dargestellt werden; dort

ist das Phenylguanidin und p-Tolylguanidin beschrieben. In analoger Weise dargestellt, bildet das *o*-Tolylguanidinnitrat, aus W. kristallisiert, derbe Kristalle, F. 133°, und das *p*-Chlorphenylguanidinnitrat, aus A. kristallisiert, feine, weisse Kriställchen, F. 166°; beide Salze schmecken intensiv bitter.

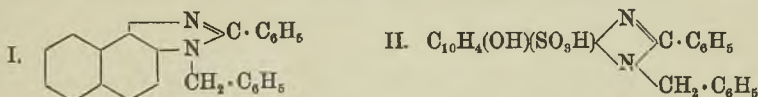
Kl. 12 p. Nr. 172980 vom 11/2. 1905. [9/7. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 156384 vom 12/7. 1903; früheres Zus.-Pat. Nr. 165222; vgl. C. 1905. II. 1756.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkyliminobarbitursäuren*. Im Hauptpatent 156384 (C. 1905. I. 58) ist gezeigt worden, daß sich Harnstoff unter der kondensierenden Wirkung von Metallalkoholaten mit Dialkylcyanessigsäureestern zu Dialkyliminobarbitursäuren verbindet. Es wurde nun gefunden, daß zu dieser Rk. nicht nur der Harnstoff selbst, sondern auch seine Acyl-derivate befähigt sind, indem durch das Kondensationsmittel gleichzeitig die Acylgruppe abgespalten und hierbei ebenfalls die entsprechenden 5-Dialkyl-4-imino-2,6-dioxy-pyrimidine (Dialkyliminobarbitursäuren) gebildet werden. Dabei hat sich gezeigt, daß die Kondensation in der Weise verläuft, daß sich immer eine erhebliche Menge Säureester bildet, woraus hervorgeht, daß die Kondensation zum großen Teile in der Weise vor sich geht, daß der Alkoholrest des Dialkylcyanessigesters sich direkt mit der Acylgruppe vereinigt und so den Säureester (z. B. Essigester) bildet. Zur Kondensation genügt also ein Äquivalent des Kondensationsmittels (Na-Alkoholat, Na-Amid oder metallisches Natrium selbst). Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von 4-Imino-5-diäthyl-2,6-dioxy-pyrimidin aus Acetylharnstoff, Diäthylcyanessigsäureester u. alkoh. Natriumäthylat, ferner von 4-Imino-5-dipropylbarbitursäure aus Acetylharnstoff, Dipropylcyanessigester, Xylol u. Natriumamid.

Kl. 12 p. Nr. 172981 vom 7/4. 1905. [6/7. 1906].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung der 5-Oxynaphtobenzaldehydin- und 5-Oxynaphtodiaminobenzaldehydin-7-sulfosäure*. Durch die Vers. von HINSBERG und KOHLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1502) ist bekannt geworden, daß sich das 1,2-Naphtylendiamin unter geeigneten Bedingungen mit 2 Molekülen Benzaldehyd zu Naptobenzaldehydin (Formel I.) vereinigt. Während die B. dieses Körpers verhältnismäßig schwierig ist und die Rk. zunächst nur zur Monobenzylidenverb. führt, hat sich gezeigt, daß bei Anwendung eines Oxysulfoderivats des 1,2-Naphtylendiamins, d. h. einer Diaminonaphtolsulfosäure, die man durch Reduktion geeignet konstituierter Azoderivate der entsprechenden Aminonaphtolsulfosäure erhält, die Kondensation mit Benzaldehyd oder dessen Substitutionsprodd. in dem oben beschriebenen Sinne sich schon mit Leichtigkeit in wss. Lsg. vollzieht. Man gelangt so zu SS. der Formel II. Wertvolle Sub-



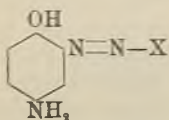
stitutionsprodd. entstehen namentlich bei Verwendung der 1,2-Naphtylendiamin-5-naphtol-7-sulfosäure. Wird an Stelle von Benzaldehyd m-Amino- (bzw. Nitro-) benzaldehyd verwendet, so erhält man, da auf diese Weise primäre Aminogruppen in die seitlichen Benzolkerne eingeführt werden können, SS., welche die Eigenschaft zeigen, sich mit Diazokörpern in alkal. Lsg. zu Azoderivaten zu vereinigen.

Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von 5-Oxynaphtobenzaldehydin-7-sulfosäure aus 1,2-Diamino-5-naphtol-7-sulfosäure durch Kochen der wss. Suspension mit Benzaldehyd; die S. ist ein rein gelbes Pulver, ll. in

Alkalien. Das Natriumsalz kristallisiert in Blättchen; seine Lsgg. geben mit Chlorkalk eine charakteristische braungelbe Färbung. Ersetzt man den Benzaldehyd durch *m*-Aminobenzaldehyd, so erhält man in gleicher Weise die *5*-Oxynaphthodiaminobenzaldehydin-7-sulfosäure, die auch entsteht, wenn man mit *m*-Nitrobenzaldehyd kondensiert und das Reaktionsprod. mit Eisen und Essigsäure reduziert. Sie ist in W. unl., ihr Natriumsalz zll. in W. Durch salpetrige S. wird sie in eine Tetrazoverb. übergeführt, die gelb gefärbt ist und mit Sodalg. eine rote Färbung gibt.

Kl. 22a. Nr. 172643 vom 24/3. 1903. [4/7. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung beizenfärbender o-Oxyazofarbstoffe*. Beizenfärbende o-Oxyazofarbstoffe neben-



stehender neuer Konstitution, welche also im Mol. des Diazophenols noch eine Aminogruppe besitzen, wodurch ihre Echtheit günstig beeinflusst wird — nachchromiert, zeigen sie große Walkechtheit und namentlich hervorragende Pottingechtheit —, werden erhalten, wenn man entweder die aus der Diazoverb. des *p*-Nitro-*o*-aminophenols oder dessen Sulfosäuren und Phenolen, Aminophenolen und deren Sulfosäuren darstellbaren Farbstoffe einer gemäßigten Reduktion unterwirft (die Vollendung der Reduktion der Nitrogruppe wird daran erkannt, dass eine angesäuerte Probe der Reaktionsflüssigkeit sich in Soda nicht mehr mit rotvioletter, sondern mit indigoblauer Farbe l.) oder die Diazoverb. des *p*-Acetamino-*o*-aminophenols oder dessen Sulfosäuren mit Phenolen, Aminophenolen oder deren Sulfosäuren kombiniert und in den entstandenen Azofarbstoffen die Acetylgruppe abspaltet.

Kl. 22a. Nr. 172731 vom 10/4. 1903. [9/7. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 172643 vom 24/3. 1903; vgl. vorstehend.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung beizenfärbender o-Oxyazofarbstoffe*. Anstatt der Sulfosäuren des *p*-Nitro-*o*-aminophenols, bezw. *p*-Acetamino-*o*-aminophenols können nun auch die Carbonsäuren, bezw. die Halogen- oder Alkylsubstitutionsprodd. der beiden genannten Körper angewendet werden. Als solche kommen in Frage die *o*-Amino-*p*-nitrosalicylsäure, das Acetyl-*p*-amino-*o*-chlor-*o*-aminophenol, das *m*-Methyl-*p*-acetyl-amino-*o*-aminophenol.

Kl. 22a. Nr. 172732 vom 26/5. 1903. [7/7. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 172643 vom 24/3. 1903; vergl. früheres Zus.-Pat. 172731; vergl. vorstehend.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung beizenfärbender o-Oxyazofarbstoffe*. In den typischen Farbstoffen des Hauptu. ersten Zus.-Pat. kann nun auch noch die im Mol. des Diazophenols in *p*-Stellung enthaltene Aminogruppe sekundär substituiert sein, wobei als Substituent in den Kern noch die Sulfogruppe eintreten kann. Zu solchen Farbstoffen gelangt man, wenn man die im Haupt- und Zus.-Pat. genannten Diazoverbb. des *p*-Acetamino-*o*-aminophenols, bezw. dessen Sulfosäuren oder sonstiger Substitutionsprodd. durch die Diazoverbb. des *p*-Alkylacetamino-*o*-aminophenols oder dessen Sulfosäuren ersetzt.

Kl. 22a. Nr. 172983 vom 1/4. 1905. [5/7. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 171904 vom 17/1. 1905; vgl. S. 643.)

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Wollens in saurem Bade blau färbenden Monoazofarbstoffs*. Ersetzt

man bei dem Farbstoff des Hauptpatents die o-o-Nitroaminophenol-4-sulfosäure durch die Nitroamino-p-oxybenzoesäure ($\text{NO}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{COOH} = 6:1:2:4$), so erhält man gleichfalls einen blauen Farbstoff mit den dort beschriebenen guten Eigenschaften, der aber Wolle in etwas röterer Nuance anfärbt, als der Farbstoff des Hauptpat. und daher für Mischungen vorzüglich geeignet ist.

Kl. 22a. Nr. 173248 vom 13/2. 1904. [23/7. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 157495 vom 13/2. 1904; vgl. C. 1905. I. 481.)

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen*. Die der Hydroxylgruppe im Naphtalinkern des Farbstoffmoleküls des Hauptpat. zugeschriebene Wirkung bleibt nun auch erhalten, wenn man an Stelle von m-Oxydiphenylamin m-Aminophenol anwendet und in saurer Lsg. kombiniert; denn die so erhaltenen Farbstoffe liefern beim Nachchromieren ebenfalls vollständig pottingechte braune Färbungen, zeichnen sich aber vor denjenigen des Hauptpatents durch einen noch schöneren gelben Überschein aus. An Stelle von m-Aminophenol können auch diejenigen seiner Homologen verwendet werden, bei denen die p-Stellung zur Aminogruppe unbesetzt ist.

Kl. 22a. Nr. 173249 vom 22/11. 1905. [26/7. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 172457 vom 19/11. 1905; vgl. S. 644.)

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines nachchromierbaren Monoazofarbstoffs*. Wie das p-Chlor-o-aminophenol gemäß dem Hauptpat., kuppelt nun auch das o-Diazophenol selbst glatt in essigsaurer Lsg. mit 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure; dabei ist die Ausbeute noch etwas besser, als bei stark ätzalkal. Kombination (vgl. Pat. 167333; C. 1906. I. 1123).

Kl. 22a. Nr. 174106 vom 21/6. 1905. [1/8. 1906].

Wülfing, Dahl & Co., Akt.-Ges., Barmen, *Verfahren zur Darstellung von m-Amino-p-oxyazofarbstoffen*. Diese neuen m-Amino-p-oxyazofarbstoffe vom Typus $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{OH})(1) \cdot (\text{NH}_2)(2) (\text{N}=\text{NR})(4)$, worin R den Rest eines aromatischen KW-stoffes oder eines Substitutionsprod. desselben bezeichnet, die also die NH_2 - und die OH-Gruppe in ein und demselben Benzolkern enthalten, können in den üblichen zwei Weisen, d. h. entweder indem man in den durch Kuppelung von Diazoverbb. mit o-Nitrophenol erhältlichen Azofarbstoffen die Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert, oder indem man die aus einer Diazoverb. u. o-Acetylaminophenol dargestellten Azofarbstoffe entacetyliert, erhalten werden. Die so hergestellten m-Amino-p-oxyazofarbstoffe können nicht nur als solche in der Färberei u. Druckerei Verwendung finden, sondern sie können auch infolge der Ggw. einer diazotierbaren Aminogruppe als Ausgangsprod. für die Herst. wertvoller Disazofarbstoffe durch Kuppelung mit Aminen, Phenolen und dgl. dienen.

Kl. 22b. Nr. 174131 vom 21/5. 1905. [7/8. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung alkylierter Aryl-p-diaminoanthrachinonsulfosäuren*. Nach Pat. 159 129 (vgl. C. 1905. II. 92) werden blaue bis grüne Farbstoffe erhalten, wenn man in p-Stellung halogensubstituierte sekundäre α -Alkyldiaminoanthrachinone mit primären aromatischen Aminen kondensiert u. die so erhältlichen Kondensationsprod. sulfoniert. Die Farbstoffe sind demnach als Derivate von p-Arylido- α -alkylidoanthrachinonen zu betrachten. Ähnliche Farbstoffe werden nun in einer Operation erhalten, wenn man die in Pat. 125 578 (vgl. C. 1901. II. 1188) beschriebenen p-Arylido- α -aminoanthrachinone so lange mit Dialkylsulfaten erhitzt, bis keine Zu-

nahme an wasserlöslichen Prodd. mehr stattfindet, u. wobei gleichzeitig Alkylierung und Sulfonierung erfolgt ist. So wird das *p-Tolyl-1,4-diaminoanthrachinon* durch Erhitzen mit *Dimethylsulfat* in einen Wolle in saurem Bade grünlichblau anfärbenden Farbstoff, das *1,5-Diamino-4,8-di-p-toluidioanthrachinon* in gleicher Weise in einen Wolle in saurem Bade grün anfärbenden Farbstoff, offenbar eine *Sulfosäure des 1,5-Dimethylamin-4,5-di-p-toluidioanthrachinons* übergeführt.

Kl. 22r. Nr. 172939 vom 13/12. 1904. [4/7. 1906].

Clinton Paul Townsend, Washington, *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleiweiß*. Bei diesem elektrolytischen Verf. zur Darst. von *Bleiweiß* sind Anoden- und Kathodenraum durch ein *Diaphragma* getrennt, und die Erzeugung des *Bleiweißes* geschieht ausschließlich in dem die Bleianode enthaltenden Anodenraum. Der Elektrolyt des Anodenraums (Anolyt) besteht aus einer kohlenstoffhaltigen, Blei angreifenden Salzlösung, vorteilhaft aus einer wss. Lsg. von *Natriumacetat* u. *Natriumcarbonat*, während der Elektrolyt des Kathodenraums (Katholyt) aus W. oder Alkalilauge u. dgl. bestehen kann. Eine Pumpe fördert dauernd den Anolyten, der das *Bleiweiß* in Suspension enthält, durch eine Kläranlage, in der er das *Bleiweiß* absetzt und dann durch eine Sättigungsverrichtung, in der er von neuem mit *Kohlensäure* gesättigt wird und von dort zurück in den Anodenraum.

Kl. 22r. Nr. 173105 vom 3/11. 1904. [16/7. 1906].

Gebr. Heyl & Co., G. m. b. H. u. **Adolf Wultze**, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von Bleiweiß*. Bei diesem kontinuierlichen Verf. zur Darst. von *Bleiweiß* durch Fällung von *Bleisalzlösungen* mit *Kohlensäure* wird die *Kohlensäure* nicht auf die Gesamtmenge der zu verarbeitenden Fl. auf einmal zur Einw. gebracht, sondern Fl. u. Gas werden unter entsprechendem Druck in das gleiche Rohr geleitet, welches sie in Mischung durchströmen, so daß am Ende des Rohres die Fällung beendet ist, u. die Fl. mit dem *Bleiweiß* beladen austritt. Die Ausführung des Verf. geschieht z. B. wie folgt: In ein mit dem Vorrats- oder Produktionsbehälter der *Bleisalzlösung* in Verbindung stehendes, im Innern mit Flüssigkeitswiderständen wie Sieben, Stegen u. dgl. ausgestattetes Rohr ist ein Injektor eingebaut, welcher an eine unter Druck stehende *Kohlensäurequelle* angeschlossen ist. Wird nun mittels der Düse *Kohlensäure* in das Rohr eingeleitet, so findet in dem Rohr eine Mischung der *Bleisalzlösung* und der *Kohlensäure* und eine gleichzeitige Fällung des *Bleiweißes* statt, während gleichzeitig durch die *Kohlensäure* eine Strömung des Flüssigkeitsinhaltes im Rohr bewirkt, bezw. eine bestehende befördert wird. Am anderen Ende des Rohres tritt dabei ein Gemisch von essigsaurer Fl., *Bleiweiß* und überschüssiger *Kohlensäure* aus, welches direkt zu den Filterpressen geleitet werden kann. Schaltet man indessen zunächst ein geschlossenes Gefäß ein, so kann man auch von hier zunächst den Überschuss der *Kohlensäure* zum Zwecke der Wiedergewinnung abführen, während man die *Bleiweißpaste* zu den Filtern fährt.

Kl. 22r. Nr. 174024 vom 12/6. 1904. [1/8. 1906].

Gebr. Heyl & Co., G. m. b. H. u. **Adolf Wultze**, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung einer im wesentlichen aus Bleicarbonat bestehenden weißen Farbe*. Eine gut deckende u. sich gegen die schwärzenden Eigenschaften der Atmosphäre widerstandsfähiger als die bisher bekannten *Bleiweißsorten* erweisende, im wesentlichen aus *neutralem kohlen-saurem Blei* bestehende weiße Farbe wird nun erhalten, wenn man in eine wss. Lsg. von *neutralem Bleiacetat (Bleizucker) Kohlensäure* unter Druck einleitet.

Kl. 23b. Nr. 173616 vom 26/7. 1904. [31/7. 1906].

Bernard Diamand, Idaweiche, O.-S., *Verfahren zur Abscheidung der in Mineralölen und Mineralölrückständen enthaltenen asphalt- und harzartigen Stoffe*. Benzin sowohl als auch *Fuselöl* (Amylalkohol) sind jedes für sich bereits zur Abscheidung des *Asphaltes* aus *Mineralölen*, z. B. dem stark damit behafteten *Wietzer Rohöl*, um dasselbe als *Schmieröl* verwendbar zu machen, benutzt worden, doch machen die großen Mengen, die von dem ersteren Stoff erforderlich sind, um eine völlige Abscheidung zu erzielen, und der hohe Preis des letzteren die Benutzung dieser beiden Mittel im Großen unrentabel. Dagegen läßt sich die Abscheidung des *Asphalts* nunmehr mit einer weit geringeren Menge *Bzn.* erreichen, wenn man demselben *Fuselöl* zusetzt.

Kl. 23a. Nr. 172690 vom 19/12. 1903. [7/7. 1906].

A. Knorre, Utrecht, *Verfahren zur Umwandlung von Ölsäure und ölsäurehaltigen Fettsäuren in feste Fettsäuren*. Das Verf. bezweckt, *Ölsäure* u. *ölsäurehaltige* oder *f. Fettsäuren* animalischen oder vegetabilischen Ursprungs unter Verwendung der beispielsweise bei der Spaltung der *Triglyceride* gewonnenen *Öl-*, bezw. *Fettsäuren* in feste *Fettsäuren* überzuführen, und zwar durch Behandlung mit *f.* oder *gasförmigem Formaldehyd*, worauf der entstandenen Emulsion *Zinkstaub* oder ein anderes fein verteiltes Metall, z. B. *Eisen, Aluminium, Blei, Kupfer, Platin, Nickel, Silber, Zinn, Wismut* und vorteilhaft etwas *Oxyd* oder *Salze* der angewendeten Metalle zugesetzt werden. Die zunächst *dünflüssige M.* wird *dickflüssig* u. später *fest*, worauf sie mit *h. W.* kräftig durchgerührt wird. Hierbei sinkt das Metall zu Boden, während auf dem *W.* eine geschmolzene *Fettschicht* schwimmt, welche durch Waschen mit *h. W.* von Metallteilen befreit wird und nach dem Erkalten erstarrt.

Kl. 24e. Nr. 173116 vom 22/4. 1904. [4/7. 1906].

Paul Schmidt & Desgraz, technisches Bureau, G. m. b. H., Hannover, *Verfahren zur Erzeugung von kohlesäurearmem, teerfreiem Gas*. Zur Erzeugung eines *kohlesäurearmen* und daher einen großen *Brennwert* besitzenden Gases wird in einem *Gaserzeuger* oberhalb des *Brennstoffs* fertiges *Generator-* oder ein anderes *brennbares Gas* mittels eines *Überschusses* an vorgewärmter *Luft* verbrannt, und die so erhaltenen *Verbrennungsprodd.* werden von oben nach unten durch den *Gaserzeuger* geleitet, wodurch die denselben innewohnende *Wärme* zur *Dest.* der oberen *Kohlenschichten* nutzbar gemacht wird, sämtliche *Teere* zers. werden, u. sämtliche *Kohlensäure* reduziert wird.

Kl. 26a. Nr. 172780 vom 14/8. 1904. [11/7. 1906].

Fürstliche Bergwerksdirektion, Schloß Waldenburg i. Schl., *Verfahren zur Gewinnung von Leuchtgas und dichtem Koks aus Staubkohle*. Die trockene, möglichst *aschefrei* gemachte *Fein-* u. *Staubkohle* wird unter *Beigabe* eines geeigneten *Bindemittels*, z. B. *Pech*, unter *hohem Druck* zu *Briketts* von *dichtem Gefüge* gepreßt und *vergast*. Da nur *trockene Kohle* zur *Herst.* der *Briketts* verwendet wird, wird die *Entw.* von *Wasserdampf* vermieden, infolgedessen der *Koks* in der *Form* der *Briketts* erhalten wird, u. die erhaltenen *Koksbriketts* an *Festigkeit* nicht verlieren.

Kl. 26a. Nr. 172781 vom 2/10. 1904. [11/7. 1906.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 172780 vom 14/8. 1904; vgl. vorstehend.)

Fürstliche Bergwerksdirektion, Schloß Waldenburg i. Schl., *Verfahren zur Gewinnung von Leuchtgas und dichtem Koks aus Staubkohle*. Um gleichzeitig den *Schwefelwasserstoff* aus dem *Leuchtgas* zu entfernen, werden nunmehr die zu *vergasenden Briketts* aus *Staubkohle* mit *Kalkzusatz* hergestellt.

Kl. 29b. Nr. 173628 vom 14/6. 1902. [30/7. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 154507 vom 20/1. 1901; vgl. C. 1904. II. 1179
und früheres Zus.-Pat. 157157; C. 1905. I. 576.)

Edmund Thiele, Brüssel, *Verfahren zur Erzeugung künstlicher Fäden aus Zelluloselösungen*. Das Verf. des Haupt- und des Zus.-Pat. wird nun dahin verbessert, daß als langsam wirkendes Fällbad eine alkal. Fl., insbesondere schwache wss. Alkalilsg. benutzt wird.

Kl. 30h. Nr. 173789 vom 13/4. 1905. [24/7. 1906].

Emil Lonner, Berlin, *Verfahren, Salicylsäure und deren Verbindungen vollkommen fettlöslich zu machen*. Salicylsäure und deren Verb. werden völlig fettlöslich, wenn man sie in Form wss.-alkoh. Lsgg. mit *Petron*, einem Gemenge von *Stearinsäureanilid* und amerikanischer *Vaseline*, welches mit einem Zusatz von *Lanolinum anhydricum* versehen ist, mischt. Es wird auf diese Weise möglich, Salben von hohem Gehalt andauernd in Lsg. verbleibender Salicylsäure herzustellen.

Kl. 39b. Nr. 173020 vom 16/12. 1904. [7/7. 1906].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung zelluloidartiger Massen*. Als *Kampferersatz* wird nun *Benzylidendiacetat* (F. 58°) oder dessen *Monochlorsubstitutionsprodukte*, z. B. das *m*- und das *p*-*Monochlorbenzylidendiacetat* (F. 65, bezw. 82°), verwendet.

Kl. 39b. Nr. 173796 vom 22/9. 1905. [31/7. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 128120 vom 21/3. 1901; vgl. C. 1902. I. 387.)

Zühl & Eisemann, Schenkendorf b. Königs-Wusterhausen, *Verfahren zur Herstellung zelluloidartiger Massen*. Die nach dem Hauptpat. als *Kampferersatz* verwendeten *Phosphorsäureester* sollen nunmehr ersetzt werden durch die Einwirkungsprodd. des *Phosphoroxychlorids*, bezw. *Phosphortrichlorids* oder *Phosphor-thiochlorids* auf *Dichlorhydrin* oder durch Gemische dieser Einwirkungsprodukte. Diese Körper sind ölige Massen, in W. unl., in A. sl.

Kl. 39b. Nr. 173990 vom 23/4. 1905. [28/7. 1906].

William Henry Story, London, *Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmittels für Ebonit, Horn, Zelluloid u. dgl. durch Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd*. Man hat bereits zu dem genannten Zweck *Kondensationsprodd.* aus Phenolen und Formaldehyd hergestellt; das neue Verf. besteht nun darin, daß man die Mischung von *Phenol* und *Formaldehyd* etwa im Verhältnis von fünf zu drei Gewichtsteilen, ohne Beigabe von SS. oder Lösungsmitteln wie bisher, so lange erhitzt, bis eine zähe, bei 80° völlig trockene, harte M. entsteht. Vorteilhaft wird die Erhitzung der M. unter Licht- und Luftabschlus etwa unter einer Ölschicht, um ein Prod. von heller Farbe zu erhalten, oder unter Beigabe von *Metallsalzen* oder Ölen, wie *Ricinusöl*, *Mandelöl*, *Olivenöl* u. dgl., oder *Farbstoffen* und *Pigmenten*, um ein undurchsichtiges oder gefärbtes Prod. zu erhalten, vorgenommen.

Kl. 40a. Nr. 173209 vom 28/6. 1904. [14/7. 1906].

Alfred Valentine Cunnington, Wunnington (Engl.), *Verfahren zur Gewinnung von Zink aus zinksilikathaltigen Zinkerzen durch Auslaugung mit Zinksalzlösungen*. Zur Auslaugung dienen konz. neutrale Lsgg. von Zinksalzen, denen nachdem nur immer soviel der entsprechenden S. zugesetzt wird, um das gebildete basische Zinksalz in neutrales umzuwandeln. Durch die neutralen konz. Zinksalzlösungen werden auch die *Zinksilikate* unter Abscheidung einer filtrierfähigen *Kieselsäure* zersetzt, was bisher nicht erreicht werden konnte.

Kl. 40c. Nr. 172529 vom 24/9. 1905. [7/7. 1906].

Wilhelm Borches, Aachen, und **Lorenz Stockem**, Nürnberg, *Verfahren der elektrolytischen Gewinnung von Cermetall und der übrigen sogenannten Cermetalle (Lanthan, Neodym, Praseodym etc.) durch Elektrolyse der Chloride dieser Metalle.* Es hat sich ergeben, daß ein Zusatz von Calciumchlorid zu Cerchlorid dessen Leitfähigkeit in geschmolzenem Zustand wesentlich verbessert; demzufolge schlägt man nun vor der Entwässerung der Chloridlösungen, bezw. der kristallisierten Chloride dieser Gruppe (Cergruppe) Calciumchlorid annähernd in dem durch die Formel $\text{CeCl}_2 + \text{CaCl}_2$ gegebenen Verhältnis zu, entwässert dann das Salzgemisch, bezw. das entstandene Doppelsalz, schmilzt und elektrolysiert die Schmelze in bekannter Weise.

Kl. 89c. Nr. 169726 vom 29/11. 1903. [30/4. 1906].

Tadeuß von Lewicki, Warschau, *Verfahren zur Zurückhaltung der Eiweißkörper und anderer Nichtzuckerstoffe der Zuckerrüben in den Schnitzeln innerhalb der Diffusionsbatterie.* Man hat bisher versucht, Eiweißstoffe und andere Nichtzuckerstoffe der Zuckerrüben in den Schnitzeln selbst dadurch zurückzuhalten, daß man den Saft in den mit frischen Schnitzeln gefüllten Diffuseur mit möglichst hoher Temperatur eintreten liefs, um die genannten Stoffe innerhalb der Schnitzel zum Gerinnen zu bringen u. dadurch unauslaugbar zu machen. Die hierbei angewendete hohe Temperatur übt aber einen schlechten Einfluß auf die Reinheit der Säfte aus. Um dies zu vermeiden, wird der Saft des frisch eingemaischten Diffuseurs nicht direkt ins Mefsgefäß, sondern erst in einer zum Einmischen des nächsten Diffuseurs erforderlichen Menge in ein besonderes Rührgefäß gedrückt, worauf der restierende Saft wie gewöhnlich nach dem Mefsgefäß gedrückt wird. In dem Rührgefäß wird die nach dort abgezogene Saftmenge zwecks Gerinnung der Eiweißstoffe etc. mit so viel Kalkmilch versetzt und durchgerührt, daß die Alkalität, je nach der Qualität des Saftes, 0,05—0,20 CaO beträgt, u. sodann in den frisch mit Schnitzeln gefüllten Diffuseur von unten eintreten gelassen, um in dieser Weise den neuen Diffuseur einzumaischen. Bei der bisherigen Arbeitsweise mit kalkhaltigem Diffusionswasser oder unter Einbringung von Kalk in die Batterie selbst erhielt man stets kalkhaltige, zum Verfüttern daher ungeeignete Schnitzel, während bei dem neuen Verf. der Kalk aus den Schnitzeln durch den nachfolgenden Saft vollkommen wieder ausgelaugt wird, so daß die ausgelaugten Schnitzel in demselben Zustand wie bei der bisher gebräuchlichen gewöhnlichen Arbeitsweise erhalten werden. Die durch den Kalkzusatz niedergeschlagenen Eiweiß- und anderen Nichtzuckerstoffe werden von den Schnitzeln des ersten Diffuseurs zurückgehalten. Der vorderste Diffuseur dient somit gleichsam als Filter, wobei der Saft in ihm von Anfang des Einmischens bis zum Abdücken der erforderlichen Menge Saftes nach dem Mefsgefäß stets in derselben Richtung fließt, d. h. stets von unten nach oben oder umgekehrt. Erst wenn dieses Saftquantum abgezogen ist, wird die Bewegungsrichtung des Saftes im Diffuseur geändert, wozu allerdings eine fernere Rohrleitung bei der Batterie erforderlich wird. Man erhält dafür aber auch ganz klare, durchsichtige und helle Diffusionsäfte von großer Reinheit und behält die Nichtzuckerstoffe, welche einen Nährwert haben, in den trotzdem nicht mit Kalk beladenen Schnitzeln. Natürlich kann unter Umständen vor dem Verrühren mit Kalk erwärmt werden, um bei höherer Temperatur des Saftes mit geringerer Kalkzugabe eine vollkommene Ausfällung der mittels Kalkes fällbaren Nichtzuckerstoffe zu erzielen.

Kl. 89c. Nr. 170307 vom 5/11. 1903. [15/5. 1906].

Hermann Steckhan, Breslau, *Verfahren zur stetigen Diffusion von Rübenschnitzeln oder Bagasse.* Durch das neue Verf. sollen zwei Hauptübelstände des

bisher gebräuchlichen Diffusionsverf., nämlich das diskontinuierliche Arbeiten und die Gewinnung von Säften von verhältnismäßig nur niedriger Temperatur vermieden werden. Dies geschieht nun in der Weise, daß der aus einem bestimmten Diffuseur (z. B. 8) fortgedrückte Saft in zwei Teile geteilt wird, von denen der eine nach den Messgefäßen oder der Saturation abgezogen, während der andere gleichzeitig zum Einmischen des frisch mit Schnitzeln gefüllten Diffuseurs (z. B. 9) benutzt wird.

Kl. 89c. Nr. 171035 vom 12/5. 1904. [22/5. 1906].

Isabella Schetke-Raffay, geb. Hoflechner, Wien, Verfahren zur Reinigung von Zuckerlösungen durch systematische Ausfällung der Nichtzuckerstoffe mit Hilfe bekannter Reinigungsmittel. Nach Angabe der Patentschrift sind es die bei der üblichen Kalkreinigung der Zuckersäfte in diesen aus den darin enthaltenen phosphor- und organischsauren Alkalisalzen entstehenden Alkalihydroxyde, welche die Färbung der Zuckerlösungen u. manch andere Übelstände verursachen. Zweck des neuen Verf. ist daher zunächst die Verhinderung der Alkalihydroxydbildung. Dies geschieht durch die an sich bekannte Umwandlung sämtlicher Alkalisalze (wie Phosphate, Nitrate, Nitrite, Oxalate, Citrate, Malate usw.) in schwefelsaure Alkalien mit Hilfe eines der Zuckerlsg. vor dem Kalken zugesetzten *Sulfats* (z. B. *Aluminiumsulfats*), da sich die schwefelsauren Alkalien durch das Kalken in der verdickten Zuckerflüssigkeit nicht mehr in Alkalihydroxyde überführen lassen und als neutrale Salze keine Wrkg. wie diese auf die organischen Nichtzuckerstoffe ausüben. Dadurch wird deren Verb. mit Kalk bewirkt, worauf sie durch die Saturation mit Kohlensäure vollständig niedergeschlagen und durch Filtration aus dem Saft entfernt werden können, so daß der Saft nach dem neuen Verf. stets farblos gewonnen wird. Hierauf wird während des Eindampfens der so behandelten Zuckersäfte durch Zusatz von basischem *Aluminiumsulfat* die Überführung der Alkalisulfate in wl. Doppelsalze herbeigeführt u. der Saft abermals filtriert. Hierauf wird der Zuckerlsg. irgend ein natürlich vorkommendes *Silikat* oder ein gemischtes *Aluminiumsilikat* unter Beigabe von Strontian oder Baryt zugesetzt, wodurch die etwa noch vorhandenen Alkalisulfate in Alkalihydroxyde übergehen, welche sich im Entstehungszustande mit den Silikaten sofort zu unl. Körpern verbinden und darauf durch Filtration abgeschieden werden. Dann wird die Zuckerlsg. mit *Ammoniak* oder einer geeigneten *Aminbase* versetzt, um alle in ihr befindlichen Chloride (Calciumchlorid) in Salmiak oder salzsaure Amine überzuführen, und darauf mit schwefliger Säure so lange saturiert, bis in einer abfiltrierten Probe durch Ammoniumoxalat keine Färbung mehr entsteht. Die Inversion wird hierbei durch die Ggw. von geringen Mengen Ammoniak oder Aminbasen vermieden. Der abfiltrierte Saft wird nunmehr auf möglichst grobes Korn verkocht und sofort in h. Zustande ausgeschleudert.

Kl. 89a. Nr. 170152 vom 11/1. 1905. [30/4. 1906].

Theodor Drost, Charlottenburg, Maische zur Förderung der Kristallisation von Zuckermassen und zum innigen Mischen anderer breiiger Massen mit Verdünnungsmitteln. Das charakteristische Merkmal dieser Maische bilden Rührarme, welche außer der drehenden Bewegung um die Achse der Rührwerkswelle gleichzeitig eine zwangsweise schwingende Bewegung erhalten, was durch die Anordnung eines eigenartigen Umlaufgetriebes mit Kurbelwellen, welche zur Bewegung von gelenkig mit den Rührarmen, bezw. Rührflügeln verbundenen Schubstangen dienen, erreicht wird.