

Apparate.

C. Gerhardt, *Gießflasche mit Ablaufvorrichtung*. Die Flasche, Fig. 19, gestattet, ohne den Stöpsel zu lüften, durch Drehung ein Entleeren im geschlossenen ruhigen Strahle; sie ist daher vor allem verwendbar bei stark riechenden, gesundheitsschädlichen Fl.; die Unannehmlichkeiten der Beschmutzung durch herablaufende Tropfen u. Fortlegen des Stöpsels, des Staubansetzens zwischen Flasche u. Stöpsel fallen weg. Die Flasche ist auch als Tropfflasche benutzbar, ist patentamtlich geschützt und zu beziehen von C. GERHARDT, Bonn a. Rh. (Chem.-Ztg. 29. 786. 26/7.)
BLOCH.

A. von Bartal, *Ein neuer Fraktionierhahn*. Der Hahn, Fig. 20, ist gut verwendbar bei der fraktionierten Dest. kleiner Flüssigkeitsmengen, sowie bei Gasen, um bei kurzer Unterbrechung der Einleitung ein vollständiges Einstellen der Entw. unnötig zu machen. — Der Hahn hat an seiner Peripherie eine horizontal laufende Vertiefung, welche an einer Stelle eine senkrecht nach unten laufende, kurze Ausbuchtung hat. Bei gewisser Drehung des Hahns gestattet dieser, ein Gas oder eine Fl. durch ein bestimmtes Ablaufrohr zu leiten. — Zu beziehen von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin. (Chem.-Ztg. 29. 786—87. 26/7. Budapest.)
BLOCH.



Fig. 19.

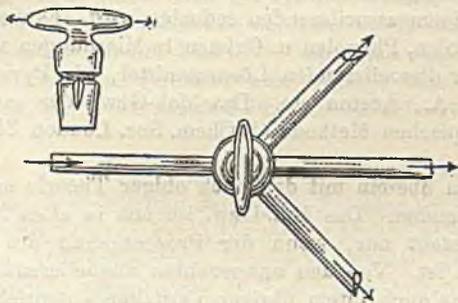


Fig. 20.

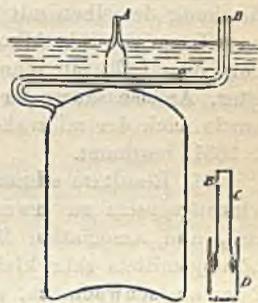


Fig. 21.

R. V. Stanford, *Pyknometer*. Die Konstruktion des neuen Pyknometers geht aus Figur 21 hervor. Durch Saugen bei A wird das Gefäß gefüllt, und mit Hilfe des Ansatzes C, der mit einem Gummischlauch auf B befestigt wird, wird die Fl. auf die Marke a eingestellt. (Philos. Mag. [6] 10. 269—70. Aug. Birmingham. Univ.)
SACKUR.

Thomas Martin Lowry, *Gasregulatoren für Thermostaten*. (J. Chem. Soc. London 87. 1030—34. Juli. London. Westminster Training College. — C. 1905. II. 285.)
POSNER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Gabriel Bertrand und Jean Lecarme, *Zustand der Materie in der Nähe des kritischen Punktes*. Die Vff. suchten die Frage über den Zustand der Materie in der Nähe des kritischen Punktes, die bisher noch nicht endgültige Antwort gefunden hat, durch neue Verss. zur Beantwortung zu bringen. Sie verwandten Lsgg. von $K_2Cr_2O_7$ in W. oder Alizarin in A. in ähnlicher Weise, wie CALLETET, COLARDEAU, VILLARD Jod in CO_2 benutzt hatten. Röhren, die weniger als zu einem Drittel mit solchen Lsgg. gefüllt waren, wurden erhitzt. Dabei verdampfte das Lösungsmittel völlig, das gel. blieb als nicht flüchtig am Boden. Nunmehr wurden die Röhren zu einem Drittel gefüllt und beim kritischen Punkt beobachtet. Die Oberfläche der Fl. änderte sich wenig, bei einer gewissen Temperatur verflachte sich der Meniskus und verschwand dann. Die ganze Röhre schien von einer aufgewirbelten Fl. erfüllt. Die färbende Substanz verbreitete sich durch die ganze Röhre, so daß diese gleichmäßig gefärbt erschien. Beim Erkalten trat erst ein Nebel und dann ein Regen der färbenden Substanz auf, und schliesslich erhielten die Vff. die gefärbte Lsg. und den darüberliegenden farblosen Gasraum. Sie schlossen, daß in der Nähe des kritischen Punktes die Materie sowohl im gasförmigen, als auch fl. Zustand existiere, die beide ineinander gel. sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 320—23. 31/7.) MEUSSER.

George Barger, *Association in gemischten Lösungsmitteln*. Die Association, die viele hydroxylhaltige Substanzen in einigen Lösungsmitteln (Bzl., Chlf.) zeigen, ist in anderen (A., Eg.) nicht bemerkbar, wahrscheinlich weil letztere lockere Molekularverbb. mit der gelösten Substanz nach dem Massenwirkungsgesetz bilden (ABEGG, Z. f. anorg. Ch. 39. 330; C. 1904. II. 2). In verd. Lsgg. ist die Konzentration des Lösungsmittels im Verhältnis zur gelösten Substanz groß, u. wenn das Lösungsmittel dissociierend wirkt, so herrscht sein Einfluss vor. Vorliegende Arbeit untersucht Fälle, in denen die Konzentration des dissociierenden Lösungsmittels durch Mischung desselben mit einem associierenden reduziert wird. Es werden untersucht verd. Lsgg. von SS., Alkoholen, Phenolen u. Oximen in Mischungen von Toluol, Bzl., Chlf. oder CCl_4 mit einem dissociierenden Lösungsmittel, wie Pyridin, Eg., Essigester, Ameisensäureester, A., Aceton etc. Das Mol.-Gew. der gelösten Substanz wurde nach der mikroskopischen Methode (J. Chem. Soc. London 86. 286; C. 1904. I. 1051) bestimmt.

Die Resultate stimmen überein mit den nach obiger Theorie aus dem Massenwirkungsgesetz zu erwartenden. Das Mol.-Gew. ist fast in allen Mischungen normal, und Association besteht nur, wenn der Prozentgehalt des dissociierenden Lösungsmittels sehr klein ist. Von den untersuchten dissociierenden Fl. sind die Ester am schwächsten, was auch ihrem übrigen Verhalten entspricht. (Proceedings Chem. Soc. 21. 204—5. 30/6.; J. Chem. Soc. London 87. 1042—51. Juli. Herne Hill. The Wellcome Physiological Lab.) POSNER.

J. C. Maxwell Garnett, *Farben in Metallgläsern, in Metallfilmen und Metalllösungen*. Die Farben in Gläsern, dünnen Blättchen und Lsgg. sind bedingt durch die Struktur der Moleküle und die Anordnung der Moleküle nach einem bestimmten Gesetze. Dadurch werden die Schwingungen in bestimmter Weise beeinflusst und damit zugleich die optischen Eigenschaften. Letztere (Brechungsindex und Absorptionskoeffizient) wurden an einem Medium aus Metall in kleinen Teilchen und in Molekulargröße in einem isotropen, nicht zerstreuenden, durchsichtigen Medium bestimmt. Es wurde gefunden, daß Metallteilchen, hauptsächlich von Lichtwellen-

länge, Farben hervorbringen, die mit dem Brechungsindex des Lösungsmittels variieren, und daß diffundierte Moleküle eines Metalls bei durchfallendem Licht eine vom Brechungsindex unabhängige Farbe geben. Die Farbe des Goldrubinglases ist durch die Ggw. von kleinen Goldteilchen veranlaßt. Die ungewöhnliche blaue und purpurne Farbe, die manchmal im Goldglas erhalten wird, kommt durch Kristalliten aus mehreren Goldteilchen zu Stande. Das wss. kolloidale Gold besteht aus kleinen suspendierten, schwebenden Teilchen. Durch Silber gefärbtes Glas enthält letzteres in kleinen Teilchen; letztere sind auch in kolloidalen Lsgg. vorwiegend vorhanden. Im Kupferrubinglase sind Kupferteilchen und vielleicht auch Kupfermoleküle anwesend. Metallschichten nach FARADAY und BELBY sind im amorphen oder körnigen Zustande. Erhitzen vermindert die D. des Blättchens, während Druck sie wieder vergrößert. Die Abnahme der D. ist wahrscheinlich durch Übergang des Metalls aus dem amorphen in den körnigen Zustand hervorgebracht und durch das Anwachsen größerer Körner auf Kosten kleinerer. Umgekehrt wird die Vergrößerung der D. bewirkt werden. CAREY LEAS sogenannte allotrope Ag-Lsg. besteht aus kleinen, in wss. Lsgg. suspendierten Ag-Teilchen. Verschiedene Metallformen, die man als allotrope bisher angesehen hat, weil sie verschiedene optische Eigenschaften besitzen, sind nur als zufällig feiner geteilt anzusehen. (Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 370—73. 4/8. [8/6.]) MEUSSER.

William Crookes, *Phosphoreszenzspektrum von Sδ und Europium*. Vf. stellt diejenigen Literaturstellen zusammen, in denen er aus dem Phosphoreszenzspektrum die Existenz eines neuen Elements, Sδ, geschlossen hatte, und welches nachher von DEMARÇAY als Eu identifiziert worden war. Mit reinem Eu von URBAIN hat er seine früher unterbrochenen Verss. aufgenommen und gefunden, daß letzterem völlig Phosphoreszenzbanden zwischen λ 4800 und λ 2536 fehlen. Das sichtbare Spektrum besteht ausschließlich aus 2 roten Linien — die brechbarere davon ist schwach, die andere schärfer und breiter — und einer schwachen Trübung an der Stelle der Na-Linie. Die starke Phosphoreszenzlinie, welche DEMARÇAY für identisch mit des Vfs. Sδ hält, findet sich bei Eu und stärker bei Gd. Sie fällt nach genauen Messungen indessen nicht mit der vom Vf. früher beobachteten von Sδ mit λ 6094 zusammen, sondern ist $\lambda = 6128$. Indessen zeigte sie sich bei λ 6094, wenn das Eu mit Yt und Sam gemischt war. Ebenso wurde sie durch Zusatz von Ca verschoben. (Proc. Royal Soc. London 76. Serie A. 411—14. 4/8. [16/5.]) MEUSSER.

Thos Steel, *Die Temperatur von Lösungen bei Erhitzung mit offenem Dampf*. Der eigenartigen Erscheinung, daß man Salzlsgg. mit offenem Dampf auf eine höhere Temperatur bringen kann, als sie der Dampf selbst hat, scheint bisher nicht die gebührende Aufmerksamkeit geschenkt worden zu sein. Das Problem ist gestreift von SPENCE, eingehender an Zuckerlsgg. behandelt von CLAASSEN (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1904. 1159; C. 1904. II. 1710). Vf. beschreibt die von ihm bei Anstellung diesbezüglicher Verss. benutzte Anordnung der App. Die erreichte Temperatur hängt von der Konzentration der Lsg. ab, so daß mit Dampf von 100° eine konz. Lsg. von Ammoniumnitrat bis auf 163° erhitzt werden konnte. Die erreichte Temperatur liegt jeweilig einige Zehntelgrade unter der Temperatur, bei welcher die Fl. über freier Flamme siedet. Vf. gibt dieselbe theoretische Erklärung des Phänomens wie CLAASSEN. Die Unkenntnis der besprochenen Erscheinung kann dazu führen, daß Lsgg. von Zucker oder anderer organischer Stoffe unbewußt überhitzt werden, während man doch glaubt, durch Anwendung eines Dampfes von 100° niemals diese Temperatur zu überschreiten. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 606—8. 15/6. [12/4.] Sydney.) Wox.

Anorganische Chemie.

Alfred Edwin Howard Tutton, *Topische Achsen und die topischen Parameter der Alkalisulfate und -selenate*. Vf. benutzt den von MUTHMANN (Zeit. Krist. Min. 22. 497) und ihm (J. Chem. Soc. London 65. 628) eingeführten Begriff der „topischen“ Achsenverhältnisse, um die Verwandtschaft zwischen den Kristallen der isomorphen Alkalisulfate und -selenate darzulegen. Die Arbeit ist nur kristallographischen Inhalts. (J. Chem. Soc. London 87. 1183—89. Juli.) POSNER.

Camille Matignon u. F. Bourion, *Methode zur Gewinnung wasserfreier Metallchloride*. (Chem.-Ztg. 29. 780—82. 26/7. — C. 1904. I. 1056. 1191.) DÜSTERBEHN.

Frederick P. Worley, *Brom in Bromkaliumlösungen*. Vf. bestimmt die Löslichkeit von Brom in wss. Lsgg. von KBr verschiedenster Konzentration bei 18,5 und 26,5°. Die für Konzentrationen unter 0,1 Grammolekel pro Liter erhaltenen Kurven entsprechen einer additionalen Absorption von 2 Atomen Br für jedes Molekül KBr (B. von KBr_3). Die Kurven für höhere Konzentrationen an KBr machen es wahrscheinlich, daß kleine Quantitäten höher bromierter Verbb. entstehen. Aus dem Massenwirkungsgesetz läßt sich für die mit Br gesättigten Lsgg. keine Anschauung über die Konstitution des gebildeten Polybromids ableiten. Für Lsgg. mit verschiedenen, zur Sättigung unzureichenden Brommengen bestätigen die Resultate die B. von KBr_3 neben kleinen Mengen höherer Verbb. Vf. gibt eine einfache Methode an, um die Menge einer flüchtigen Substanz zu bestimmen, die in einem System verschiedener im Gleichgewicht befindlicher Substanzen vorhanden ist. (Proceedings Chem. Soc. 21. 209—10. 30/6.; J. Chem. Soc. London 87. 1107 bis 1123. Juli. Auckland. Univ. Coll.) POSNER.

F. v. Lepel, *Zur Oxydation des Luftstickstoffs mit Hilfe des elektrischen Flammenbogens*. Vf. benutzt zur Oxydation des Luftstickstoffs nebenstehend abgebildeten Hochspannungssofen (Fig. 22), der aus zwei dicht aufeinanderpassenden Teilen besteht, von denen der untere 4—5 l faßt. Die Anoden, bisher oxydierte Cu-Drähte, sind zwei- und mehrarmig u. werden, ebenso wie die aus Braunstein oder besser aus Kohle hergestellten Kathoden, nur in entgegengesetztem Sinne dadurch in Rotation versetzt, daß die durch Porzellanröhren dicht u. isoliert eingeführten stromzuführenden Wellen mit den Triebrädchen r u. r_1 auf die mit den Elektroden fest verbundenen Rädchen R u. R_1 wirken. Links in der Figur ist eine von den 4—6 spitz ausgezogenen Röhrchen angedeutet, durch die schräg zur Flamme die Luft eingeblasen wird. Die Farbe der Flamme soll nicht rosa, violett oder citronengelb, sondern blaß, grünlichgelb bis grünlichweiß sein, was durch vorsichtiges Zutropfeln oder Zerstäuben von Metallsalzlsgg. auf die Kathode verstärkt werden kann. Es ist vorteilhaft, wenn sich im Spektrum Cu-, Fe- oder

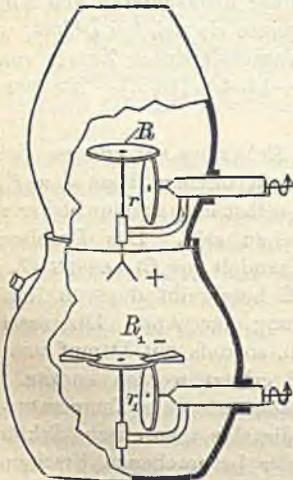


Fig. 22.

Ti-Linien zeigen, und zusammengesetzte Kathodenfl., z. B. Cu-, Co-, Cd-Sulfatlsg., wirkt besser als $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ allein. Die günstigste Länge der Flamme hängt

von der Wickelung und dem Transformationsverhältnis der benutzten Induktorien, von der GröÙe des Ofens u. des Luftstroms ab. Verss. zur Vorwärmung der Luft sind bis jetzt mißlungen. Die Umwandlung des gebildeten Stickoxyds in HNO_3 braucht Zeit und macht einen sehr großen Absorptionsraum nötig.

Die Einzelheiten der Verss. hat Vf. in vier Tabellen zusammengestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2524—33. 22/7. [21/6.] Wieck bei Gützkow, Neuvorpommern.)

LEIMBACH.

Alfred Edwin Howard Tutton, *Die Beziehung des Ammoniums zu den Alkalimetallen. Über die Ammoniummagnesium- und Ammoniumzinksulfate und -selenate.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 293.) Die umfangreiche Arbeit enthält eine sehr große Anzahl kristallographischer u. optischer Messungen folgender Salze. $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Prismen, $a : b : c = 0,7400 : 1 : 0,4918$. Achsenwinkel: $\beta = 72^\circ 54'$, D^{20}_4 . 1,723. — $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Prismen oder Tafeln, $a : b : c = 0,7368 : 1 : 0,4997$. Achsenwinkel: $\beta = 73^\circ 8'$, D^{20}_4 . 1,932. — $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Prismen oder Tafeln, $a : b : c = 0,7420 : 1 : 0,4966$. Achsenwinkel: $\beta = 73^\circ 33'$, D^{20}_4 . 2,058. — $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Prismen oder dicke Tafeln, $a : b : c = 0,7409 : 1 : 0,5040$. Achsenwinkel: $\beta = 73^\circ 46'$, D^{20}_4 . 2,261. (J. Chem. Soc. London **87**. 1123—83. Juli.)

POSNER.

R. Abegg und H. Pick, *Löslichkeitsbeeinflussung des Silbernitrits durch Silbernitrat.* In einer diesen Gegenstand betreffenden Unters. sind NAUMANN u. RÜCKER (S. 451) zu dem Resultat gekommen, daß die Verss. nur näherungsweise mit der Theorie übereinstimmten, da das Löslichkeitsprod. nicht konstant gefunden wurde. Die Vff. zeigen nun, daß dieses Resultat auf Grund einer nicht zutreffenden Voraussetzung zu Stande kommen mußte. Jene Autoren hatten nämlich vorausgesetzt, daß das swl. AgNO_2 in Lsg. vollständig dissociiert sei. Eine Potentialmessung einer Ag-Elektrode in AgNO_3 -Lsg. von bekanntem Gehalt gegen eine andere Ag-Elektrode in Berührung mit gesättigter AgNO_2 -Lsg. ergab, daß AgNO_2 in dieser nur zu 55% (25%) dissociiert ist. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache erhält man für das Löslichkeitsprod. $L = \text{Ag} \cdot \text{NO}_2'$ konstante Werte. Rechnet man die Werte von NAUMANN und RÜCKER unter Annahme des sehr wahrscheinlichen Dissociationsgrades $\alpha = 0,64$ (18°) um, so erhält man auch mit diesen genügende Konstanz. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2571—74. 22/7. [13/7.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)

MEUSSER.

Organische Chemie.

Leo Frank Guttman, *Die Bestimmung von Schmelzpunkten bei tiefen Temperaturen.* Vf. benutzt zur Best. von FF. ein Konstantankupferpaar in Verb. mit einem empfindlichen Galvanometer. Kalibriert wurde dasselbe in Substanzen von bekanntem F.: Eis, Chlf., Ä., fl. Luft und A. + fester CO_2 . Es wurden folgende Werte bestimmt: Methylalkohol, F. —97,8°. Äthylalkohol, F. —117,3°. m-Xylol, F. —54,8°. Äthylbenzol, F. —92,8°. Toluol, F. —92,4°. Chloräthyl, F. —141,6°. Bromäthyl, F. —117,8°. Jodäthyl, F. —108,5°. Jodmethyl, F. —64,4°. A. friert in fl. Luft zu einer glasartigen M. Läßt man die Temperatur langsam auf —135° steigen, so findet explosionsartig Kristallisation statt, indem die Temperatur schnell um ca. 20° steigt. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 206. 30/6.; J. Chem. Soc. London **87**. 1037—42. Juli. London. Univ. Coll.)

POSNER.

James Walker und John Johnston, *Tetramethylammoniumhydroxyd.* Bisher sind Tetraalkylammoniumhydroxyde noch niemals isoliert worden. In vorliegender Arbeit ist es gelungen, verschiedene Hydrate des Tetramethylammoniumhydroxyds

in reiner Form darzustellen. Man findet in vielen Lehrbüchern die irrige Ansicht ausgesprochen, daß sich die Tetraalkylammoniumhydroxyde aus ihren Salzen mit KOH nicht abscheiden ließen, und zwar wegen der Beständigkeit der Salze oder der starken Alkalinität der Basen, obwohl die Möglichkeit dieser Abscheidung in Wirklichkeit nur von der relativen Löslichkeit und Flüchtigkeit der reagierenden Substanzen abhängt. Die Rk. muß sich also verwirklichen lassen, sobald das dabei entstehende K-Salz in dem betr. Lösungsmittel unl. ist. Tatsächlich gelingt es, in methyl- oder äthylalkoh. Lsg. ohne weiteres die Hydroxydbase mit KOH in Freiheit zu setzen. Am besten löst man äquimolekulare Mengen des Chlorids und von KOH in Methylalkohol und mischt die Lsgg. Beim Eindampfen der vom KCl abfiltrierten Lsg. erhält man keine reine Base, sondern anscheinend ein methylalkoholhaltiges krist. Prod. Wenn man dagegen der filtrierten Lsg. W. zusetzt und im Vakuum bei 35° eindampft, so krist. beim Abkühlen ein *Pentahydrat des Tetramethylammoniumhydroxyds*, $N(CH_3)_4OH, 5H_2O$. Sehr hygroskopische Nadeln. Absorbiert begierig CO_2 , F. 62—63°, sll. in W. 100 Tle. W. lösen bei 0° 151 Tle., bei 15° 220 Tle. Bei 63° ist es unbegrenzt l. Durch weitere Konzentration aus der Mutterlauge des Pentahydrats oder durch vorsichtiges Entwässern des letzteren bei 40—60° erhält man ein *Trihydrat*, $N(CH_3)_4OH, 3H_2O$. Kristalle, F. 59—60°. Durch langes Erwärmen im Vakuum auf 35° entsteht ein *Monohydrat*, $N(CH_3)_4OH, H_2O$, das bei weiterem Erhitzen kein W. mehr verliert. Es zers. sich bei 130—135°, ohne zu schm., unter Trimethylaminbildung. Wasserfreie Hydroxydbase konnte nicht erhalten werden. Die durch die Verseifungsgeschwindigkeit von Essigsäuremethylester gemessene Basizität war etwas geringer als die von NaOH (92 : 100). Weitere Hydroxydbasen sollen dargestellt werden. (Proceedings Chem. Soc. 21. 210; J. Chem. Soc. London 87. 955—61. Juli. Dundee. Univ. Coll.) POSNER.

D. Holde, *Über die natürlich vorkommende Heptadecylsäure*. (Mitt. aus d. K. Materialprüfungsamt zu Grofs-Lichterfelde-West 23. 36—44. — C. 1905. I. 1137.)

ROTH-Breslau.

James Walker u. Annie Purcell Walker, *Tetraäthylbernsteinsäure*. CRUM BROWN und WALKER (LIEBIGS Ann. 274. 51) haben durch Elektrolyse einer Lsg. von Diäthylmalonsäuremonoäthylesternatriumsalz eine krist. *Verbindung* $C_{12}H_{20}O_3$ erhalten. Dieselbe erweist sich jetzt als das *Anhydrid der Tetraäthylbernsteinsäure*. Dasselbe wird von Alkali nur schwierig angegriffen, bildet aber mit Natriummethylat Tetraäthylbernsteinsäuremonomethylesternatriumsalz.

Tetraäthylbernsteinsäurediäthylester, $C_{12}H_{20}O_2(OC_2H_5)_2$, Kp₂₅. 168—172°, D₄¹⁵. 1,011. — *Tetraäthylbernsteinsäureanhydrid*, $C_{12}H_{20}O_3$. Nadeln aus Lg. oder Methylalkohol, F. 86°, Kp. 270°. — *Tetraäthylbernsteinsäuremonomethylester*, $C_{12}H_{20}O_3(OH)(OCH_3)$. Kristalle aus Ä., F. 48°, unl. in W., sll. in allen organischen Lösungsmitteln. Geht beim Erhitzen für sich oder mit Halogenwasserstoff in das Anhydrid über. — *Tetraäthylbernsteinsäure*, $C_{12}H_{22}O_4$. Kristalle aus Ä. + PAe., F. 149° unter Anhydridbildung, sll. in Ä., wl. in PAe. u. W. Bei 25° l. in 4000 Tln. W. Ca- u. Sr-Salz ist leichter l. in k. als in h. W. Ba-, Zn- u. Pb-Salz wl. Cd-Salz ll. in k., wl. in h. W. Beim Stehen der Lsg. Kristalle, die nicht mehr diese Differenz zeigen. (Proceedings Chem. Soc. 21. 210. 30/6.; J. Chem. Soc. London 87. 961—97. Dundee. Univ. Coll.) POSNER.

M. Siegfried, *Eine neue Reaktion amphoterer Körper*. (Ber. k. sächs. Ges. Wiss. Math. phys. Cl. 57. 34—44. — C. 1905. I. 1140.) NEUBERG.

H. N. Morse und J. C. W. Frazer, *Osmotischer Druck und Gefrierpunkte von Rohrzuckerlösungen*. Vff. haben vor einiger Zeit (Amer. Chem. J. 28. 1; C. 1902.

II. 679) die Darst. von Zellen zu Messungen hoher osmotischer Drucke beschrieben. Diese Zellen wurden dadurch erhalten, daß in den Wänden poröser Tonzellen Membrane von Kupferferrocyanid elektrolytisch niedergeschlagen wurden. In der vorliegenden Abhandlung beschreiben Vff. eingehend in allen Einzelheiten die Anordnung der Apparatur für quantitative Messungen und Verss. zur *Messung des osmotischen Druckes von Rohrzuckerlösungen*. Gleich nach Beginn der Messungen, die unter Bedingungen ausgeführt wurden, die einen hohen Grad von Genauigkeit verbürgten, zeigte sich, daß 1 g-Mol. der Substanz, in W. gel. und auf das Volumen eines Liters verd., nicht die n. Einheit für den osmotischen Druck bildet. Wurde andererseits 1 g-Mol. Rohrzucker (342,22 g) in 1000 g W., d. i. der M. von Lösungsmittel, die bei der Temperatur der größten Dichte die Volumeneinheit, 1 l, bildet, gel., so wurde bei ca. 20° der osmotische Druck vollkommen übereinstimmend gefunden mit dem Drucke, den 1 g-Mol. Wasserstoff, auf das Volumen eines Liters reduziert, bei derselben Temperatur ausüben würde. Die Messungen des osmotischen Druckes wurden mit 14 verschieden konz. Lsgg. ausgeführt. Die Konzentrationen betragen 0,05—1 g-Mol. Rohrzucker in 1000 g W. Die Resultate stimmen durchgehend gut mit der VAN'T HOFFSchen Hypothese überein, daß der osmotische Druck den Gasgesetzen unterliege, sobald als Einheit für das Lösungsmittel die M. von 1000 g W. genommen wird. Das bei den verschiedenen Verss. aus den beobachteten osmotischen Drucken nach der Formel:

$$M = \frac{W(22,488 + 0,0824 t)}{P}$$

(M = Mol.-Gew., P = osmotischer Druck, W = angewandtes Gewicht der in 1000 g W. gel. Substanz) berechnete Mol.-Gew. des Rohrzuckers beträgt im Mittel aller Bestst. 341,2 (Min. 327,9, Max. 346,5).

Vff. halten es für erforderlich, daß noch durch weitere Verss. die Entscheidung darüber herbeigeführt wird, ob die richtige Einheit für die Messung des osmotischen Druckes das Volumen des Lösungsmittels bei der Temperatur der größten D., oder das Volumen bei der Temperatur ist, bei der die Messung vorgenommen wird. Die Fehlerquellen sind vorläufig noch zu groß, als daß eine endgültige Entscheidung getroffen werden könnte. Aus der Tatsache, daß das Volumen bei den Messungen des osmotischen Druckes von Rohrzuckerlsgg. eine so wichtige Rolle spielt, schlossen Vff., daß die sogenannten anormalen EE. der höheren Konzentrationen von Lsgg. derselben Substanz gleichfalls in bestimmtem Zusammenhang mit der Volumenänderung ständen, die das Lösungsmittel durch die gel. Substanz erleidet. Vff. haben deshalb EE. und D.D. der meisten der Lsgg., deren osmotischer Druck gemessen worden war, bei 0° und etwas weniger, bestimmt. Vff. sind noch nicht in der Lage, aus den Resultaten auf bestimmte Beziehungen zwischen osmotischem Druck und Gefrierpunktniedrigung zu schließen, doch ist es wahrscheinlich, daß Beziehungen der genannten Art bestehen.

Weitere Verss. über die *Darst. halbdurchlässiger Membranen* haben ergeben, daß auch die folgenden Substanzen eine ausgesprochene osmotische Aktivität besitzen und mehr oder weniger Erfolg bei der Verwendung für Druckmessungen versprechen. Dies sind: Aluminiumhydroxyd, Ferrihydroxyd, Ferriphosphat, Uranylphosphat, Cupriphosphat, Uranylferrocyanid, Stannoferrocyanid, Kadmiumferrocyanid, Zinkferrocyanid, Nickelferrocyanid, Kobaltkobalticyanid, Nickelkobalticyanid, Ferrokobalticyanid, Kupferkobalticyanid, Zinkkobalticyanid, Kadmiumkobalticyanid und Mangankobalticyanid. (Amer. Chem. J. 34. 1—99. Juli. [25/5.] JOHNS HOPKINS-Univ.)

ALEXANDER.

Julius Berend Cohen, Harry Medforth Dawson u. Percy Field Crosland,

Studien über Chlorierung. II. Die Einwirkung von Chlor auf siedendes Toluol. Vorläufige Mitteilung. Die Vff. untersuchen, ob elektrolytisches Cl, das in Ggw. von sd. Toluol entwickelt wird, ebenso wie gewöhnliches Cl in die Seitenkette eintritt oder im Kern substituiert. Es zeigt sich, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen elektrolytisches Cl nur in den Kern tritt, und daß die Chlorierung schneller verläuft als mit gewöhnlichem Cl. Der elektrische Strom wird mit Kohleelektroden durch eine Mischung von Toluol und Salzsäure geleitet. In besonderen Verss. wird festgestellt, daß die Kohle der Elektroden bei Anwendung von gewöhnlichem Cl keinen Einfluß auf den Verlauf der Chlorierung hat, daß die Kohle also nicht als Überträger wirkt. Während also mit gewöhnlichem Cl fast nur *Benzylchlorid* entsteht, liefert elektrolytisches Cl nur o- u. p-Chlortoluol, und zwar vorwiegend letzteres. (Proceedings Chem. Soc. 21. 211. 30/6.; J. Chem. Soc. London 87. 1034—37. Juli. Leeds. Univ.)
 POSNER.

James Charles Philip u. Dorothy Haynes, *Die Dielektrizitätskonstanten der Phenole und ihrer Äther in Benzol und m-Xylol.* PHILIP (Z. f. physik. Ch. 24. 18; C. 97. II. 825) hat gezeigt, daß die Dielektrizitätskonstante eines Alkohols, berechnet aus derjenigen seiner Bzl.-Lsg., mit der Konzentration des Alkohols abnimmt und in allen Fällen kleiner ist als die direkt bestimmte Dielektrizitätskonstante des reinen Alkohols. Dies Verhalten, das wahrscheinlich mit der associierenden Tendenz der Alkoholmoleküle zusammenhängt, ist jetzt auch bei den Phenolen beobachtet worden. Das Phänomen ist beim *Phenol* selbst gut ausgeprägt, bei den *Kresolen* dagegen weniger bestimmt. Die Dielektrizitätskonstante des *o-Kresols* in Bzl.-Lsg. scheint nahezu unabhängig von der Konzentration zu sein. Die Phenoläther, bei denen die associierende Tendenz durch Absättigen der OH-Gruppe aufgehoben ist, verhalten sich in Bzl. fast normal. Die Einführung von CH₃ in den Ring erniedrigt die Dielektrizitätskonstante des Anisols, und zwar am stärksten in o-Stellung. (Proceedings Chem. Soc. 21. 200—1. 30/6.; J. Chem. Soc. London 87. 998—1003. Juli. London. Royal College of Science.)
 POSNER.

J. A. af Hällström, *Kernsynthetische Gleichgewichte zwischen Phenolen, Dicarbonaten und Phenolcarbonsäuren in wässriger Lösung.* [Vorläufige Mitteilung.] Die eigentümliche „Sensibilatorwrkg.“, welche Chlorophyll auf die Photolyse der an und für sich farblosen CO₂ ausübt, läßt es nicht unmöglich erscheinen, daß primär eine (kernsynthetische) Addition von CO₂ an Chlorophyll zu einem lichtempfindlichen CO₂-Derivat erfolgt, welches alsdann durch Licht in unverändertes Chlorophyll, Sauerstoff und Kohlehydrat gespalten wird. Zur Zeit weiß man nur von den mehrwertigen Phenolen, daß sie in wss. Lsg. CO₂ an den Kern addieren, und Vf. wählte als erstes Versuchsobjekt das *Phloroglucin*, das mit KHCO₃ in wss. Lsg. phloroglucinsaures Salz bildet: Phl. H + HCO₃' ⇌ Phl. CO₂' + H₂O. Aus dieser Ionengleichung folgt dann die Beziehung:

$$\frac{(\text{Phl. H}) \times (\text{HCO}_3')}{(\text{Phl. CO}_2')} = \frac{(\text{Phl. H}) \times \alpha, (\text{KHCO}_3)}{\alpha_{,,} (\text{Phl. CO}_2\text{K})} = \text{konst.},$$

wobei angenommen wird, daß die beiden Dissociationskonstanten α , und $\alpha_{,,}$ nicht wesentlich verschieden sind. Die Verss. werden bei 50° vorgenommen u. ergeben als mittleren Wert der Gleichgewichtskonstante 0,11. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2288—90. 8/7. [14/6.] Leipzig. Physik.-chem. Inst.)
 LEIMBACH.

Ph. Barbier und G. Léser, *Umwandlung des Zimtaldehyds in Zimtalkohol (Styren).* Anstatt den Zimtaldehyd selbst reduzieren Vf. dessen Diacetat, welches aus äquimolekularen Mengen Aldehyd und Essigsäureanhydrid in Ggw. einiger

Tropfen konz. H_2SO_4 in guter Ausbeute zu erhalten ist. Man löst dasselbe in der 4—5fachen Menge 80%ig. Essigsäure, trägt in die Lsg. langsam Eisenfeilspäne ein, erhitzt nach beendigter Rk. 12 Stunden auf dem Wasserbade, filtriert, verd. mit W., äthert aus, verjagt den Ä., fraktioniert im Vakuum, verseift die Fraktion vom Kp_{14} . 120—160° mittels alkoh. Natronlauge und rektifiziert. Farbloses Öl von sehr angenehmem, aromatischem Geruch, Kp_{14} . 142—145°, D^{20} . 1,045, erstarrt in k. W. zu feinen Nadeln vom F. 32°; Ausbeute 20%. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 858 bis 859. 20/7. Lyon. Chem. Inst. Lab. f. allg. Chem.) DÜSTERBEHN.

James Charles Philip, *Einfluss verschiedener Natriumsalze auf die Löslichkeit wenig löslicher Säuren*. Dafs Magnesiumhydroxyd in Ammoniumchloridlgg. löslicher ist als in reinem W., wird dadurch erklärt, dafs durch die B. von undissociiertem Ammoniumhydroxyd u. die dadurch hervorgerufene Entfernung von Hydroxylionen neues Hydroxyl in Lsg. geht. Wenn dies der Fall ist, so müßte umgekehrt die Löslichkeit wl. SS. bei Ggw. von Na-Salzen schwacher SS. ansteigen. Dies ist in der Tat der Fall. Vf. bestimmt bei 26,4° den Einfluss von Zimtsäure, Benzoesäure, Salicylsäure und o-Nitrobenzoesäure. Wie aus theoretischen Gründen zu erwarten war und experimentell bestätigt wurde, hängt der Betrag, um den die Löslichkeit einer gegebenen wl. S. durch die Ggw. des Salzes NaA erhöht wird, von der Stärke der S. HA ab. Wenn die Konzentration der wl. Säure in der gesättigten Lsg. auf die Konzentration des zugesetzten Salzes (NaA, NaA', NaA'' etc.) bezogen wird, so stimmt die Ordnung der Kurven mit der Reihenfolge der Stärke der SS. HA, HA', HA'' etc. überein. Das Anwachsen der Löslichkeit, z. B. der Zimtsäure, in eine Lsg. von NaA bekannter Konzentration gegenüber der Löslichkeit in reinem W., kann aus dem Löslichkeitsprod. der Zimtsäure und der Dissociationskonstante der S. HA berechnet werden. (Proceedings Chem. Soc. 21. 200. 30/6; J. Chem. Soc. London 87. 987—97. Juli. London. Royal Coll. of Science.) POSNER.

Alexander Mc Kenzie und Herbert Bryan Thompson, *Racemisierungserscheinungen bei der Hydrolyse optisch-aktiver Menthyl- und Bornylester durch Alkali*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 326.) *r*-Phenyläthoxyessigsäure-l-menthylester, $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_{10}\text{H}_{19}$. Farbloses, dickliches Öl. Kp_{17} . 205°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 65,6^\circ$, D^{20} . 1,0007. Liefert bei partieller u. vollständiger Verseifung l-S. — *r*-Phenyläthoxyessigsäure-l-bornylester, $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_3$. Farbloses Öl. Kp_{20} . 204°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -27,5^\circ$, D^{20} . 1,0407. Gibt bei der Verseifung l-S. — *r*-Phenyläthoxyessigsäure wird bei der Veresterung mit l-Borneol in d-S. übergeführt. — *r*-Mandelsäure-l-bornylester, $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_3$, Nadeln. F. 45—47°. Kp_{14} . 204°; II. in allen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -30,4^\circ$ ($c = 6,6876$ in A.). Durch teilweise Verseifung entsteht l-S., durch vollständig r-S. — *l*-Mandelsäure-l-bornylester liefert bei der Verseifung teilweise racemisierte S. — *r*-Milchsäure-l-bornylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Öl. Kp_{10} . 136°, D^{20} . 1,370, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -39,3^\circ$. Liefert bei partieller und vollständiger Verseifung r-S. — *r*- α -Oxybuttersäure-l-menthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOC}_{10}\text{H}_{19}$. Nadeln. F. 37°, Kp_{17} . 161°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -70,4^\circ$ ($c = 4,6988$ in A.). — *r*- α -Oxybuttersäure-l-bornylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOC}_{10}\text{H}_{17}$. Öl. Kp_{17} . 157°, D^{20} . 1,0250, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -38,3^\circ$. — *r*- β -Oxybuttersäure-l-menthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_{10}\text{H}_{19}$. Öl. Kp_{17} . 169°, D^{20} . 0,9859, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -62,7^\circ$. — *r*-Milchsäure-l-menthylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$. Nadeln. F. 32°, Kp_{15} . 142°; sll. in A., Ä., Bzl. etc. D^{20} . 0,9835, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -72,8^\circ$. Bei der teilweisen Verseifung entsteht zum Teil d-S., bei der vollständigen zum Teil l-S. — *r*- α -Äthoxypropionsäure-l-menthylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Öl. Kp_{13} . 140°, D^{20} . 0,9363, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -60,3^\circ$. Bei der teilweisen Verseifung entsteht zum Teil l-S., bei der vollständigen zum Teil d-S. — *r*- α -Äthoxypropionsäure-l-bornylester, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Öl. Kp_{10} . 135°, D^{20} . 0,9858, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -33,2^\circ$.

Verhält sich bei der Verseifung wie vorstehender Ester. — *l*-Mandelsäure und *l*-Äpfelsäure werden beim Kochen mit überschüssigem alkoh. KOH langsam racemisiert. Die *l*-Menthylester der beiden aktiven Mandelsäuren werden durch einfaches Erhitzen langsam racemisiert, und zwar nur in dem Säurekomplex, nicht in der Menthylgruppe. (J. Chem. Soc. London 87. 1004—22. Juli. Birmingham. Univ.)

POSNER.

St. Moyocho und Fr. Zienkowski, *Über das Methylkampfenilol*. 10 g des aus Kampfenilol nach der GRIGNARDSchen Rk. entstehenden Alkohols Methylkampfenilol (vgl. S. 553) werden, nach Erwärmen mit $\text{NH}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{HCl}$ zur völligen Entfernung des Kampfenilons, in Eg.-Lsg. mit 20 g CrO_3 (4 At. O) oxydiert. Im Gegensatz zu der Oxydation des dem Methylkampfenilol nahestehenden Isoborneols verläuft hier die Oxydation sehr langsam. Aus den neutralen Oxydationsprodd. wurden in Eg.-Lsg. mit Semicarbazidchlorhydrat, feine Nadelchen vom F. 231°, aus denen H_2SO_4 Kampfer vom F. 173° (Oxim, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NOH}$, F. 117,5°) regeneriert, und ein Semicarbazon, F. 215—216°, in glänzenden Blättchen erhalten, von dem es unentschieden blieb, ob es von einem einheitlichen Keton (Fenchokampforon?) oder von einem Kampfer-Kampfenilongemisch stammt. Vff. glauben, den ersten tatsächlichen Beweis dafür erbracht zu haben, daß sich ein tertiärer Terpenalkohol unter Umlagerung zu einem Keton von derselben C-Anzahl oxydieren läßt. Für die Konstitution des Methylkampfenilols nehmen sie die WAGNERSche Isoborneolformel in Anspruch und glauben, auch die Interpretation WAGNERS für die Oxydation zu Kampfer vom Isoborneol auf das Methylkampfenilol übertragen zu sollen.

Kampfen, durch Dehydratisierung von Methylkampfenilol mit 30% H_2SO_4 gewonnen, Kp. 157—158°, wird mit KMnO_4 (3 At. O) in wss. Lsg. oxydiert. Kampfenilol und die bei 172° schm. Kampfenilsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$, wurden leicht erhalten, aus dem zurückbleibenden Öl schieden sich nach einigen Tagen Kristalle ab, die nach Erwärmen mit HNO_3 und Umkristallisieren aus W. bei 136° wie die Kampfenkampfersäure schm. Bei der Oxydation des Kampfens aus Methylkampfenilol entsteht mehr Kampfenylsäure als Kampfenkampfersäure, also umgekehrt wie bei der Oxydation des Kampfens aus Isoborneol; demnach ist die quantitative Zus. beider Kampfene verschieden, obwohl die Komponenten dieselben zu sein scheinen.

Damit, daß es Vff. gelungen ist, Kampfen aus Methylkampfenilol nach der WALBAUMSchen Rk. in Isobornylacetat überzuführen, ist ein Kreisprozess geschlossen: Isoborneol \rightarrow Kampfen \rightarrow Kampfenilol \rightarrow Methylkampfenilol \rightarrow Kampfen \rightarrow Isoborneol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 2461—64. 22/7. [16/6.] Warschau.)

LEIMBACH.

O. Wallach, *Über Bestandteile der Salbeiöle*. Das von H. HAENSEL aus breitblättrigem Salbei (*Salvia grandiflora*?) dargestellte äth. Öl, D^{15} 0,9084, $\alpha_D = -10,06^\circ$, enthält *l*-Pinen, Cineol, *l*-Kampfer und einen KW-stoff, der nach Art des Phellandrens mit salpetriger S. eine bei 85—86° schm. Verb. liefert, jedoch kein Thujon. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1905. 1—2. [11/2.*] Göttingen. Univ.-Lab.)

HELLE.

O. Wallach, *Über den Phellandrengehalt des ätherischen Öles von Schinus molle L.* Mit Wasserdampf frisch dest. Phellandren aus Schinusöl, D^{19} 0,829, $\alpha_D = +57^\circ$, liefert ein Nitrit, das durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton in Anteile, die bei 111° und ca. 96° schm., zerlegt werden kann. Das durch Spaltung daraus gewonnene Nitrophellandren gibt bei der Reduktion hauptsächlich Carvotanacetone; der KW-stoff des Schinusöles besteht daher vorwiegend aus α -Phellandren. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1905. 2—3. [11/2.*] Göttingen. Univ.-Lab.)

HELLE.

O. Wallach, *Über das Vorkommen eines Alkohols von den Eigenschaften des*

Pinocarveols im ätherischen Öl von Eucalyptus Globulus. (Mitbearbeitet von Fr. Jäger.) Die hochsd. Anteile des Öles von Eucalyptus Globulus enthalten einen A. $C_{10}H_{16}O$, der durch das saure Phtalat gereinigt, in seinen Eigenschaften, $K_{p_{12}}$ 92°, D^{20} 0,9745, $n_D^{20} = 1,49630$, $[\alpha]_D = -52,45^\circ$ in 12,75%ig. äth. Lsg., sehr dem *Pinocarveol* gleicht. Tatsächlich liegt denn auch, wie die weitere Unters. ergeben hat, in dem Naturprod. die optisch-aktive Modifikation dieses A. vor. *Phenylurethan*, $C_{10}H_{16}O \cdot CO \cdot NHC_6H_5$, F. des weniger l. Hauptprod. 82—84°, F. eines zweiten leichter l. Anteils 94—95°.

Durch Oxydation mit CrO_3 in Eg. oder schwefelsaurer Lsg. geht der A. in das entsprechende *Keton* $C_{10}H_{14}O$ über; Semicarbazon teils (Hauptanteil) leichter l. durchsichtige, farblose Kristalle, F. 209—210°, teils in Methylalkohol und Essigester swl. feine Nadelchen, F. etwa 320° (Zers.); Oxim strahlig-kristallinische, in allen organischen Solvenzien sl. M., $K_{p_{20}}$ 140°. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1905. 3—6. [11/2.*] Göttingen. Univ.-Lab.) HELLE.

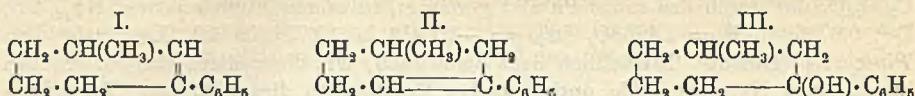
O. Wallach, *Über das Semicarbazon des d- u. l-Fenchons und das Vorkommen von l-Borneolester im Thujaöl.* Fenchon reagiert, im Gegensatz zum Kampfer, nur sehr langsam mit Semicarbazid, so daß das Semicarbazon dieses Ketons auf direktem Wege bisher überhaupt noch nicht dargestellt worden ist. Man erhält *Fenchonsemicarbazon* sicher, wenn man eine Lsg. von 10 g reinem Fenchon in 50 ccm A. mit einer solchen von je 10 g Semicarbazidchlorhydrat und Na-Acetat in 20 ccm W. mischt und bei gewöhnlicher Temperatur mindestens 2 Wochen lang stehen läßt; das beim Eingießen in W. ausfallende Öl ist eine Lsg. des Semicarbazons in überschüssigem Fenchon, welch' letzteres beim Stehen an der Luft abdunstet, zweckmäßiger aber durch Dest. mit Wasserdampf abgetrennt wird. Die Ausbeute an Semicarbazon pflegt selbst bei verlängerter Reaktionszeit nur 40—50% vom Gewicht des angewandten Ketons zu betragen. Centimetergroße, scharf ausgebildete glänzende Prismen (aus verd. A.), die bei 174° zu sintern beginnen und bei 182 bis 183° glatt schm.; SS. zerlegen es leicht in seine Komponenten. d- u. l-Fenchon verhalten sich bezüglich B. des Semicarbazons gleich; die Semicarbazone sind in demselben Sinne optisch-aktiv, wie die Ausgangsketone, ermittelt wurde für d-Fenchonsemicarbazon in etwa 8,1%iger methylalkoh. Lsg. $[\alpha]_D = +47,04^\circ$, für l-Fenchonsemicarbazon in 5,506%ig. methylalkoh. Lsg. $[\alpha]_D = -46,88^\circ$ und in 7,937%ig. Lsg. $[\alpha]_D = -46,82^\circ$. Ein racemisches Gemisch beider Semicarbazone schm. bei 172—173° und zeigt geringeres Drehungsvermögen.

Benutzt man als Ausgangsmaterial ein Rohfenchon, das noch andere mit Semicarbazid reagierende Bestandteile enthält, so wird die Kristallisationsfähigkeit des Fenchonsemicarbazons beeinträchtigt und seine Reinigung erschwert. So konnte in einem l-Fenchon aus Thujaöl *Kampfer*, u. zwar in der linksdrehenden Modifikation, nachgewiesen werden. Man befreit daher Fenchon von Kampfer zweckmäßiger als durch Oxydation mittels HNO_3 durch Behandlung mit Semicarbazidlsg., da Kampfer sich mit dieser viel schneller umsetzt, als Fenchon. Der Gehalt des Rohfenchons an l-Kampfer ist auch der Grund dafür, daß das Drehungsvermögen des l-Fenchons bisher etwas niedriger gefunden wurde als das des d-Fenchons.

Die Ggw. von Kampfer im Rohfenchon ist auf das V. von Estern des l-Borneols im Thujaöl zurückzuführen. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1905. 6—12. [11/2.*] Göttingen. Univ.-Lab.) HELLE.

O. Wallach, *Über Darstellung und Verhalten von Methyl-(1)-phenyl-(3)-hexen.* Ein *Methyl-(1)-phenyl-(3)-hexen* (I. oder II.) erhält man, wenn man den aus äquimolekularen Mengen Phenylmagnesiumbromid und 1,3-Methylcyclohexanon in äth. Lsg. bei 1—1½ stünd. Erwärmen neben Diphenyl und ungesättigten KW-stoffen

entstehenden *Alkohol* $C_{13}H_{17}OH$ (III.), F. 124—125°, mit dem doppelten Gewicht $ZnCl_2$ auf 150° erhitzt, das Reaktionsprod. mit Wasserdampf übertreibt und nach



dem Trocknen im Vakuum fraktioniert; Kp. 258—260°, $K_{p_{35}}$. 154—155°, D^{25} . 0,960. Der KW-stoff liefert ein in Methylalkohol unl. *Nitrosochlorid*, $C_{13}H_{16}NOCl$, F. 124 bis 127°, das beim Erwärmen mit Na-Methylat zwei *Oxime*, $C_{13}H_{14}NOH$, F. 145 bis 149° und F. 102—106°, liefert, von denen noch nachzuweisen bleibt, ob sie stereoisomere oder chemisch isomere Verbb. sind. Beim Zerlegen mittels verd. H_2SO_4 resultiert daraus ein mit Wasserdampf schwer flüchtiges *Keton* $C_{10}H_{14}O$, F. 41 bis 44°; Semicarbazon, F. 177—180°, das bei der Oxydation keine phenylierte Fettsäure, sondern hauptsächlich Benzoesäure liefert. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1905. 12—14. [11/2.]* Göttingen. Univ.-Lab.)

HELLE.

O. Wallach, *Über Bromsubstitutionsprodukte des Cyklohexanons und Cyclopentanons*. Bei Einw. von 6 Atomen Brom (24 g) auf 1 Mol. (5 g) in einer Kältemischung gut abgekühltes Cyklohexanon, die man am besten schliesslich unter Belichtung in direktem Sonnenlichte zu Ende gehen läßt, entsteht ein *Tetrabromid*, farblose, tafelförmig ausgebildete Kristalle (aus Essigester), F. 119—120°, das wahrscheinlich die Zus. $C_6H_8Br_4O$ hat, da es beim Erhitzen auf 120—130° unter Entw. von HBr in *2,6-Dibromphenol*, F. 55—56°, übergeht. Unterbricht man das Erwärmen vor Beendigung der HBr-Entw., so lassen sich zwei Zwischenprodd. isolieren, ein *Tribromid*, $C_6H_6OBr_3$, Prismen (aus A.), F. 72—74°, das beim Erhitzen ebenfalls in Dibromphenol übergeht, und eine in A. unl. *Verb.*, Nadelchen (aus h. Eg.), F. 189—193°, die wahrscheinlich durch Zusammentritt zweier Moleküle entsteht. Beim Digerieren mit NaOH geht das Tetrabromid unter Braunfärbung in Lsg., dabei entstehen hauptsächlich schlecht charakterisierte Verbb. von saurer Beschaffenheit, phenolartige Zersetzungsprodd. jedoch nur in Spuren.

Cyklopentanon liefert mit 3 Mol. Brom ebenfalls ein *Tetrabromid*, durchsichtige Prismen, F. 101—102°, das beim Erhitzen für sich ein mit Wasserdampf schwer flüchtiges, in NaOH unter starker Violett- oder Grünfärbung l. Öl liefert. Das Tetrabromid selbst wird durch NaOH ebenfalls verändert, wobei tief gefärbte Lsgg. entstehen. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1905. 14—16. [11/2.]* Göttingen. Univ.-Laboratorium.)

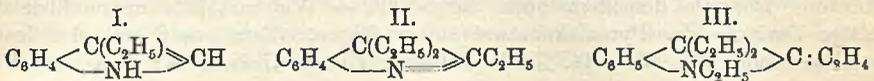
HELLE.

J. Ville u. E. Derrien, *Über das fluorierte Methämoglobin*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1905. I. 1708; II. 252.) Nachzutragen ist folgendes. Die Ggw. von *Methämoglobin* in einer Fl. läßt sich rasch und scharf durch einen Zusatz von *Fluornatrium* nachweisen. Bei Ggw. von Methämoglobin erscheint im Spektrum sogleich das Band $\lambda = 612$ der Fluorverb. des Methämoglobins. Zwar bewirkt bereits NaF eine Methämoglobinisierung des Oxyhämoglobins, doch tritt diese Wirkung erst nach ziemlich langer Zeit in Erscheinung. So kann man in einer 1%ig., mit 2% NaF versetzten Blutlg. das Band $\lambda = 612$ neben den beiden Bändern des Oxyhämoglobins in 2 cm hoher Schicht bei 15—20° erst nach etwa 6 Stunden erkennen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 854—58. 20/7.)

DÜSTERBEHN.

G. Plancher und O. Carrasco, *Über das β -Äthylindol und das α -Äthyliden- β - β -N-triäthylindolin*. (Vgl. PLANCHER, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 11. II. 185; C. 1902. II. 1322; Gaz. chim. ital. 32. II. 389. 414; C. 1903. I. 838.) Zur

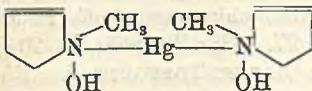
Darst. des β -Äthylindols (Formel I.) wurde das aus m-Butylaldehyd (20 g) durch Phenylhydrazin (33 g) gewonnene *Phenylhydrazon*, $K_{p_{30}}$. 190—195°, (25 g) tropfenweise, mit wenig absol. A. verd., zu der sd. Lsg. von 70 g $ZnCl_2$ in 50 g absol. A. in etwa einer Stunde gefügt und etwa 12 Stdn. im sd. Wasserbade am Rückflusskühler gelassen. Die mit W. und HCl versetzte, abgekühlte M. wird nach dem Ausäthern u. Waschen über K_2CO_3 getrocknet und der Ä.-Rückstand im H-Strom destilliert. (Diese Methode ist nach den Vff. auch sehr zur Darst. von *Skatol* aus dem Phenylhydrazon des Propionaldehyds zu empfehlen.) Farbloses Öl von sehr starkem Fäkalgeruch; aus Lg. farblose Schuppen, F. 43°, sll. in den meisten organischen Solvenzien. Das aus der ber. Menge Pikrinsäure in sehr konz. Bzl.-Lsg. durch wenig PAe. gefällte *Pikrat*, $C_{10}H_{11}NC_6H_2(NO_2)_3OH$, schm. bei 114—115°, während PIGET u. DUPARC (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 3417) den F. dieser Verb. zu 143° angeben. Bei 18stünd. Erhitzen von destilliertem Äthylindol (10 g) mit 40 g Jodäthyl in einem kleinen Autoklaven auf 120° entstand neben unverändertem Indol ein Basengemisch hauptsächlich wohl der Formeln II. und III.; durch eine



erneute Behandlung mit C_2H_5J wurde als Hauptprod. das β - β -N-Triäthyl- α -äthylidenindolin (Formel III.), ein farbloses, sich rasch rot färbendes Öl, $K_{p_{40}}$. 187°, erhalten, das durch Pikrinsäure in das *Pikrat* $C_{22}H_{29}O_7N_4$, aus absol. A. Kristalle, F. 102—103°, übergeführt wurde. — Die vorstehenden Unterss. beweisen, dass entgegen früherer Voraussetzung auch ohne die Ggw. von Methylgruppen die Umwandlung von Indolen in Äthylidenindoline gelingt. — In einer Nachschrift macht PLANCHER REISSERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1603; C. 1905. I. 1562) darauf aufmerksam, dass er bereits vor mehreren Jahren (vgl. PLANCHER, Gaz. chim. ital. 29. I. 112; C. 99. II. 436) die Benzoylierung einer tertiären Base, des β - β - α -Trimethylindolenins, beobachtet hat, und bittet, ihm das Gebiet der Benzoylierung der Indolenine und Methylenindoline zu überlassen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 31—36. 2/7.* Bologna. Agrikultur-chem. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

William Popplewell Bloxam, *Unsere gegenwärtigen Kenntnisse von der Chemie des Indigos*. (J. Chem. Soc. London 87. 974—87. Juli. Pembedandah. Bengal. The Dalsingh. Research Station. — C. 1904. II. 453.) POSNER.

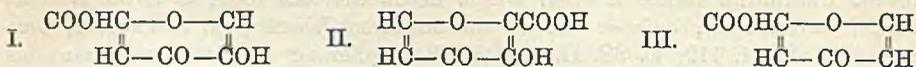
C. Astre u. J. Ville, *Über eine Verbindung des Quecksilberoxyds mit Antipyrin*. Wird eine Lsg. von 50 g Antipyrin in 500 ccm W. mit 20 g HgO 6—7 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, so geht letzteres in Lsg., während sich gleichzeitig ein kristallinisches Prod. von der Zus. $(C_{11}H_{12}ON_2)_2 \cdot HgO_2H_2$ abscheidet. Kurze, klinorhombische, stark lichtbrechende Prismen aus absol. A., F. 195—196° unter Bräunung, swl. in W., Ä. und Bzl., zll. in A. und Chlf. Die wss. Lsg. reagiert schwach alkal.; sie wird durch H_2S gefällt, durch die übrigen Hg -Reagenzien aber kaum oder garnicht verändert. Es dürfte dieser Verb., welche bei Abwesenheit von W. nicht entsteht, die nebenstehende Konstitution zukommen. — Behandelt man eine gesättigte Chlf.-Lsg. dieser Verb. in der Kälte mit trockenem HCl-Gas, so bildet sich allmählich eine Kristallmasse von der Zus. $(C_{11}H_{12}ON_2)_2 \cdot HgO_2H_2 \cdot 3HCl$. Erfolgt die Einw. von HCl bei 40°, so entstehen beim Verdunsten der Fl. über H_2SO_4 u. KOH perlmutterglänzende Nadeln von der Zus. $(C_{11}H_{12}ON_2)_2 \cdot HgO_2H_2 \cdot 4HCl$, F. 87—88°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 842—45. 20/7.) DÜSTERB.



$HgO_2H_2 \cdot 3HCl$. Erfolgt die Einw. von HCl bei 40°, so entstehen beim Verdunsten der Fl. über H_2SO_4 u. KOH perlmutterglänzende Nadeln von der Zus. $(C_{11}H_{12}ON_2)_2 \cdot HgO_2H_2 \cdot 4HCl$, F. 87—88°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 842—45. 20/7.) DÜSTERB.

A. Peratoner, *Untersuchungen über das γ -Oxyppyron und einige seiner Derivate*. I. Teil. Stickstofffreie Derivate. Die angenommene Konstitution der *Mekon-, Komen- und Pyromekonsäuren* (vgl. Vf. und LEONARDI, *Gaz. chim. ital.* **30**. I. 539; C. 1900. II. 384) fand ihre Bestätigung, indem der bisher nur indirekt erhaltene *Pyromekonäthylester* (vgl. OLIVERI-TORTORICI, *Gaz. chim. ital.* **30**. II. 16; **32**. I. 56; C. 1900. II. 635; **1902**. I. 936) durch direkte Ätherifizierung (vgl. Vf. u. SPALLINO, folgendes Ref.) gewonnen werden konnte. Die Stellung der Carboxylgruppe in der *Komensäure* wurde noch durch Vergleichung ihrer Leitfähigkeit und der der entsprechenden hydroxylfreien Pyroncarbonsäure, der *Komensäure* (vgl. Vf. u. PALAZZO folgendes Ref.) bestätigt. Auch gelang es Vf. gemeinsam mit CASTELLANA (vgl. d. dritte folg. Ref.) die Konstitution anderer Oxyppyronen klarzustellen, indem ebenfalls durch Diazokohlenwasserstoffe direkt Alkylderivate dargestellt und mit Alkali gespalten wurden. So wurde auch das *Maltol* (vgl. Vf. und TAMBURELLO, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **36**. 3407; *Gaz. chim. ital.* **33**. II. 478; C. 1903. II. 1280; **1904**. I. 667 und folgendes Ref.) als *Methylpyromekonsäure (Methyloxypyron)* erkannt und verschiedene Derivate desselben noch dargestellt. — Weitere Mitteilungen über N-haltige Derivate der Pyromekonsäure sollen folgen. (Estr. aus *Giorn. di Scienze Nat. ed Econ.* **25**. 239—44. Juni. Palermo. Chem. Univ.-Inst.; Sep. vom Vf.)
ROTH-Breslau.

A. Peratoner und F. Carlo Palazzo, *Über die Konstitution der Komensäure*. Für diese S. sind noch Zweifel zwischen der Formel I. u. II. möglich, d. h. ob die Carboxylgruppe in o- oder in p-Stellung zum Hydroxyl steht. Das analoge Verhalten der Komensäure mit der p-Oxyisophtalsäure von OST (J. f. pr. Chem. [2] **15**. 306) spricht zwar für die Formel I., doch läßt sich diese auch direkt auf Grund von Leitfähigkeitsbest. erweisen. Denn nach Unterss. vornehmlich von OSTWALD



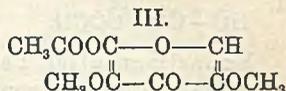
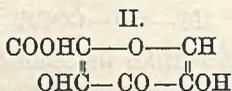
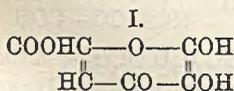
beeinflussen in einer homo- oder heterocyklischen Verb. die gegenseitigen Stellungen von Hydroxyl und Carboxyl in spezifischer Weise die Dissociationskoeffizienten K. Die p-Stellung zum Carboxyl bedingt eine Erniedrigung, die m- und besonders die o-Stellung dagegen eine Erhöhung dieser Konstante. Ein Vergleich der sorgfältig gereinigten *Komensäure* (Formel III.), nach HATTINGER und LIEBEN (*Monatshefte f. Chemie* **6**. 279) bereitet, mit der *Komensäure* ergab die Werte K 2,8 u. 2,0 für die hydroxylierte S. Danach stehen in der Komensäure Carboxyl u. Hydroxyl in p-Stellung. Diese Schlusfolgerung wird noch bestätigt durch das Verhalten der *Komanam- und Komenamsäuren* (vgl. OST, J. f. pr. Chem. [2] **29**. 63 u. HOW, LIEBIGS *Ann.* **80**. 65), die — es sind weit schwächere SS. — die Werte K 0,0266 u. 0,0241 für die letztere hydroxylierte S. ergaben. (Estr. aus *Giorn. di Scienze Nat. ed Econ.* **25**. 245—51. Juni. Palermo. Chem. Univ.-Inst.; Sep. v. Vf.)
ROTH-Breslau.

A. Peratoner u. B. Spallino, *Über einige Alkyläther der Pyromekonsäure*. Auf direktem Wege ließen sich bisher Alkyläther der Pyromekonsäure nicht oder nur in ganz minimalen Mengen gewinnen, ihre Darst. gelingt aber leicht und in fast theoretischer Ausbeute bei der Alkylierung durch Diazokohlenwasserstoffe in äth. Lsg. nach von PECHMANN (*Ber. Dtsch. chem. Ges.* **27**. 1888; **28**. 855; **31**. 2643). — *3-Äthoxyppyron*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{OC}_2\text{H}_5$. Dieser bereits von OLIVERI-TORTORICI (l. c.) beschriebene Ä. wurde in der Weise erhalten, daß zu den mit größter Vorsicht zu bereitlebenden äth. Lsgg. von Diazoäthan (0,1—0,2 g dieser Substanz in 30 ccm Ä.) in kleinen Mengen fein gepulverte, trockene Pyromekonsäure gefügt u. durch Dest. zunächst im Vakuum gereinigt wurde. Mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ liefert er (l. c.) *Ameisensäure*

und *Acetoläther*, welch' letzterer durch *p*-Nitrophenylhydrazin in salzsaurer Lsg. und Natriumacetat in das entsprechende *Hydrazon*, $C_6H_5O:N_2HC_6H_4NO_2$, F. 102° [LEONARDI u. DE FRANCHIS (Gaz. chim. ital. 33. I. 316; C. 1903. II. 281) F. 101 bis 102°] übergeführt wurde. — *3-Methoxyppyron*, $C_6H_3O_2OCH_3$. Lsgg. mit etwa 0,4 g Diazomethan genügen, 1,4 g Pyromekonsäure zu ätherifizieren. Aus 2 Tln. Lg. + 1 Tl. Bzl. Kristalle, die durch Sublimation im Vakuum bei 100–110° als harte, farblose Schuppen, F. 85°, sl. in k. W., w. Bzl. und Ä., l. in sd. Lg., erhalten wurden. Liefert bei der Spaltung mit CaO *Ameisensäure* und den von LEONARDI und DE FRANCHIS (l. c.) bereits beschriebenen *Methylacetoläther*, identifiziert noch durch sein *p*-Nitrophenylhydrazonderivat, $C_4H_8O:N_2HC_6H_4NO_2$, F. 110–111°.

Die obigen Unterss. geben eine allgemeine Methode an die Hand, die Konstitution einfacher Oxyderivate des γ -Pyrons zu ermitteln, indem man mittels Diazomethan ätherifiziert u. den gebildeten Ä. mit Alkalien spaltet. Wenn das Oxyderivat 1 oder 2 Hydroxyle in Nachbarstellung zum Carbonyl enthält, muß sich unter den Spaltungsprodd. *Methylacetoläther* oder der Ä. des *Dioxyacetons* finden, die durch ihre Nitrohydrazone charakterisiert werden können. (Estr. aus Giorn. di Scienze Nat. ed Econ. 25. 252–58. Juni; Sep. v. Vff.) ROTH-Breslau.

A. Peratoner und V. Castellana, *Über die Konstitution der Oxykomensäure (Dioxyppyrnoncarbonsäure)*. Als wahrscheinliche Konstitution der *Oxykomensäure* gilt die Formel I. (vgl. auch TICKLE und COLLIE, J. Chem. Soc. London 81. 1004; C. 1902. II. 371. 705), doch ist auf Grund der bisher bekannten Tatsachen auch eine Formel II. nicht ganz von der Hand zu weisen. Der durch Alkylierung (vgl. vorstehend. Ref.) erhaltene *Trimethyläther* der *Oxymekonsäure* lieferte bei der Spaltung mit Kalk- und Baryhydrat *Methylacetoläther* neben *Methylalkohol*, *Oxalsäure* und CO_2 , während ein *Trimethyläther* der Formel III. neben *Methylalkohol*, *Ameisen-*

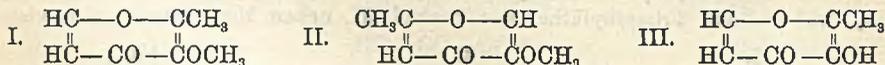


säure und Oxalsäure einen *Dimethyläther* des *Dioxyacetons*, $CH_3OCH_2COCH_2OCH_3$, hätte ergeben müssen. Damit ist die Formel I. der *Oxykomensäure* erwiesen.

Experimenteller Teil. *Monobromkomensäure*, $COOHC_5HO_2BrOH$. Diese schon von MENNEL (J. f. pr. Chem. 26. 465) beschriebene S. entsteht am besten, wenn man a) die essigsaurer Lsg. von Brom (1 Mol.) zur essigsaurer Lsg. der Mekonsäure (1 Mol.) fügt und sogleich unter stark vermindertem Druck zur Trockene verdampft oder aber b) die fein gepulverte Mekonsäure 36–48 Stunden in dünnen Schichten Bromdämpfen aussetzt. — *Oxykomensäure*, $COOHC_5HO_2(OH)_2$. B. durch etwa 2stünd. Erhitzen von Bromkomensäure mit verd. HCl am Rückflußkühler (vgl. REIBSTEIN, J. f. pr. Chem. 24. 286). Liefert in ganz reinem Zustande bei mehrstünd. Einw. von HCl und absol. CH_3OH in der Kälte den *Monomethyläther*, $C_6HO_2(OH)_2COOCH_3$, aus absol. *Methylalkohol* schneeweiße, feine Nadeln, F. etwa 222°, l. in W., Ä., A., Aceton; verseift sich überaus leicht mit sd. W. und wasserhaltigen Lösungsmitteln. Seine Lsgg. färben sich mit Spuren von $FeCl_3$ rot, mit überschüssigem $FeCl_3$ blau. Zur Darst. des *Trimethyläthers* wurden 1–2 g dieses Ä. vorsichtig zu einer Lsg. von 0,5 g Diazomethan in 30 cem Ä. gefügt u. stehen gelassen. Aus *Methylalkohol* lange, farblose Nadeln, $C_6HO_2(OCH_3)_2COOCH_3$, F. 97°, l. in W. und A., wl. in Ä. Die k. wss. Lsg. färbt sich nicht mit $FeCl_3$. Durch etwas mit HCl angesäuertes W. wird der *Trimethyläther* bei etwa 1stünd. Kochen unter Abspaltung des Carboxymethyls zur *Dimethoxyppyrnoncarbonsäure*, $C_6HO_2(OCH_3)_2COOH$, aus W. glänzendes Schuppen, F. 242°, verseift, während bei der Spaltung

mit Baryt der Trimethyläther, wie quantitativ festgestellt wurde, 1 Mol. *Methylacetoläther*, 1 Mol. CO_2 , 1 Mol. *Oxalsäure* und 2 Mol. *Methylalkohol* lieferte. (Estr. aus Giorn. di Scienze Nat. ed Econ. 25. 259—71. Juni. Palermo. Chem. Univ.-Inst.; Sep. v. d. Vff.) ROTH-Breslau.

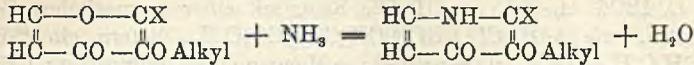
A. Peratoner und A. Tamburello, *Über die Konstitution des Maltols*. In Ergänzung ihrer früheren Mitteilungen (l. c.) weisen Vff. darauf hin, daß der *Maltolgehalt* nicht nur in den verschiedenen Teilen derselben Pflanze verschieden ist, wie schon STENHOUSE gezeigt, sondern auch bei ein und derselben Pflanzenspezies von der Gegend und vielleicht auch der Jahreszeit abzuhängen scheint. Zur Reinigung werden die Chlf.-Extrakte im RIBBERSCHEN App. (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1655; C. 1900. II. 74) im Vakuum bei 110—120° sublimiert u. aus 50%ig. A. umkristallisiert. — Die Konstitution des Maltols ergibt sich daraus, daß zunächst sein *Methylester* mit Barythydrat *Methylacetolester* (1 Mol.) neben *Essigsäure* u. *Ameisensäure* (je 1 Mol.) unter geringer Verharzung auf Kosten dieser SS. liefert und danach nur Formel I. oder II. von den 6 möglichen besitzen kann. Das Maltol selbst enthält die Methylgruppe demnach in o- oder p-Stellung zum Hydroxyl. Die Entscheidung hierüber liefs sich durch Vergleich des Maltols mit der *Pyromekonsäure* (vergl. PERATONER, Atti R. Accad dei Lincei Roma [5] 11. I. 246; C. 1902. I. 1108 und TAMBURELLO, Sep.; C. 1905. I. 348) erbringen. Im Gegensatz zu dieser S. reagiert das Maltol weder mit Amylnitrit, noch mit Diazoniumacetat, Sulfurylchlorid und Jodsäure. Eine Umlagerung in die tautomere Ketomethylenformel, wie bei der Pyromekonsäure, erscheint demnach beim Maltol ausgeschlossen; dieses wird daher auch Methyl- und Phenolhydroxyl benachbart entsprechend der Formel III. enthalten und ist danach als *2-Methyl-3-oxypyron* zu bezeichnen.



Experimenteller Teil. *Methyläther des Maltols*, $CH_3C_5H_2O_2OCH_3$. B. bei vorsichtigem Eintragen von trockenem, fein gepulvertem Maltol in eine äth. Diazomethanlsg. (fast quantitative Ausbeute). Farbloses, beständiges Öl, K_{p16} 114°, das bei Ggw. von auch nur Spuren von Verunreinigungen sich schnell rot färbt. — *Phenylcarbammat des Maltols*, $C_6H_5NHCOOC_5H_2O_2CH_3$. B. aus 0,5 g Maltol in trockenem Chlf. und 0,5 g Phenylisocyanat. Aus Essigäther harte, nadelförmige zu Rosetten vereinigte Nadeln, bei 149—150° schm. und sublimierbar. — Bei der Hydrolyse mit Erdalkalien wurden, auch quantitativ, als Spaltungsprodd. des Methyläthers des Maltols *Methylacetoläther* (1 Mol.), *Ameisen-* und *Essigsäure* (je 1 Mol.; Ausbeute an diesen SS. 75—80% der Theorie) erhalten. — Bei der allerdings negativ ausgefallenen Prüfung auf *Methylalkohol* benutzen Vff. die Methode von SANGLE-FERRIERE und CUNIASSE, wie sie von VILLAVECCHIA (Annali del Laboratorio chimico delle gabelle, Roma 1904, 5, Teil II. 343) beschrieben worden, in folgender abgeänderter Form: Wenige ccm der betreffenden Lsg. werden in einem 100 ccm-Kolben $\frac{1}{2}$ —1 Stunde mit frisch gefälltem Platinschwarz geschüttelt u. zu dem Filtrat 2 ccm einer wss. 1%ig. Phloroglucinlsg. und 1 ccm 50%ig. KOH gefügt. Auch bei Ggw. minimaler Spuren von Methylalkohol tritt sofort die charakteristische Rotfärbung ein. (Estr. aus Giorn. di Scienze Nat. ed Econ. 25. 272—89. Juni; Sep. von den Vff.) ROTH-Breslau.

A. Peratoner und A. Tamburello, *Über einige Pyridone aus Pyromekonsäure und Maltol*. Mit der Formel des Maltols als *2-Methyl-3-oxypyron* (vgl. vorst. Ref.) steht die Beobachtung von KILLIANI und BAZLEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 3118)

in einem gewissen Widerspruch, daß dasselbe mit wss. NH_3 nur ein sehr unbeständiges Ammoniumsalz bildet. Allerdings verhält sich auch die Pyromekonsäure, über deren Natur kein Zweifel ist, nach OST (J. f. pr. Chem. 19. 185) nicht anders. Ein weiterer Beweis für die Konstitution der Pyromekonsäure und des Maltols ist aber, daß die *Oxalkylderivate* dieser Verb. mit NH_3 in ganz analoger Weise wie alle anderen Pyronderivate bei einfachem Erhitzen auf dem Wasserbade nach dem Schema:



(X = H oder CH_3) die entsprechenden *Pyridone* liefern.

Experimenteller Teil. *3-Methoxy-4-pyridon*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 3\text{H}_2\text{O}$. B. bei etwa 2-stdg. Erhitzen von in verd. NH_3 gel. Methylpyromekonsäureester auf dem Wasserbade bei darauffolgendem Eindampfen. Aus W. unter Tierkohlezusatz kleine, glänzende Nadeln, F. 114° , die bei längerem Erhitzen auf 100° W. und Glanz verlieren und dann bei 173° schm.; im Vakuum sublimieren sie bei etwa 200° ; ll. in A.; unl. in anderen organischen Solvenzien; färbt sich mit FeCl_3 intensiv gelb. Liefert beim Kochen mit HJ das *3-Oxy-4-pyridon* (*Pyrokomenamsäure* von OST (J. f. pr. Chem. 27. 275). — *3-Äthoxy-4-pyridon*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{N} + \text{H}_2\text{O}$. B. analog wie die entsprechende Methoxyverb. aus dem Äthylpyromekonsäureester, nur in schlechterer Ausbeute. Aus W. unter Tierkohlezusatz glänzende, zu Rosetten vereinigte, tafelförmige Kristalle, F. $112\text{--}113^\circ$ bei raschem Erhitzen, nach längerem Erhitzen bei 100° oder nach dem Stehen im Vakuum über H_2SO_4 , F. $135\text{--}136^\circ$; im Vakuum gegen 200° sublimierend; färbt FeCl_3 gelb. Liefert mit HJ die OSTsche Pyrokomenamsäure. — *2-Methyl-3-methoxy-4-pyridon*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. B. aus dem Methyläther des Maltols und NH_3 in geringer Ausbeute. Durch Sublimation im Vakuum bei 220° und wiederholtes Umkristallisieren aus trockenem Aceton oder aus Xylol kleine, harte, glänzende Nadeln, F. 149° ; färbt sich mit FeCl_3 intensiv gelb und liefert mit sd. HJ in einer Art ZEISELSchem App. mit einem bei $50\text{--}60^\circ$ gehaltenen Kühler im CO_2 -Strom das Jodhydrat des *2-Methyl-3,4-dioxyppyridins*, glänzende, weiße Blättchen, ll. in W. Die mittels Ammoniumacetat freigemachte Base $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ bildet kleine, harte, glänzende Nadeln, im Vakuum unverändert sublimierbar, gegen 250° sich zers., l. in A. und Essigsäure, unl. in anderen organischen Solvenzien; die wss. Lsgg. färben sich mit FeCl_3 zuerst rot, dann mit größeren Mengen des Reaktivs violett und schließlich blau. Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid ein *Monoacetylprod.*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$, aus Aceton glänzende, harte Nadeln, F. $204\text{--}205^\circ$, sublimierbar. — Das durch HJ aus den 3-Methoxy- und 3-Äthoxy-4-pyridonen erhältliche *3-Oxy-4-pyridon*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N} + \text{H}_2\text{O}$, aus W. harte, farblose Nadeln, die ihr W. über H_2SO_4 im Vakuum verlieren, ll. in W. und sd. A., unl. in Ä., Chl. u. CS_2 , über 250° sich zers., ohne zu schm., gibt mit FeCl_3 eine blutrote Färbung, die auf weiteren Zusatz des Reaktivs in Violett übergeht. Es wurde zum Vergleich noch nach OST (l. c.) aus der Dioxypikolinsäure, sowie auch durch Erhitzen dieser S. im Metallbade bei 270° dargestellt und durch Kochen mit Acetanhydrid in das *Monoacetylprod.*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$, aus Bzl. harte Nadeln, F. $207\text{--}208^\circ$, übergeführt. (Estr. aus Giorn. di Scienze Nat. ed Econ. 25. 290—97. Juni; Sep. von den Vf.)

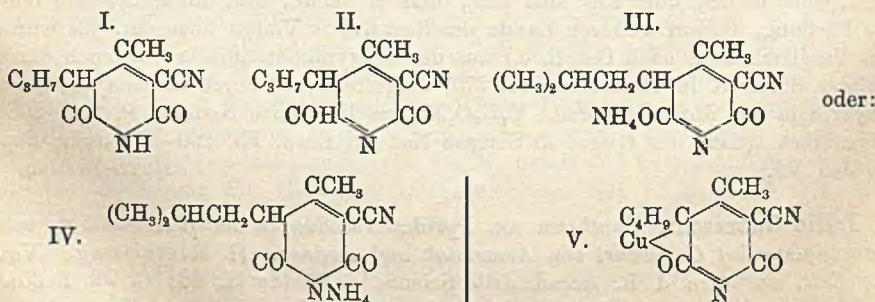
ROTH-Breslau.

Ilcilio Guareschi, *Synthesen von Pyridinverbindungen aus β -Ketonäthern und Cyanessigester bei Gegenwart von Ammoniak und Aminen*. II. Mitteilung. (Vgl. Vf., Estr. aus Mem. d. R. Accad. delle Scienze di Torino II. 46; C. 96. I. 601.) Aus früheren und den in dieser Arbeit mitgeteilten Unterss. folgert Vf. bezüglich des Verhaltens von Ammoniak gegen die hauptsächlichsten β -Acetessig- u. β -Keton-

ester: I. Die Ester mit Fettradiakalen C_nH_{2n+1} liefern einen *Aminoäther*, $C_nH_{2n+1}C(NH_2):C(C_nH_{2n+1})COOC_nH_{2n+1}$, u. ein β -*Ketoamid*, $C_nH_{2n+1}COCH(C_nH_{2n+1})CONH_2$; dieses letztere bildet dann mit Cyanessigester die cyclische Verb. — II. Die Ester mit einem der CO-Gruppe benachbarten aromatischen Radikal, z. B. $C_6H_5COCH_2CO_2C_2H_5$, geben ein *Aminoamid*, $C_6H_5C(NH_2):CHCONH_2$, u. ein β -*Ketoamid*, $C_6H_5COCH_2CONH_2$, welch letzteres auch aus dem Aminoamid leicht durch Umwandlung entsteht. (Vgl. Vf. Estr. aus Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino 39; C. 1904. II. 905.) — III. Die Ester mit einer aromatischen Gruppe in der Seitenkette, wie z. B. $CH_3COCH(CH_2C_6H_5)CO_2C_2H_5$, liefern ein β -*Ketoamid*, $CH_3COCH(CH_2C_6H_5)CONH_2$, u. ganz geringe Mengen eines *Aminoäthers*, $CH_3C(NH_2):C(CH_2C_6H_5)CO_2C_2H_5$. — IV. Mit einem zweibasischen β -Ketonester, wie Acetobernsteinsäureester, $CH_3COCH(CH_2COC_2H_5O)CO_2C_2H_5$, entsteht ein *Aminoimid*, $CH_2C(NH_2):C-CO \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} NH$, und ein β -*Ketoamid*, $CH_3COCH(NH_2COCH_2)CONH_2$. —

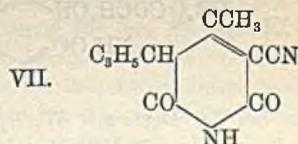
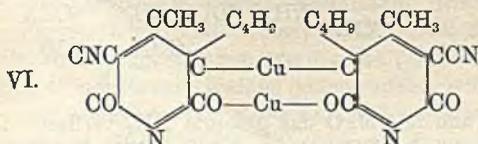
Im Grunde sind es also immer die Ketonamide, die mit Cyanessigester reagieren und in allgemeiner Rk. Dioxypyridine liefern.

Experimenteller Teil. Die Unterr. erstreckten sich auf den *Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Isoamyl-, Allyl-, Hydroxyäthyl-, Benzylacetessigester, Acetobernsteinsäure- und Benzoylessigester*. — *Propylcyanmethylglutakonimid* (α, α' -*Diketo- β -cyan- γ -methyl- β' -propyl- Δ^3 -tetrahydropyridin*) (Formel I. oder II.). B. aus 30 ccm Propylacetessigester, 240 ccm NH_3 , D. 0,91, u. 14 g Cyanessigester in Form des NH_4 -Salzes $C_{10}H_{11}(NH_4)N_2O_2$, aus sd. W. Kristalle, l. auch in k. W.; gibt mit $FeCl_3$ einen blauvioletten, mit Kupferacetat einen kristallinischen, gelben und mit $AgNO_3$ einen weissen Nd., swl. auch in sd. W. Das Glutakonimid selbst, aus der Lsg. des NH_4 -Salzes durch HCl , bildet kleine Kristalle (aus A.), $C_{10}H_{11}O_2N_2$, F. 221 bis 222°. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ violett. Mit 60%ig. H_2SO_4 liefert es beim Erhitzen die α -*Propyl- β -methyl- γ -cyanvinyllessigsäure*, $CH_3C(:CHCN)CH(C_3H_7)COOH$. Mg-Salz des Imids, Nadeln. Na-Salz, sl. in w. W. — *Propylacetamid*, $CH_3COCH(C_3H_7)CONH_2$. B. bei Einw. von Propylacetessigester auf NH_3 durch Eindampfen der wss. ammoniakal. Lsg. zur Trockne. Aus A.-Ä. glänzende, lange Nadeln, F. 105—106°, l. in W. mit neutraler Rk.; färbt sich mit $FeCl_3$ blau. Liefert in wss. Lsg. mit Cyanacetamid u. NH_3 das obige Glutakonimid. — β -*Amino- α -propylcrotonsäureester*, $CH_3C(NH_2):C(C_3H_7)CO_2C_2H_5$, entsteht bei Einw. von überschüssigem NH_3 auf den Propylacetessigester. Lange, breite, glänzende Blättchen von starkem Pfefferminzgeruch, $C_9H_{17}O_2N$, F. 44—45°, an der Luft allmählich sich gelb färbend. — Der entsprechende *Isopropylcrotonester* u. das entsprechende *Isopropylglutakonimid* wurden nur in kleiner Menge erhalten und nicht näher untersucht. — *Isobutylcyanmethylglutakonimid*, $C_{11}H_{14}O_2N_2$. B. in Form des NH_4 -Salzes (Formel III. oder IV.), aus wenig w. W. Kristalle, beim 2—3-tägigen mechanischen



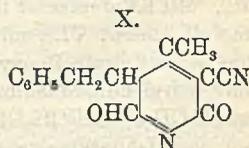
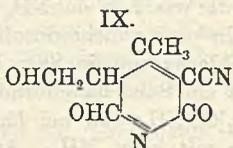
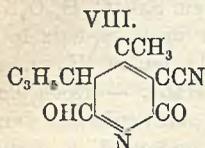
Rühren von 50 ccm Isobutylacetessigester mit 250 ccm wss. 22,5%ig. NH_3 auf Zu-

satz von 50 ccm Isobutylester und Mischen der wss. ammoniakal. Lsg. mit 20 ccm Cyanessigester. Die wss. Lsg. des NH_4 -Salzes gibt mit FeCl_3 einen blauvioletten, mit AgNO_3 einen weissen Nd., unl. in sd. W., mit BaCl_2 einen weissen Nd., wl. auch in sd. W., mit Kobaltnitrat einen rosafarbenen, in Nadeln kristallisierenden Nd. Mit CuSO_4 entsteht zunächst ein gelber Nd., beim Umrühren auf weiteren Zusatz von CuSO_4 rote, wohl wasserhaltige Kristalle, die allmählich in der Kälte, sofort in der Wärme in die wasserfreie, gelbe Form $(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{Cu}$ übergehen (vgl. auch Vf., Estr. aus Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino 34; C. 99. II. 118). Mit Kupferacetat lieferte die wss. Lsg. des NH_4 -Salzes ein Salz $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cu}$ (Formel V., bezw. VI.); mit Chinin- und Cinchoninsulfat gibt das NH_4 -Salz in der Wärme l. Ndd., mit Benzylaminchlorhydrat ein Salz, Kristalle, wl. in W., u. analog mit Äthylendiaminchlorhydrat ein Salz, nadelförmige Kristalle. — *Isobutylacetacetamid*, $\text{CH}_3\text{COCH}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{CONH}_2$. B. bei längerem mechanischen Durchrühren von Isobutylacetessigester mit konz. NH_3 . Aus W. und verd. A. farblose Nadeln, F. 92°; die wss. Lsg. färbt sich mit FeCl_3 violett. — *Aminoisobutylacetessigester*, $\text{CH}_3(\text{NH}_2)\text{C}:\text{C}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{COOC}_2\text{H}_5$. B. durch Einw. von NH_3 auf den Isobutylacetessigester. Kristalle, F. 42—43°. — Das analog wie die Isobutylverb. aus n. Butylacetessigester, Cyanester u. NH_3 erhaltene NH_4 -Salz des *n-Butylcyanmethylglutakonimids* bildet aus W. farblose Kristalle; die wss. Lsg. liefert mit FeCl_3 einen intensiven blauvioletten, mit Kupfersulfat einen ziegelroten, dann gelben, mit AgNO_3 einen kristallinisch weissen Nd., wl. in sd. W.; mit CaCl_2 und BaCl_2 entstehen reichliche Ndd., l. in sd. W., mit Kobaltnitrat ein rosafarbener Nd., aus W. rhomboedrische oder zu Bündeln vereinigte Nadeln, mit Nickelnitrat ein hellgrüner Nd., mit Chinin- und Cinchoninsulfat in der Wärme l., mit Benzylaminchlorhydrat ein wl. Nd. — *n-Butylacetacetamid*, $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CONH}_2$. B. aus n-Butylacetessigester und NH_3 . Aus W. oder A. leichte Nadeln, F. 116—117°; die wss. Lsg. färbt sich mit FeCl_3 intensiv blauviolett. — *Aminobutylacetessigester*, $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2):\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CONH}_2$, weisse, kristallinische M. von Pfefferminzgeruch. — Auch bei mehrjähriger Einw. von NH_3 auf Isoamylacetessigester liefs sich bisher nur etwas *Aminoisoamylacetessigester* von Kampfergeruch isolieren. — *Allylcyanmethylglutakonimid*. B. in Form des NH_4 -Salzes aus dem Allylacetessigester (40 ccm) durch 300 ccm 22%ig. NH_3 und Behandeln der wss. ammoniakal. Lsg. mit 20 bis 30 ccm Cyanessigester. Die wss. Lsg. des NH_4 -Salzes gibt mit Kupferacetat einen gelben, mit FeCl_3 einen intensiv blauen, mit AgNO_3 einen weissen Nd., wl. in sd. W. Mit BaCl_2 entsteht langsam ein Ba-Salz, kurze, prismatische Kristalle, mit Benzylaminchlorhydrat ein in der Kälte wl. Salz. Das durch verd. HCl frei gemachte *Glutakonimid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (Formel VII. oder VIII.), aus W. Kri-

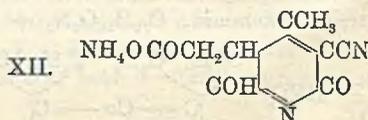
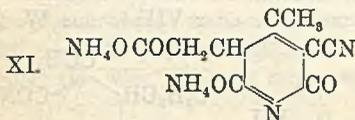


stalle, bei 99—100° ihr W. verlierend, bei 100—110° sich bläulich färbend u. bei 172—173° wasserfrei schm. Färbt sich in wss. Lsg. an der Luft violett; gibt mit Bromwasser eine kristallinische Verb., färbt sich mit Bromwasser braun, mit Nitrosodämpfen blaugrün und gibt mit konz. H_2SO_4 die *Allylcyanvinylessigsäure*. — Aus dem *Hydroxyäthylacetessigester* (17,4 ccm) nach SONNE und CHANLAROW (LIEBIGS Ann. 226. 326) bereitet, 12 ccm Cyanessigester und 30 ccm 20%ig. NH_3 scheiden sich nach 12—15 Tagen lange, farblose oder gelbliche Nadeln wohl der Formel IX. ab, l. in sd. W. und KOH ; zeigt in wss. Lsg. schwach saure Rk., färbt sich mit FeCl_3 und beim Kochen mit Bromwasser violett; K-Salz, glänzende Nadeln. — Bei

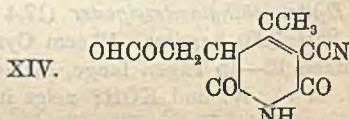
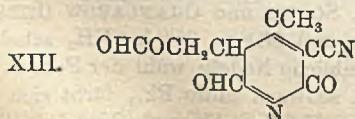
der Rk. von Benzylacetessigester mit Cyanessigester bei Ggw. von NH_3 entsteht als Hauptprod. *Benzylacetacetamid*, $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CONH}_2$ oder $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH}) : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CONH}_2$, aus W. dicke, nadelförmige Kristalle, F. 150—151°, swl. in k., ll. in sd. W., l. in A., unl. in Ä. Die neutrale Lsg. färbt sich, am besten in alkoh. Lsg., mit FeCl_3 violett und entwickelt mit sd. 20%ig. KOH NH_3 . Das wegen der geringen Löslichkeit des Benzylacetacetamids nur in geringer Menge entstehende *Benzylcyanmethylglutakonimid* (α -Keto- β -cyan- γ -methyl- β' -benzyl- α' - β' -dihydro-pyridin) (Formel X.), aus dem entsprechenden NH_4 -Salz, $\text{C}_7\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_7)\text{NH}_4\text{O}_2\text{N}_2$, lange,



farblose Nadeln, l. in k., mehr l. in w. W., durch HCl in Freiheit gesetzt, bildet aus sd. A. farblose, glänzende, kleine, kurze Prismen, $\text{C}_7\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_7)\text{O}_2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$, ihr Kristallwasser bei 100—110° verlierend, bei 215° sich bräunend und bei 217—218° schm., swl. in W. und A. Besonders die alkoh. Lsgg. färben sich mit FeCl_3 blauviolett. Mit sd. 60%ig. H_2SO_4 liefert das Imid Cyanmethylbenzylvinyllessigsäure, $\text{CH}_3\text{C} : \text{CHCN}(\text{C}_6\text{H}_7)\text{COOH}$. — Salze des Imids, aus dem NH_4 -Salz durch Doppelzersetzung bereitet. Ba-Salz, aus sd. W. farblose, glänzende Nadeln, swl. in k. W. Ca-Salz, kurze Kristalle. Mg-Salz, $(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{Mg} + 9\text{H}_2\text{O}$, aus W. farblose, glänzende Nadeln, etwas über 8 Mol. H_2O über CaCl_2 , das letzte Molekül bei 110—115° verlierend; 1 g des kristallisierten Salzes löst sich in etwa 200 g W. bei 14°. — Ag-Salz, swl., mikrokristallinischer, weißer Nd. Cu-Salz, aus der Lsg. des NH_4 -Salzes durch CuSO_4 oder Kupferacetat, l. in NH_3 unter B. des bereits vom Vf. (Estr. aus Atti della R. Accad. della R. Accad. delle Scienze di Torino 32 C. 97. I. 368) beschriebenen Cuprammoniumsalzes, $(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{Cu} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kleine, blaue Nadeln. Auch mit neutralem Chinin-, Cinchonin- u. Strychninsulfat gibt das NH_4 -Salz Ndd. — Aus dem Acetobernsteinsäureester, $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCOCH}_2)\text{COOC}_2\text{H}_5$ (50 ccm) (vergl. Vf. Estr. aus Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino 31; C. 97. I. 283), durch 2—3-tägige Einw. von 150 ccm wss. 22%ig. NH_3 entsteht auf Zusatz von 20 ccm Cyanessigester zum Filtrat das Diammoniumsalz der γ -Methyl- β -cyan- α' - β' -dioxypyridyl- β' -essigsäure, $\text{C}_9\text{H}_6(\text{NH}_4)_2\text{N}_2\text{O}_4$, wohl der Formel XI., l. in k. W., das schon im Vakuum über H_2SO_4 etwas NH_3 , beim Kochen



bezw. bei der Dest. mit W. $\frac{1}{2}$ Mol. und mit MgO das gesamte NH_3 verliert. Die wss. Lsg. gibt mit HCl einen weißen, mit FeCl_3 einen violetten Nd. Das durch HCl gewonnene saure Monoammoniumsalz, $\text{C}_9\text{H}_7(\text{NH}_4)\text{O}_4\text{N}_2$ (wohl Formel XII.), bildet einen kristallinischen Nd., wl. in k. W., F. über 280° unter Zers., u. mit MgO NH_3 entwickelnd. Die durch überschüssige HCl frei gemachte S. (Formel XIII. oder XIV.) bildet aus W. farblose Nadeln, F. 202°, l. in W.; färbt sich beim Er-

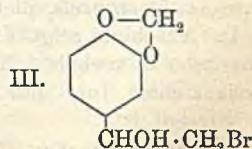
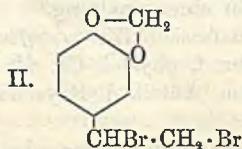
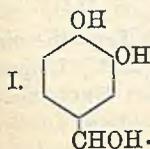


hitzen mit 5%ig. KNO_3 -Lsg. intensiv blau, mit Bromwasser schliesslich fuchsinrot und gibt mit FeCl_3 einen dunkelvioletten Nd. Aus der Lsg. des NH_4 -Salzes fällt BaCl_2 beim Durchrühren das Ba-Salz $\text{C}_9\text{H}_6\text{BaO}_4\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, lange, farblose Blättchen, wl. selbst in sd. W.; verliert sein Kristallwasser unter Zers. Ag-Salze: a) Monoverb., $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$, aus der w. wss. Lsg. der Verb. durch überschüssiges AgNO_3 . Aus dem erkalteten Filtrat glänzende, am Licht sich rosa färbende Blättchen, swl. in k. W. mit saurer Rk., über 110° sich zers., und b) Disalz, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2\text{Ag}_2$, aus der Lsg. des NH_4 -Salzes durch AgNO_3 , bei 105 – 110° sich bräunend. Das ausser dem bereits früher beschriebenen α -Aminoäthylidensuccinimid (l. c.) zu erwartende Diamid, $\text{CH}_2\text{COCH}(\text{NH}_2\text{COCH}_2)\text{CONH}_2$, liess sich noch nicht abscheiden. — Bei Einw. von 19,2 g Benzoylessigester, 11,3 g Cyanessigester u. 40 ccm NH_3 , D. 0,91, wurden erhalten: a) β -Aminozimtamid (Aminobenzoylacetamid), $\text{C}_9\text{H}_9\text{C}(\text{NH}_2) : \text{CHCONH}_2$, aus W. glänzende Blättchen, F. $164,5$ – 165° , swl. in k., l. in sd. W., A. und Ä., sl. in Essigsäure; färbt sich mit Dämpfen von $\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ rosa; gibt mit FeCl_3 in wss. oder alkoh. Lsg. eine Rosaviolettfröbung, vielleicht infolge Umwandlung in Benzoylacetamid, das übrigens, in Ergänzung früherer Mitteilungen (C. 1904. II. 905), auch seinerseits durch Einw. von konz. NH_3 schon bei gewöhnlicher Temperatur in das β -Aminozimtamid zurückverwandelt wird. — b) Cyanphenylglutakonimid, aus verd. A. Nadeln, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$, bei 100 – 110° ihr W. verlierend, bei 265 – 270° sich bräunend, gegen 285° schm., zwl. in W., l. in A., mit $\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ sich grün und beim Kochen mit Bromwasser sich rot färbend. Liefert mit 60%ig. H_2SO_4 die β -Phenyl- γ -cyanvinyllessigsäure, $\text{C}_9\text{H}_5\text{C}(\text{CHCN})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$. — Salze des Imids: NH_4 -Salz, $\text{C}_{12}\text{H}_7(\text{NH}_4)\text{O}_2\text{N}_2$, farblose Nadeln, an der Luft sich grün färbend. Mg-Salz, sehr dünne, fast gelatinöse Nadeln. Ba-Salz, $(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$, aus den Mutterlaugen des NH_4 -Salzes durch BaCl_2 , farblose Nadeln, bei 130 – 135° wasserfrei, sl. in sd., zwl. in k. W. (etwa 0,03%). Cu-Salz, aus der Lsg. des NH_4 -Salzes durch CuSO_4 , gelber Nd. Cuproammoniumsalz, $(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{Cu} \cdot 4\text{NH}_3$, blauer Nd., ist bereits früher (C. 97. I. 368) vom Vf. erwähnt worden. — Die oben mitgetheilten Unterss. sind meistens schon vor Jahren, zum Teil noch unter Mitarbeit von Pasquali, Piccinini, Issoglio, Quenda ausgeführt worden. Die erhaltene Ausbeute an den Reaktionsprodd. war bei diesen höheren Gliedern der Acetessigesterreihe entsprechend der Zunahme des Mol.-Gew. geringer, als bei den früheren Verss. Weitere Mitteilungen über Ketonäther sollen folgen. (Estr. aus Mem. della R. Accad. delle Scienze di Torino [2] 55. 19/3.* [Januar]. Turin. 26 Seiten; Sep. vom Vf.)

ROTH-Breslau.

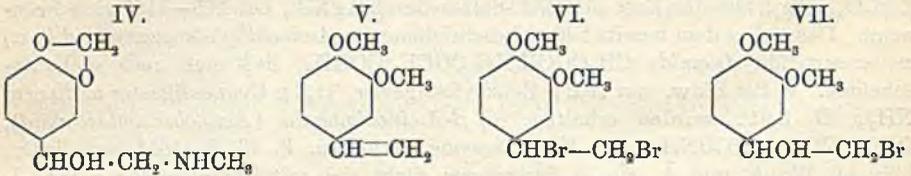
George Barger und Hooper Albert Dickinson Jowett, *Die Synthese von dem Epinephrin verwandten Substanzen*. Die Vf. haben versucht, eine Verb. von der Formel I. synthetisch darzustellen, weil diese Formel für das Epinephrin oder Adrenalin vorgeschlagen worden ist (J. Chem. Soc. London 85. 192; C. 1904. I. 816). Die Isolierung gelang jedoch nicht, wohl aber die der Äther dieser Verb.

α -3,4-Methylenedioxyphenyl- α , β -dibromäthan, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}_2$ (II.). Aus 3,4-Methylenedioxytyrol (20 g) in CS_2 (20 ccm) mit Brom bis zur Gelbfärbung. Farblose Kristalle aus $\text{CS}_2 + \text{PAe}$. F. 82 – 83° . — α -3,4-Methylenedioxyphenyl- β -brom- α -oxyäthan, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{Br}$ (III.). Aus dem Dibromid mit wss. Aceton. Kristalle aus verd.



A. F. 107 – 108° . — β -3,4-Methylenedioxyphenyl- β -hydroxyäthylmethylamin (IV.).

Aus vorhergehender Verb. und Methylamin in alkoh. Lsg. beim Kochen. Sirup. Pikrat, $C_{16}H_{13}O_3N, C_6H_5O_7N_3$. Kristalle aus A. oder W. F. 178°. Chloroplatinat, $(C_{10}H_{13}O_3N)_2H_2PtCl_6$. Amorphes Pulver. F. unscharf. — *3,4-Dimethoxystryrol*, $C_{10}H_{12}O_2$ (V.). Aus Methylvanillin u. Magnesiumjodmethyl. Öl. $K_{p_{10}}$ 120—125°. — α -*3,4-Dimethoxyphenyl- α,β -dibromäthan*, $C_{10}H_{11}O_2Br_2$ (VI.). Aus voriger Verb. mit Brom. Kristalle aus Bzl. + PAe. F. 102°. — α -*3,4-Dimethoxyphenyl- β -brom- α -hydroxyäthan*, $C_{10}H_{13}O_3Br$ (VII.). Aus dem Dibromid mit wss. Aceton. Kristalle



aus CS_2 . F. 68°; l. in A., Ä., Bzl., CS_2 ; unl. in W. und PAe. Die entsprechende Methylaminverb. wurde als Sirup erhalten und lieferte kein krist. Salz. Bei der Oxydation gab sie Veratrumsäure.

Das *Piperonyldibromid* von MAMELI (Gaz. chim. ital. 34. I. 358; C. 1904. II. 214) vom F. 160° entsteht auch durch Bromierung aus dem Bromhydrin vom F. 108°. Es hat nicht die angegebene Formel $C_{10}H_9O_3Br_2$, sondern $C_6H_5O_3Br_2$, ist also nicht das Dibromid sondern das *Dibromhydrin*, $CH_2 : O_3 : C_6H_5Br \cdot CHOH \cdot CH_2Br$. Es entsteht auch aus dem Dibromid vom F. 82° mit PCl_5 . (Proceedings Chem. Soc. 21. 205—6. 30/6.; J. Chem. Soc. London 87. 967—74. Juli. London. The Wellcome Research Lab.)
POSNER.

A. Astruc, Piperazinmonomethylarsinat. Zur Darst. dieser Verb. löst man einerseits 1,94 g Piperazinhydrat, $C_4H_{10}N_2 \cdot 6H_2O$, in k., andererseits 2,80 g Monomethylarsinsäure, $CH_3 \cdot AsO(OH)_2$, in h. 90%ig. A. und mischt die beiden Fl. Das Piperazinmonomethylarsinat, $[CH_3 \cdot AsO(OH)_2]_2 \cdot C_4H_{10}N_2 \cdot 2H_2O$, beginnt sogleich auszukristallisieren. Weiße, verfilzte Nadeln, die bei 95—100° wasserfrei werden und bei 130° unter Zers. schm.; l. in der Kälte im gleichen Gewicht W., in 33 Teilen 90%ig. A., in 69 Tln. absol. A. Die wss. Lsg. reagiert Phenolphthalein gegenüber sauer, Poirierorange gegenüber alkal.; sie wird durch Bleizucker, Bleiessig, $AgNO_3$ u. $HgCl_2$ weiß, durch Pikrinsäure u. Uranacetat gelb, durch Jodjodkalium schwarzbraun gefüllt, durch $BaCl_2$, $FeCl_3$, Magnesiainmischung etc. dagegen nicht verändert. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 839—42. 20/7.)
DÜSTERBEHN.

Walter Neumann, Über Peptone. In einer großen Reihe von Vers., die auch graphisch veranschaulicht sind, hat Vf. für die SIEGFRIEDSchen Peptone die elektrische Leitfähigkeit, für das Pepsinfibrinpepton α auch die Wasserstoffkonzentration bestimmt werden. In Übereinstimmung mit SIEGFRIEDS früheren Ergebnissen zeigte sich, daß *Pepsinfibrinpepton* u. *Glutinpepton* dreibasische SS. u. zweiseitige Basen sind, und daß *Trypsinfibrinpepton α* und *β* (*Antipepton α* und *β*) zweiseitige SS. und einsäurige Basen darstellen. Die Peptone gehören nicht zu den Pseudosäuren u. Pseudobasen, die Einw. von verd. SS. oder Alkalien besteht in einem einfachen Neutralisationsprozess, nicht in einer Spaltung.

Im Anschluß zeigt Vf., daß sich *Wasserstoffsuperoxyd* in alk. Lsg. wie eine einbasische S. verhält. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 216—51. 20/7. [22/5.] Leipzig. Physikal.-chem. Inst. und chem. Abteil. d. Physiolog. Inst.)
NEUBERG.

M. Siegfried, Zur Kenntnis der Peptone. Im Hinblick auf die voraufgehende Arbeit von W. NEUMANN, weist Vf. darauf hin, daß man ein anderes Äquivalent-

gewicht der Peptone aus den Leitfähigkeitsbest. als aus den Ba-Salzen berechnet. Ähnlich wie man aus Asparaginsäure und Glutaminsäure nicht die Ba-Salze $C_4H_5NO_4Ba$ und $C_6H_7NO_4Ba$, sondern die Salze $(C_4H_5NO_4)_2Ba$ und $(C_6H_7NO_4)_2Ba$ erhält, sind in den Ba-Salzen der Peptone nicht alle H-Atome ersetzt. Die aus den Ba-Verbb. berechneten Äquivalentgewichte sind größer als die aus der Leitfähigkeit hergeleiteten und stehen zu diesen in einfacher Beziehung. Verss. an *Glutaminsäure* und *Asparaginsäure* ergaben, daß wenn man CO_2 in die barytalkal.



Lsg. bis zur neutralen Rk. einleitet, Salze vom nebenst. Typus ganz glatt entstehen. Dampft man im Platintegel ein und trocknet bei 110° bis zu konstantem Gewicht, so erhält man so genaue Zahlen, als ob die sauren Ba-Salze kristallisiert wären. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 252—57. 20/7. [21/5.] Leipzig. Chem. Abteil. des Physiolog. Inst.) NEUBERG.

Wolfgang Heubner, *Zur Fibringlobulinfrage. Bemerkungen zur gleichnamigen Arbeit von W. Huiskamp*. W. HUISKAMP hat kürzlich (Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 182; C. 1905. I. 1660) die Anschauung SCHMIEDEBERGS bekämpft, nach der bei der Gerinnung 1 Mol. Fibrinogen 1 Mol. Fibrin und 1 Mol. Fibringlobulin liefert. Vf. weist darauf hin, daß HUISKAMPS als rein angenommene Fibrinogensg. wechselnde u. nicht unerhebliche Mengen von Paraglobulin enthalten haben kann, so daß seine Resultate namentlich bezüglich der Trennung von Fibrinogen und Fibringlobulin durch Koagulation bei Erhitzung auf 58° nicht beweiskräftig sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 355—56. 20/7. [7/6.] München.) NEUBERG.

Richard Burian, *Zu den Versuchen von Kutscher und Seemann über die Oxydation der Nukleinsäuren mit Calciumpermanganat*. Vf. hält die Berechtigung seiner Einwände gegen die Verss. der genannten Autoren aufrecht; er führt aus, daß die oxydative B. der Harnsäure im Organismus des Säugetiers völlig sicher ist und daß für diese Frage das Verhalten von Purinbasen gegen Permanganat extra corpus belanglos ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 351—54. 20/7. [28/5.] Neapel.) NEUBERG.

Physiologische Chemie.

Karl Müller, *Die chemische Zusammensetzung der Zellmembranen bei verschiedenen Kryptogamen*. In der Zellmembran der: I. Alge *Cladophora glomerata* wies Vf. Xylan und Dextrozellulose, bei der: II. Flechte *Cladonia rangiferina* kleine Mengen Pentosane und Chitin, Galaktan u. Dextrozellulose nach, während Lichenin fehlt. Im isländischen Moos, *Cetraria islandica*, finden sich Pentosan, Dextran und Galaktan, aber kein Chitin. In *Evernia prunastri* wurden Hemizellulosen, Galaktan und in geringer Menge Chitin nachgewiesen, Pentosane fehlen. Das darin von STÜDE (LIEBIGS Ann. 131. 241) entdeckte *Everniin* wird durch Auskochen der Flechte mit W. und Ausfällung durch A. erhalten. Die Verb. ist sehr klebrig und kann nur durch wiederholte Umfällung von einem Teil der beigemengten Mineralbestandteile getrennt werden. Nach deren Abzug ist die Zus. gleich $C_7H_{15}O_6$, während STÜDE seinem unreinen Prod. die Formel $C_6H_{15}O_7$ gegeben hat. Die Oxydation mit HNO_3 ergibt d-Zuckersäure; von Lichenin ist das *Everniin* bestimmt verschieden. *Ramalina fraxinea* enthält vermutlich Lichenin. — III. Lebermoose. *Leioscyphus (Jungermannia) Taylori (Hook)* enthält Xylan, Araban, Methylpentosan und Dextrozellulose; qualitativ die gleichen Bestandteile finden sich bei *Mastigobryum trilobatum*. — IV. Laubmoose. Bei *Sphagnum cuspidatum* wurden Xylan und Dextrozellulose, bei *Polytrichum commune* Dextro-

zellulose und in kleiner Menge Pentosane beobachtet; wahrscheinlich ist auch ein aromatischer Bestandteil zugegen. — Der Nachweis der Zuckerarten geschah nach bekannten Methoden, bezüglich der Reinigung und Vorbehandlung des Materials mufs auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 265—98. 20/7. [1/6.] Freiburg i. B. Chem. Lab d. Univ. Philosoph. Fakultät.) NEUBERG.

T. F. Harvey und J. M. Wilkie, *Das Fett von Nux vomica*. Vf. haben aus 2 verschiedenen Mustern Brechnufs sich das fette Öl durch Extraktion selbst dargestellt. Die Fette hatten Gehalt an Glycerin 8,8%, an Unverseifbarem 12,0—12,4%, an freien Fettsäuren als Ölsäure berechnet 6,9 und 56,7%, bei einer dritten Probe 35,4%, D¹⁵. 0,8638, Jodzahl 79,3—73,8, VZ. 170,6—168,9, REICHERT-WOLLNY-Zahl 1,33—0,70. Das Unverseifbare hatte Jodzahl 112,9—89,1, Acetylzahl 105,9, spezifische Drehung in Chlf.-Lsg. +39°. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 718—19. 15/7. [24/5.] Nottingham.) WOY.

Otto Tunmann, *Über die Harzgänge von Gingko biloba*. Die Ergebnisse seiner Studie fafst Vf. wie folgt zusammen. — 1. *Gingko biloba* besitzt Gänge in den Deckblättern der Knospen, in den Blattstielen und Blättern, in der Rinde jüngerer Zweige und im Mark, nie im Holz. — 2. Die Gänge der Knospendeckblätter ersetzen in gewissem Grade die Kolliteren der Winterknospen. — 3. Die Entw. ist schizolysigen. — 4. Die B. der resinogenen Schicht erstreckt sich nicht nur auf die nach dem Ganginneren gerichteten Membrane, sondern auch auf die Zwischenwandschichten des Kanalgewebes. — 5. Mit der B. des Sekrets steht vornehmlich Gerbstoff in inniger Beziehung, der sowohl im fertigen Kanalgewebe, als auch in den Begleitzellen stets in großen Mengen auftritt. (Z. Österr. Apoth.-V. 43. 701—4. 22/7. 725—27. 29/7.) DÜSTERBEHN.

W. Issajew, *Über die Malzoxydase*. Schon lange ist die katalytische Wrkg. des Malzes auf H₂O₂ bekannt. Vf. stellt fest, daß im Extrakt von Malz mit 50%ig. Glycerin sowohl eine direkt wirksame Oxydase wie indirekt wirkende Peroxydase zugegen ist. Beim Schütteln mit Luft und Pyrogallollsg. wird O absorbiert u. CO₂ entwickelt. „Tetrareagens“ (Tetramethyl-p-phenylendiaminchlorhydrat) wird violett, Guajak blau. Die Oxydase beeinflusst nur autoxydable Verbb., deren Oxydation sie beschleunigt, z. B. p-Aminophenol, Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Oxyhydrochinon und gallussaures Kalium. Die Malzoxydase ähnelt BERTRANDS Lakkase, wirkt aber schwächer u. reagiert z. B. nicht mit Tyrosin. Aus Pyrogallol erzeugt sie nur bei Ggw. von H₂O₂ Purpurogallin. Durch erhöhte Temperatur wird die Oxydase geschwächt, aber bei 1½ Atmosphären Wasserdampf noch nicht vollkommen zerstört, am besten wirkt sie bei neutraler Rk., indem SS. wie Alkalien hindern. HgCl₂ und Tannin vernichten die Oxydase, vielleicht durch B. unl. Ndd., A. von 20% schädigt wenig, A. von 40% schon erheblich. MnSO₄ in geringer Konzentration ist ohne Einfluß, in stärkerer erfolgt Hemmung, ein weiterer Unterschied von der Lakkase. Die Oxydase ist während der Keimung der Gerste tätig, ihre Wirksamkeit nimmt bis zum 8. Tage zu und dann einen konstanten Wert an; bekanntlich verhalten sich andere Malzenzyme, wie die Diastase, ähnlich. — Der Malzextrakt enthält in geringer Menge leicht oxydierbare Substanzen, die größtenteils durch A. von 80% niedergeschlagen werden, aber zur Zeit unbekannt sind. — Das Verhalten der Guajakrk., die nur bei Ggw. von H₂O₂ positiv ausfällt, und die B. von Purpurogallin aus Pyrogallol, die ebenfalls nur bei Anwesenheit von H₂O₂ eintritt, zeigt, daß im Malzextrakt auch eine Peroxydase vorkommt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 331—50. 20/7. [6/6.] Warschau. Lab. f. Technologie der Kohlehydrate.) NEUBERG.

R. Lépine und Boulud, *Über die Verteilung des Zuckers zwischen Plasma und Blutkörperchen*. Die *Glucuronsäure* ist in den Blutkörperchen lokalisiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 175—77. [17/7.*]) ABDERHALDEN.

Manfred Bial, *Über den Befund gepaarter Glucuronsäuren in der Galle*. Vf. zeigt am Gallenfistelhund, daß nach Verabfolgung von Menthol sich in der Galle *Mentholglucuronsäure* findet; nach Ausfällung der Galle mit Bleizucker findet man die gepaarte Verb. im Bleiessignd. Durch Zerlegung desselben mit verd. H_2SO_4 und nachfolgendem Erhitzen erhält man einerseits Menthol, andererseits freie Glucuronsäure, die beide nachgewiesen werden konnten. Aus dem Übertritt in die Galle folgt, daß gepaarte Glucuronsäuren auch in den Darm transportiert werden; Vf. untersuchte deshalb das Verhalten der *Mentholglucuronsäure* zum Darminhalt. Dabei wird sie durch Fäulnis, wie HILDEBRANDT schon für eine andere gepaarte Glucuronsäure nachgewiesen hat, bei Körpertemperatur schnell (z. B. schon nach $1\frac{1}{2}$ —4 Stunden) gespalten; das Menthol tritt frei auf, die Glucuronsäure wird weiter verändert. Der nicht in den Harn gelangende, sondern den Darmgallenweg nehmende Teil der Glucuronsäureausscheidung ist nicht bestimmbar. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 258—64. 20/7. [26/5.] Berlin. Speziell-physiolog. Abt. des Physiolog. Inst.) NEUBERG.

Wl. Gulewitsch und R. Krimberg, *Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln. II. Mitteilung. Über das Carnitin*. Aus dem Fleischextrakt, aus dem Vf. und AMIRADŽIBI früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 30. 565; C. 1900. II. 1157) das Carnosin dargestellt haben, kann man eine neue Base, das *Carnitin*, wie folgt gewinnen:

500 g Fleischextrakt werden mit Phosphorwolframsäure gefällt, der Nd. mit $Ba(OH)_2$ zerlegt, mit H_2SO_4 neutralisiert und mit so viel Ag_2SO_4 versetzt, daß mit $Ba(OH)_2$ eine schwarze Fällung auftritt. Der entstandene Nd. wird abfiltriert und zum Filtrat Barytwasser bis zur Ausfällung gefügt, wodurch Carnosin entfernt wird. Ein Teil desselben bleibt in dem 9 l betragenden Filtrat jedoch in Lsg. Dieses wird mit H_2SO_4 angesäuert, mit H_2S entsilbert, filtriert, durch Einengen mit MgO vom NH_3 befreit und dann von neuem mit $Ag_2SO_4 + Ba(OH)_2$ behandelt. Das Filtrat wird wieder mit H_2SO_4 und H_2S behandelt und dann mit Wismutkaliumjodid ausgefällt. Die ausfallenden harzigen Klumpen werden mit W. gewaschen und durch Verreiben mit Bleihydroxyd zerlegt. Die entbleite Fl. reagiert stark alkal.; nach Neutralisieren mit H_2SO_4 scheiden sich Kreatin und Kreatinin aus. Nach Entfernen der H_2SO_4 mittels $Ba(OH)_2$ und Neutralisation wird mit HCl neutralisiert, eingengt und das Chlorhydrat mit absol. A. extrahiert, und der Auszug mit einer h. konz. alkoh. Lsg. von $HgCl_2$ gefällt. Der in h. W. l. Teil des Hg -Nd. wurde mit H_2S zerlegt, konz. und mit A. extrahiert und mit H_2PtCl_6 gefällt. Der Nd. bildet nach Kristallisation aus h. A. von 80% kleine, kurze Prismen vom F. 214—218° und der Zus. $C_{14}H_{32}N_2O_6PtCl_6$. Die zu Grunde liegende freie Base hat die Formel $C_7H_{15}NO_3$; sie reagiert stark alkal., das Chlorhydrat und Nitrat sind ll., das letztere ist kristallisiert und ist lävo gy r ($[\alpha]_D$ ist ungefähr = -22°). Es enthält die Base auf 1 Atom N 3 Atome O, stellt demnach vermutlich einen neuen Typus dar. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 326—30. 20/7. [3/6.] Moskau. Medizin.-chem. Lab.) NEUBERG.

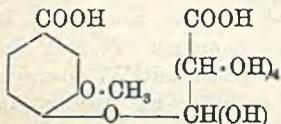
J. de Rey-Pailhade, *Untersuchungen über den Philothionwasserstoff*. Vf. hat die Einw. von freiem O und Oxydationsmitteln auf den Philothionwasserstoff studiert. Zu unterscheiden ist zwischen dem *Philothion*, einem l. Eiweißstoff, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach eine Diastase vorstellt, und dem *Pseudophilothion*,

einem koagulierten Eiweißstoff, welchen man durch Erhitzen einer sehr schwach angesäuerten Philothionlg. erhält. Das Pseudophilothion bildet mit $S H_2S$; beide Körper sind sehr nahe verwandt, aber nicht identisch. — Wird Eierweiß in stark verd., mit Essigsäure sehr schwach angesäuertes Lsg. koaguliert, so entsteht Pseudophilothion, welches erst nach 15-stdg. Erhitzen auf $120-130^\circ$ seine Eigenschaft, bei 40° mit $S H_2S$ zu entw., verliert. Bei gewöhnlicher Temperatur widersteht das Philothion des Eiereiweißes der Wrkg. des Luftsauerstoffs, während das Philothion der Bierhefe durch den Luftsauerstoff rasch zerstört wird. Durch Einw. von 10 Vol. 6%ig. *Wasserstoffsperoxyd* auf 1 Vol. Eiereiweiß wird das Philothion in der Kälte ebenfalls nicht zerstört, wohl aber, wenn das Gemisch nach dem Ansäuern zum Sieden erhitzt wird, oder aber, wenn die Einw. bei gewöhnlicher Temperatur wochenlang andauert. Ebenso wird aktives Pseudophilothion durch 5 Minuten langes Kochen mit H_2O_2 zerstört. *Salpetrige Säure* vernichtet das Philothion sehr rasch.

Spargelspitzen, Austern, gesalzener Schinken und Wurst enthalten Philothion und bisweilen etwas freien H_2S . Das Muskelgewebe der Fische u. der Säugetiere ist nach der Zubereitung in der Küche pseudophilothionhaltig. Da im allgemeinen die philothionhaltigen Substanzen beim Erhitzen etwas H_2S entw., so ist der gasförmige H_2S ein Bestandteil der gewöhnlichen Nahrung des Menschen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 850—54. 20/7.)

DÜSTERBEHN.

Y. Kotake, *Über das Schicksal des Vanillins im Tierkörper*. PREUSSE hat früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 4. 213) angegeben, daß *Vanillin* im tierischen Organismus zu Vanillinsäure oxydiert wird, u. daß letztere als gepaarte Schwefelsäure zur Ausscheidung gelangt. Vf. fand, daß Kaninchen bei täglicher Verabfolgung von 2 g Vanillin einen linksdrehenden Harn entleeren, aus dem nach Ausfällung mit Bleiacetat die lävogyre Verb. durch Bleiessig niedergeschlagen wird. Die Bleifällung wird mit BaS zerlegt u. das *Ba-Salz* durch A. aus der konz. Lsg. ausgefällt. Durch mehrfaches Lösen in W. und Ausfällung durch A. wird es gereinigt, es bildet ein hygroskopisches, weißes Pulver von der Zus. $C_{14}H_{18}O_{11}Ba$. Die spez. Drehung ist $[\alpha]_D^{19.5} = -37,94^\circ$ ($l = 1, c = 1,616, d = 1,0129$). — Durch sechsständiges Kochen mit der 20-fachen Menge H_2SO_4 von 5% wird die Verb. zerlegt, als Spaltungsprodd. wurden Vanillinsäure und Glucuronsäure isoliert. Die demnach als *Glucurovanillinsäure* zu bezeichnende Verb. hat sehr wahrscheinlich die nebenstehende Konstitutionsformel. (Ztschr.



f. physiol. Ch. 45. 320—25. 20/7. [2/5.] Kyoto. Medizin.-chem. Inst. d. Univ.) NEUBERG.

Ludwig Tobler, *Über die Eiweißverdauung im Magen*. An Hunden mit hochsitzender Duodenalfistel u. unter besonderen, die physiologischen Verhältnisse möglichst schonenden Kautelen, bezüglich deren Details aufs Original verwiesen werden muß, hat Vf. folgendes festgestellt. Niemals wird die ganze verabfolgte Nahrung gleichzeitig verdaut, sondern die Lsg. vollzieht sich an den oberflächlichen, der Magenwand anliegenden Schichten. Bereits wenige Minuten nach der Mahlzeit beginnt die Ausstoßung der ersten Verdauungsprodukte; diese gelangen bei Verwendung von rohem Fleisch hauptsächlich in dünnflüssiger Form in den Darm. Die Entleerung geschieht schufweise und wird regelmäsig durch reflektorischen Pylorusschluss unterbrochen, der von dem sauren Chymus ausgelöst wird. Mit dem Vorrücken der Verdauungsperiode nimmt die Dauer des Pylorusschlusses zu. Das zugeführte Fleisch tritt in den Darm zum größten Teil in gelöster Form (50—65%), nur ca. 20% sind noch ungelöst; der gelöste Teil besteht zu 80% aus Pepton, der Rest aus Albumose. Im Magen selbst werden 20—30% des Eiweißes resorbiert.

Bei Verhinderung des Pylorusreflexes erfolgt der Verdauungsakt schneller, aber es ist mehr Eiweiß ungelöst; im gelösten Teil überwiegt Albumose über Pepton. (Ztschr. f. physiol. Ch. 45. 185—215. 20/7. [20/5.] Heidelberg. Kinderklinik der Univ.)
NEUBERG.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Gawalowski, *Die neue Eisensulfatquelle „Hudec“ in Raitz*. Das W. dieser vor 2 Jahren von A. HUDEC erschlossenen Quelle hatte die Temperatur 7,3°, D. 1,0042 und enthielt in 1000 Teilen 0,76 (1905:0,75) FeSO₄, 0,91 Na₂SO₄, 0,28 MgSO₄, 0,22 MgCl₂ etc. Es ist demnach ein salinisch-vitriolisches W., welches hinsichtlich seines FeSO₄-Gehaltes mit dem von Ratzes-Bozen, Mitterbad-Ulenthal, Alexis-Muskau u. a. rivalisieren kann und zu Bädern verwendet werden soll. (Pharm. Post. 38. 444 bis 445. 30/7.)
HAHN.

W. Korentschewski und A. Zimmermann, *Sanitär-hygienische Untersuchung des chinesischen Bohnenöles*. Bohnenöl wird in China in größtem Umfange hergestellt und als Speise-, wie als Leuchtöl verbraucht. 4 dem Handel entnommene Ölproben hatten D¹⁵. 0,9264—0,9287, E. —14,6 bis —15,3°, VZ. 207,9—212,6, Ätherzahl 203,9—207,7, Fettsäure 93,6—94,3%, E. derselben 16—17°, F. 20—21°, Jodzahl 114,8—137,2, Säuregrade 1,8—15,4. Das Bohnenöl ist in frischem Zustande ein gut verdauliches, wertvolles Nahrungsmittel. (Chem.-Ztg. 29. 777—78. 22/7. Charbin. Chem.-bakt. Lab. des I. Militärhospitals.)
WOY.

Philip Schidrowitz und Frederick Kaye, *Zur Chemie des Whiskys*. (Forts. von SCHIDROWITZ, J. Soc. Chem. Ind. 21. 814; C. 1902. II. 533.) Die Nebenprodd. der Gärung hängen einerseits von der Art der Rohmaterialien, andererseits von der Arbeitsweise ab. Bei der Malzdarrung zur Bereitung des Whiskys wird nur Torf verwendet, ferner bei der Dest. die Blase mit direktem Feuer geheizt. Bei Laboratoriumsverss. erhielten Vff. durch übertriebene Erhitzung der Blase sehr erhöhte Mengen jener Nebenprodd., die sich sonst nur in Spuren im Whisky zeigen, und die als Prodd. einer trockenen Dest. der Rohfaser zu betrachten sind, z. B. Basen der Pyridin- und Pyrrolreihe, Phenole, Nitrite, neutrale KW-stoffe, Mercaptane, Carbonate, Sulfide, Thiocyanate, CO₂, SO₂, H₂S. Alle diese Stoffe wurden in ganz jungem Whisky auch nachgewiesen, nicht dagegen in älterem, gelagertem Whisky, so daß der Reifungsprozefs dieses Branntweins wesentlich in Beseitigung dieser Nebenprodd. durch Umsetzung und Oxydation zu bestehen scheint. Andererseits werden obige Nebenbestandteile aber auch in Whisky angetroffen, der durch nicht stark überhitzten Dampf abgetrieben war. Hierdurch ist die Zurückführung der B. dieser Nebenprodd., namentlich des Furfurols, allein auf eine Folge direkter Feuerung der Blase und stellenweise trockener Dest. unmöglich gemacht. Vff. möchten daher alle diese für eine irgendwie stattgehabte trockene Dest. sprechenden Nebenprodd. schon auf Zersetzungsprodd. des Torfs bei der Malzdarre zurückführen.

Vff. teilen sodann die Ergebnisse der Unters. von 57 Whiskyproben verschiedener Produktion mit, deren starke Schwankungen im Gehalt an Gesamt-S., nicht flüchtige S., Ester, höheren Alkoholen, Aldehyden u. Furfurol Vff. besonders betonen. Beim Lagern übt die Holzart des Fasses augenscheinlich einen erheblichen Einfluß auf die Art der Umsetzungen der Nebenprodd. aus, die z. B. durch Kirschholz sehr beschleunigt zu werden scheinen. Sichere Beziehungen zwischen der Menge der einzelnen Nebenbestandteile und der Güte, bezw. dem Preise der Whiskysorten waren nicht aufzufinden. Doch zeigten gute Sorten einen gewissen Ausgleich der Nebenprodd.,

während in schlechten Sorten gewisse Körpergruppen zu stark hervortraten oder andererseits fehlten. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 585—89. 15/6. [1/5.] London.) Wox.

P. Buttenberg, *Über havarierten bleihaltigen Thee*. Thee wird bekanntlich allgemein in Bleifolienpackung exportiert. Solange die Ware trocken bleibt, ist mit dieser Packung eine Gefahr für die Gesundheit kaum verknüpft. Sobald die Packung aber feucht wird, z. B. durch Havarie, tritt alsdann Oxydation und Lsg. des Bleies ein. Bei einer großen durch Havarie beschädigten Theesendung fand Vf. 0,0156—0,0208% Blei im Thee. Die Gleichmäßigkeit des Gehaltes läßt den Schluß zu, daß bei den betreffenden Proben weniger eine rein mechanische Beimengung, als eine gleichmäßige Infiltration von Blei vorlag. Der nicht beschädigte Thee hatte 7,33% W., 34,3% wss. Extrakt, 2,58% Kaffein, 5,59% Mineralbestandteile, davon 60,3% in W. l., 6,24% in HCl unl. Der havarierte Thee gleicher Sendung hatte 9,05% W., 26,8% wss. Extrakt, 2,47% Kaffein, 4,20% Mineralstoffe, davon 40,9% in W. l., 10,95% in HCl unl. Die Kaffeinbest. wurde nach der von KATZ (Verh. d. Ges. Deutsch. Nf. u. Ärzte 1902. 664) abgeänderten BEITERSchen Methode ausgeführt. Havariertes Thee, der in Bleifolie verpackt war, ist unter allen Umständen vom Verkehr als Genußmittel auszuschließen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußsm. 10. 110—17. 15/7. [3/6.*] Hamburg. Staatl. hyg. Inst. Vortrag auf der 4. Jahresvers. der freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker in Dresden.) Wox.

Georg Kappeller, *Zur Kenntnis einer „Rotweincouleur“*. Die sirupdicke, stark klebrige, rotbraune Fl. hatte D¹⁵. 1,1955, enthielt 43,9% Trockensubstanz, 9,8% Gesamtzucker, 1,1% Mineralbestandteile, war frei von A. Sie bestand aus einem Gemenge eines Azofarbstoffs der Bordeauxfarbstoffklasse, also eines Naphtalinderivats, und Karamel. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußsm. 9. 729—32. 15/6. Rostock. Abt. f. Lebensmittelunters. des Hyg. Inst.) Wox.

Agrikulturchemie.

K. Keilhack, *Einige Bemerkungen über die Korngröße des Dünenandes*. ATTERBERG hat (Chem.-Ztg. 29. 195; C. 1905. I. 1044) bei seiner rationellen Klassifikation der Sande und Kiese für die Korngröße 0,6—0,2 mm den Namen „Dyne“ = Dünen- oder Flugsand vorgeschlagen. Dieser Korngröße entsprechen die Sande der Küstendünen, während die ihrer Oberflächenverbreitung nach viel bedeutenderen Binnenlandsdünen, z. B. die des Weichsel- und des Warthetals, vorwiegend aus Körnern geringeren Durchmessers bestehen. (Chem.-Ztg. 29. 723. 5/7.) Wox.

Clausen, *Spezifische Wirkung der Phosphorsäure auf Haferpflanzen, gewachsen auf einem schwarzen, anmoorigen Sandboden*. Die frühere Beobachtung (J. f. Landw. 51. 77; C. 1903. I. 1040), daß P₂O₅-Düngung auf einem anmoorigen, wenig fruchtbaren Sandboden den Gesamtertrag steigerte, aber den relativen Körnerertrag herabdrückte, wurde durch weitere Feld- und Vegetationsverss. bestätigt. Trockenheit und vermehrter Luftzutritt milderte, Feuchtigkeit und damit verminderter Luftzutritt steigerte die Wrkg. so, daß auch der absolute Körnerertrag stark herabgedrückt wurde. Nach Vf. ist anzunehmen, daß der Boden an u. für sich Pflanzen hervorbringt, in denen aus physiologischen oder anatom. Gründen die Stoffwanderung erschwert ist, und daß durch P₂O₅-Zufuhr die die Stoffwanderung erschwerenden Bedingungen vermehrt werden. Hierfür spricht besonders, daß das Ausschleifen neuer Halme an den unteren Halmknoten, wenn der Haupthalm schon über die Zeit des Schossens

hinweg ist, durch P_2O_5 -Zufuhr stark begünstigt wurde. Die Unters. des Bodens und der Pflaunen hat zu einer Erklärung der vorliegenden Erscheinung nicht geführt, wenn auch die mit P_2O_5 gedüngte Pflanzen, die sich durch ein blaurote Färbung der Halme auszeichneten, eine erheblich andere Zus. zeigten, als die nicht mit P_2O_5 gedüngten. (J. f. Landw. 53. 213—28. 20/7. Heide.) MACH.

C. v. Seelhorst, unter Mitwirkung von Müther, *Beiträge zur Lösung der Frage nach dem Wasserhaushalt im Boden und nach dem Wasserverbrauch der Pflanzen*. In Fortsetzung der 1903 begonnenen Verss. (J. f. Landw. 52. 355; C. 1905. I. 115) wurden im Sommer 1904 zwei der vom Vf. benutzten großen Vegetationskästen mit Hafer, einer mit Klee bestellt und einer gebracht. Abzüglich der durch sorgfältige Schätzung ermittelten Verdunstung ergab sich für die Produktion von 1 g Hafertrockensubstanz ein Wasserbedarf von 256,7 g (Boden gehackt), bezw. 270,2 g (Boden komprimiert); im Vorjahre waren 268 g W. berechnet worden. Der Boden mit komprimiertem Boden hatte eine geringere Ernte erzeugt, infolge der durch die Kompression verlangsamten N-Umsetzungen. Da es demnach hier an einem Nährstoff gefehlt hat, erklärt es sich, daß der relative Wasserverbrauch größer war (der absolute war geringer). In demselben Sinne hat die durch die Kompression bewirkte Verminderung der Wurzelatmung gewirkt. Das Hacken des Bodens hat nicht oder kaum durch die Konservierung des W. die Ernte erhöht, sondern wohl hauptsächlich durch bessere Bodendurchlüftung, erhöhte Löslichkeit der Nährstoffe und erhöhte Wurzelatmung; der komprimierte Kasten enthielt noch genügend W., um den Ernteausfall zum großen Teil zu decken. Zur Erzeugung von 1 g Kleetrockensubstanz waren beim ersten Schnitt erforderlich 423 g W., der zweite Schnitt war vertrocknet und lieferte nur sehr geringen Ertrag, dementsprechend stieg die erforderliche Wassermenge auf 1124 g. Die Unters. der *Drainwasser* hat ergeben, daß dem Boden des gebrachten Kastens sehr viel N entzogen wurde (60 kg pro 1 ha), die Haferkästen verloren nur etwa $\frac{1}{10}$ davon, während der Verlust des Kleekastens höher war (11,8 kg pro 1 ha). Die *Brache* bedingt demnach recht bedeutende *Stickstoffverluste*, die um so größer sein werden, je tätiger und durchlässiger der Boden ist. (J. f. Landw. 53. 239—59. 20/7. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.) MACH.

C. v. Seelhorst, *Untersuchungen über das Eindringen von Regenwasser auf einem Sandboden und einem Lehm Boden*. Nach den vorliegenden Verss., zu denen $1\frac{1}{2}$ cbm fassende Vegetationskästen (s. vorstehend. Ref.) benutzt wurden, sind die Unterschiede in der Wasserverdunstung im Sand- und Lehm Boden, sowohl wenn die Böden in Brache, als auch wenn sie in der Stoppel liegen, nicht sehr bedeutend, und werden unter einer Pflanzendecke sicher noch geringer sein. Die Sommerniederschläge können daher auf einem Sandboden nicht wesentlich stärker wirken und vermögen die bedeutenden Differenzen in der wasserhaltenden Kraft der beiden Böden, wodurch die Fruchtbarkeit zum großen Teil bedingt wird, nicht auszugleichen. Auf dem mit Lehm Boden gefüllten Kasten standen der Sommervegetation 155 kg W. mehr zur Verfügung als in dem mit Heidesand gefüllten Kasten. Hieraus berechnet sich für den Lehm Boden eine lediglich durch das Winterwasser ermöglichte Mehrproduktion von 6200 kg Hafertrockensubstanz pro 1 ha. (J. f. Landw. 53. 260—63. 20/7. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.) MACH.

C. v. Seelhorst, *Untersuchung über die Verdunstung eines behackten und eines nicht behackten, in der Stoppel liegenden Bodens*. An 2 großen Vegetationskästen (s. die vorst. Referate), die Hafer getragen hatten, wurde beobachtet, daß der behackte Boden gegenüber dem nicht behackten größere Ndd. in stärkerem, schwächere Ndd. in geringerem Maße verdunstete. Die stärkere Verdunstung des

bekackten Bodens wird durch die größere Lockerheit der Oberfläche bedingt. Die wasserkonservierende Wrkg. des Hackens tritt nur dann zutage, wenn die oberste Schicht abgetrocknet ist und die tieferen Schichten vor der Einw. von Wind und Sonne schützt. Nur stärkere Ndd. dringen in die tieferen Schichten ein. Trotzdem ist das Hacken nach wie vor zu empfehlen, weil der Boden besser durchlüftet wird, weil die lockere Oberfläche die tiefer eindringenden Ndd. an der Verdunstung hindert, weil ein Teil des in die gelockerte Schicht eindringenden Regenwassers sofort von den oberflächlich liegenden Pflanzenwurzeln aufgenommen wird, und weil das Untergrundwasser besser vor der Verdunstung geschützt wird. (J. f. Landw. 53. 264—68. 20/7. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.) MACH.

C. v. Seelhorst unter Mitwirkung von Krzymowski, *Der Einfluss der Bodenkompression auf die Entwicklung des Hafers*. Aus den an 2 mit Hafer bestellten Vegetationskästen (s. die vorst. Referate) gemachten Beobachtungen folgert Vf., dass die Bodenkompression durch die Verminderung der N-Umsetzung und der Wurzelatmung das Wachstum der Pflanze in allen ihren Teilen schädigt. Die durch das Walzen bewirkte größere Widerstandsfähigkeit des *Getreides* gegen Lagern ist daher 1. auf die Verminderung der Gesamtentw. zurückzuführen, die besonders in der ersten Vegetationszeit auftritt, und 2. auf die hierdurch bewirkte Verzögerung der Schossung, infolge derer die unteren Internodien verkürzt und vielleicht auch die Halme, bezw. die Halmwände verdickt werden. Der durch das Walzen hervorgerufenen Ernteverminderung, die unter Umständen sehr bedeutend sein kann, lässt sich durch eine geringe Chilesalpetergabe entgegenwirken, ohne dass auf dem komprimierten Boden eine Übergeilung zu befürchten ist. (J. f. Landw. 53. 269—78. 20/7. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.) MACH.

S. Krawkow, *Über die Einwirkung der in Wasser löslichen Mineralbestandteile der Pflanzenreste auf den Boden*. Die Arbeiten von SCHRÖDER u. RAMANN haben übereinstimmend gezeigt, dass aus Pflanzenresten (Buchen- und Fichtenstreu, Nadeln und frischen Ästen von Fichten, bezw. Buchen- und Eichenlaub) K_2O , MgO , P_2O_5 und SO_3 energisch, CaO nur in sehr geringer Menge ausgelaugt werden. Um nun über die Absorption dieser Substanzen durch den Boden und die Einw. der Extrakte auf den Boden Aufklärung zu erhalten, hat Vf. in geeigneten Gefäßen die durch eine Schicht von Eichenlaub gegangenen Sickerwässer auf einen nährstoff- und humusarmen Boden (Mergelsand), der geringes Absorptionsvermögen für NH_3 zeigte, einwirken lassen. Die Unters. des Eichenlaubauszuges ergab wiederum, dass SO_3 , K_2O , MgO und P_2O_5 intensiv, CaO und SiO_2 nur sehr wenig ausgezogen werden. Auch Fe_2O_3 wird in ziemlich großen Mengen gel.; wahrscheinlich hat hierauf die intensiv saure, von organischen SS. herrührende Rk. des Extrakts bedeutenden Einfluss gehabt. Ein Vergleich des durch Laub und Boden und des nur durch den Boden gegangenen W. ergab, dass der Boden aus dem Laubauszug große Mengen von K_2O , P_2O_5 , MgO und organischen Substanzen zurückgehalten hatte, die wahrscheinlich bei einem reichen und tätigen Boden noch höher gewesen wären. Die organischen Substanzen wurden jedoch vom Boden nicht festgehalten und ließen sich durch weiteres Auswaschen fast vollständig wieder ausziehen. SiO_2 , Mn_2O_4 , Na_2O und Fe_2O_3 gingen ohne Absorption durch den Boden. Andererseits wurden erhebliche Mengen von CaO und SO_3 durch den Laubauszug aus dem Boden ausgewaschen infolge des eine wechselseitige Umsetzung hervorrufenden Absorptionsprozesses und infolge der Einw. der organischen SS. Die Vers. sollen fortgesetzt werden. (J. f. Landw. 53. 279—88. 20/7. München. Chem.-bodenkundl. Lab. d. Univ.) MACH.

A. Hubert, *Die Bodenanalyse und die Deutung der Analysenresultate für die Düngung der Weinrebe*. Vf. beschreibt zunächst den Gang der Bodenanalyse, wobei er sich im allgemeinen an die offiziellen von dem Comité des stations agronomiques vorgeschriebenen Methoden hält und folgende Einteilung wählt: a) Probenahme, b) mechanische Analyse (Feuchtigkeit, Kiesel, Feinerde), c) chemisch-physikalische Analyse (grober und feiner Sand, Kalkstein, Kiesel u. Silikate, Ton) und d) chemische Analyse (N, Phosphorsäure und Kalium). Sodann gibt Vf. in Tabellen eine Einteilung der Böden nach ihrer Beschaffenheit (leichte, schwere etc. Böden, Ton-, Kalk-, Kies- etc. Böden) und führt die für derartige Böden erforderlichen Düngermengen an N, Kaliumsalzen, Phosphorsäure und Gips auf, unter Berücksichtigung besonderer Ausnahmefälle u. unter Angabe der besten Anwendungsweise der Dünger. Zum Schlusse zeigt Vf. an einem praktischen Beispiel, wie an Hand der von ihm aufgestellten Tabellen ein Chemiker auf Grund der Analysenresultate einem Landwirt und besonders einem Weinbauer leicht und schnell Auskunft über die geeignetste Düngung des betreffenden Bodens geben kann. (Mon. scient. [4] 19. II. 582—88. August.)

ROTH-Breslau.

Johann Vaňha, unter Mitwirkung von Otto Kyas und Josef Bukovansky, *Welchen Einfluss hat die chemische Zusammensetzung des Gerstenkorns auf die Entwicklung, Qualität und das Produktionsvermögen der Gerste, und wie vererben sich diese Eigenschaften?* Die zur Entscheidung der vorliegenden Fragen unternommenen Vegetationsverss., bei denen Gersten gleicher Korngröße mit stufenweise zunehmender Extraktmenge, aber annähernd gleichem Proteingehalt, und umgekehrt solche mit annähernd gleichem Gehalt an N-freien Extraktstoffen, aber verschiedenem Proteingehalt auf einem guten Lehmboden angebaut wurden, haben zu folgenden Resultaten geführt: 1. Die chemische Zus. des Saatkorns ist für den zukünftigen Ertrag von hoher Bedeutung. Je reicher das Saatkorn an N-freien Extraktstoffen und an l. Eiweißstoffen, u. umgekehrt je proteinärmer es ist, desto ertragsreichere Pflanzen entstehen aus ihm. Bei gesteigertem Extraktgehalt im Saatgut und besonders durch die Abnahme an Proteinstoffen steigt der Kornertrag in höherem Maße als der Gesamtertrag. Neben der besseren Versorgung der jungen Pflänzchen mit l. N-freien Reservennährstoffen und dem bei geringerem Proteingehalt meist höheren Gehalt an Extraktstoffen ist für die Ertragserhöhung wahrscheinlich der Löslichkeitsgrad der Eiweißstoffe von entscheidendem Einfluss. — 2. In ähnlicher Weise wie der Ertrag wird auch die Gesamtzahl u. das Gesamtgewicht der Halme von der Zus. des Saatguts beeinflusst. — 3. Ein höherer Extraktgehalt im Saatgut fördert auch teilweise die Verlängerung der Halme. — 4. Die Bestockung und die Anzahl der Ähren ist um so größer, je weniger Protein oder je mehr l. Eiweiß das Saatgut enthält. — 5. Ein höherer Gehalt an Extraktstoffen und l. Eiweiß und ein niedrigerer Gehalt an Gesamtprotein wirkt auch sehr günstig auf das Ähren- u. Körnergesamtgewicht, sowie auf die Anzahl der Körner. — 6. Die Zus. des Saatguts übt keinen Einfluss aus auf das Durchschnittsgewicht der einzelnen Körner, den Spelzenanteil, die Endospermbeschaffenheit, die Gesamtkorngröße, die Keimfähigkeit und die Halmlänge. — 7. Der vermehrte Extraktgehalt des Saatguts bewirkte keine Steigerung des Extraktgehaltes der Ernte; der Extraktgehalt ist somit keine erbliche Eigenschaft. — 8. Das gleiche gilt vom Proteingehalt. — 9. Das absolute Korngewicht wurde überall fast in derselben Weise ausgeglichen; es kann nur bis zu einem gewissen Grade als vererbliche Eigenschaft angesehen werden. — 10. Ebenso glich sich der Spelzenanteil fast bei allen Sorten gleichmäßig aus. — 11. Die Endospermbeschaffenheit ist keine erbliche Eigenschaft und unterliegt großen Veränderungen besonders unter dem Einfluss der Vegetationsfaktoren. — 12. Die prozentuelle Korngröße wurde durch den Anbau unter gleichen

Verhältnissen sehr ausgeglichen. — 13. Die Keimfähigkeit und namentlich die Keimungsenergie nahmen bei allen Gersten zu; doch kann aus den Verss. kein Urteil über die Vererblichkeit dieser Eigenschaft abgeleitet werden. (Z. f. landw. Vers.-Wes. Öst. 8. 667—84. Juli. Brünn. Landw. Vers.-Stat. für Pflanzenkultur.)
MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

L. Mc J. Luquer, *Cyrtolith von Bedford (New-York)*. Das Mineral findet sich in Drusenräumen eines den Augengneis durchsetzenden Pegmatits. Es ist meist derb u. neigt zur B. rauher tetragonaler MM. In den Kernen ist die Farbe pechschwarz, nach der Peripherie hin graubraun. An den verwitterten Teilen tritt gelber erdiger Uraconit auf. Der dunklere Teil weist u. Mk. viele kleine schwarze Körner, vermutlich Uraninit, auf. Die D. des dunklen Teiles ist 3,8441, die des graubraunen Verwitterungsprod. 3,5761. WALLER fand 27,24 SiO₂, 53,56 ZrO₂, 1,14—4,35 U₂O₂, daneben etwas Yttrium, Mangan, Kupfer und Calcium. Das Mineral gleicht dem Cyrtolith von Llano County, Texas sehr. (American Geologist 33. 17—19; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. I. 374. Ref. BAYLEY.) HAZARD.

T. H. Holland, *Zusammensetzung, Ursprung und Enthydratisierung des Laterits*. Laterit ist gewöhnlich als eisenschüssiger Ton betrachtet worden, beschränkt man aber den Ausdruck Ton auf Substanzen mit Aluminiumhydroxidsilikatbasis, dann ist jene Ansicht falsch, denn im Laterit wie im Bauxit ist das Al in der Form von Hydroxyd enthalten. Kaolin muß nach Vf. aus der Liste der Verwitterungsprod. gestrichen werden, da er sich meist, vielleicht ausschließlich, durch die Einw. von unterirdischen Dämpfen auf Aluminiumsilikate bilde. Um die Tatsache zu erklären, daß ein Al-Silikat unter tropischen Verhältnissen eine vollständigere Zers. erleidet, als unter den die Kaolinisierung bewirkenden Bedingungen (Tiefe und hohe Temperatur), kommt Vf. zu der Annahme, daß bei der Lateritbildung niedere Organismen (*Bacillus nitrificans*?) beteiligt sind. Mit diesen treten vielleicht Formen auf, die den Bakterien ähnlich sind, die Eisenoxydulverb. zu oxydieren vermögen, und die, indem sie die Kieselsäure kolloidal niederschlagen, gestatten, daß dieselbe durch gleichzeitig entstehende, verd., alkal. Lsgg. fortgeführt wird. Durch diese Annahme würde erklärlich, weshalb der Laterit auf die Tropen beschränkt oder dort wenigstens am stärksten entwickelt ist, ferner daß die Grenze zwischen dem weichen Zersetzungsprod. und dem absolut frischen Gestein eine so scharfe ist, obwohl die Lateritschicht 100 Fufs und mehr mächtig ist, drittens daß sich Laterit wohl in mittleren Höhen, nicht aber der längeren Winter wegen in mittleren Breiten bildet, und daß viertens der Laterit ein Oberflächenprod. ist. — In Bezug auf die Entw. konkretionärer Struktur im Laterit verbunden mit Wasserabgabe, wird angenommen, daß in Verb., in denen ein Konstituent nur lose gebunden ist, die kristalline Affinität, die Neigung zur Kristallbildung, stärker ist als die chemische Affinität, daß mit anderen Worten die Bildungswärme eines Kristalls von Fe₂O₃ größer ist als der Wärmewert der Verb. (Fe₂O₃·3H₂O). Daher kann sich kristalliner Hämatit spontan auf Kosten von amorphem Limonit bilden. In ähnlicher Weise werden die 2 Mol. W. im Gibbsit (Al₂H₂O₄·2H₂O) mit großem, spezifischem Volumen durch die B. von einem Diasporkristall (Al₂H₂O₄) ausgeschieden. Angenommen, daß der Wechsel der Entropie in der thermalen Formel ausgedrückt werden kann, so muß der Wert (AlOH₂·AlHO₂) als größer betrachtet werden als (AlHO₂·H₂O) und Limonit und Gibbsit sind beide als bei tropischen Temperaturen unbeständig anzusehen, wenn sie zusammen auftreten. Da das Eisenoxyd eine größere Tendenz zur Dehydratisierung zeigt als das korrespondierende Aluminium-

oxydhydrat, wirkt es wahrscheinlich als katalytisches Agens, es würde daher unsicher sein, nach dem Laterit urteilend, anzunehmen, daß reiner Gibbsit die Kraft spontaner Dehydratation besitzt. (Geological Magazine [4] 10. 59—69; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. I. 374—75. Ref. BUSZ.) HAZARD.

G. Tschernik, *Über die Natur und chemische Zusammensetzung eines neuen, dem Ancylyt ähnlichen Ceritminerals.* Im Feldspat eines granitischen Geschiebes aus Westrußland saßen bis 1,5 mm große, scheinbar oktaedrische, durchsichtige Kriställchen, teils dunkelbraun, teils gelb mit braunem Stich. Beide Arten besitzen Glasglanz, muscheligen Bruch, Härte 4—5, sind vor dem Lötrohr unschmelzbar, werden aber matt, undurchsichtig und verlieren den Glanz, gleichzeitig wird das gelbe Mineral hellbraun, das dunkle aber ändert seine Farbe nicht. Strich des ersteren hellgelb, des letzteren braun. Beide Mineralien geben im Kolben viel W. ab und sind ll. in HCl. Zus. 1. des braunen, 2. des gelben Minerals unten. Nach der großen chemischen Ähnlichkeit dürften 2 Varietäten derselben Spezies vorliegen, deren Formeln sich ausdrücken lassen wie folgt: $4\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3 + 3\text{CaCO}_3 + \text{FeO} + 3\text{H}_2\text{O}$ u. $4\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3 + 3\text{CaCO}_3 + \text{MnO} + 3\text{H}_2\text{O}$. Vom Ancylyt unterscheiden sich die Mineralien durch das Fehlen von SrO und ThO₂, vom Parisit durch das Fehlen von F. Unter der Annahme, daß Sr durch Ca ersetzt sein kann, nennt Vf. das braune Mineral *Eisenkalkancylyt*, das gelbe *Mangankalkancylyt*:

	Ce ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃ + Nd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	FeO	MnO	
1.	44,58	2,85	2,57	Sp.	5,36	—	
2.	35,61	6,47	7,74	Sp.	—	5,55	
	BaO	CaO	CO ₂	H ₂ O	Unl.	Summe	D.
1.	Sp.	13,01	23,78	6,97	—	99,12	4,298
2.	Sp.	12,83	23,70	6,94	0,22	99,06	3,962.

(Verh. Min. Ges. St. Petersburg 41. 43—54; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. I. 375 bis 376. Ref. DOSS.) HAZARD.

W. C. Brögger, *Über die chemische Zusammensetzung des Xenotims.* Gegenüber der Annahme von KRAUS und REITINGER, Xenotim sei Hussakit, aus dem die Schwefelsäure ausgelaugt sei, letztere sei in BLOMSTRANDS Analyse frischen Xenotims von Arö übersehen worden, hebt Vf. hervor, daß hierfür kein Anhalt vorliege. HEIDENREICH fand in BLOMSTRANDS Analysenrest kaum mehr als 0,01% Schwefelsäure, die noch dazu von den Reagenzien herrühren konnte. Weiteres, ganz frisches, durchsichtiges Material vom gleichen Fundorte war völlig schwefelsäurefrei. Bei der sonstigen tatsächlich großen Übereinstimmung sind Hussakit u. Xenotim vielleicht als verschiedene Glieder derselben Mineralgattung zu betrachten. Hussakit kann ein Xenotim sein, in dem dem Orthophosphat YPO₄ ein Sulfat in geringer Menge beigemischt ist. Die Verb. $5\text{YPO}_4(\text{SO}_4\text{Y})\text{PO}_3$ (Hussakit von Dattas) dürfte keine feste stöchiometrische sein, sondern vom normalen Xenotim zum Hussakit und event. weiter könne eine vollständige Übergangsreihe existieren (vgl. Z. f. Kristall. 37. 550—79; C. 1903. II. 903). (Nyt Magazin for Naturvidenskaberne 42. 1; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. I. 384—85. Ref. SCHEIBE.) HAZARD.

G. Tschernik, *Über die Natur und chemische Zusammensetzung eines im Kaukasus gefundenen Monazitsandes.* In einer vorwiegend aus Magnetit bestehenden Schlichprobe von Probeschurfen im Gebiet von Batum nahe der türkischen Grenze wurden folgende, zum Teil technisch wichtige Mineralien nachgewiesen: 1. *Monazit* in Form kleiner, abgerundeter Körnchen von honiggelber Farbe. D.

5,185, Härte wenig über 5, stark durchscheinend. Nach der Analyse ist das Mineral dem von Dillingsö bei Moos am ähnlichsten, enthält aber weniger ThO_2 u. Al_2O_3 , dagegen mehr Y_2O_3 . — 2. *Titaneisen* in magnetischen Körnern, D. 5,02. — 3. *Eisenglanz* in Schuppen, D. 5,21. — 4. *Orangit* in größeren, unregelmäßigen Bruchstücken, stark abgerundet, D. 5,36. — 5. *Samarskit* in größeren, abgerundeten Körnern und Bruchstücken. Härte nahe 6, D. 4,955 (in der Analyse ein Fehler, da die Summe nicht stimmt):

	TiO_2	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	P_2O_5	ThO_2	Y_2O_3	Ce_2O_3
2.	12,82	0,11	79,14	—	6,87	0,32	Sp.	—	—	—	—	—
3.	—	8,96	89,50	0,42	—	—	0,16	0,07	—	—	—	—
1.	—	1,02	Sp.	1,84	—	—	—	0,36	29,39	1,01	7,69	36,17
4.	—	16,55	0,30	—	—	0,20	—	2,30	—	68,71	1,33	0,73
5.	—	—	11,10	—	—	2,67	—	5,32	—	0,32	5,08 ¹⁾	9,43.
		La_2O_3	$(\text{Pr}, \text{Nd})_2\text{O}_3$	H_2O	+ Glühverl.			U_3O_8		PbO		SnO_2
1.		11,97	9,32			0,25		—		—		—
4.		—	—			6,43		1,20		0,90		Sp.
5.		6,35				0,40		3,92		Sp.		0,08
		K_2O	+ Na_2O	Ta_2O_5	+ Nb_2O_5	ZrO_2		WO_3				Summe
1.		—	—	—	—	—		—				99,03
4.		0,24	—	—	—	—		—				98,89
5.		0,60	—	47,37	—	4,40		1,33				98,92 ²⁾ .

¹⁾ + Er_2O_3 , ²⁾ Spuren von CuO .

An eine technische Verwertung ist der geringen Mengen wegen vorläufig nicht zu denken. (Verh. Min. Ges. St. Petersburg 41. 115—63; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. I. 385—87. Ref. Doss.)

HAZARD.

A. K. Coomaraswamy, *Korund an primärer Stätte bei Kandy, Ceylon*. Korund war bisher nur in den Edelsteinsanden auf Ceylon bekannt. Vf. fand Saphir in einem stark zersetzten granulitischen Gestein bei Tenna Hena, östlich von Kandy. Das Gestein besteht hauptsächlich aus Orthoklas, Mikroperthit mit Plagioklas, Biotit, etwas Granat, grünem Spinell u. Zirkon, Quarz wurde nicht gefunden. Die Saphire erreichen $\frac{3}{4}$ Zoll im Durchmesser, sind aber trotz der blauen Farbe wegen Undurchsichtigkeit, starker rhomboedrischer Spaltbarkeit und basischer Absonderung nicht zu verwenden. (Geol. Mag. [4] 10. 348—50; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. II. 13—14. Ref. Busz.)

HAZARD.

D. Pantanelli, *Spezifisches Gewicht und Refraktionsindizes des geschmolzenen Quarzes*. Der mittels zweier Prismen bestimmte Brechungskoeffizient ist für die durch ein blaues Glas erhaltene rote Linie 1,4543 und 1,4560 im Mittel 1,4551; für die Mitte der blauen Zone 1,4620 und 1,4645, im Mittel 1,4632, also in beiden Fällen niedriger als beim Quarz. Die Doppelbrechung war bei dem geschmolzenen Quarz ganz verschwunden. D. war mit 2,192 gleichfalls unter der des Quarzes u. ebenso die Härte. (Proc. verb. Soc. Tosc. scienze Nat. Pisa 14. 67—68; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. II. 14. Ref. BAUER.)

HAZARD.

G. D'Achiardi, *Einige Mineralien aus den turmalinführenden Gängen im Granit von S. Piero in Campo (Elba)*. Neu aufgefunden sind: Eisenkies, Arsenkies, Rutil, lavendelblauer Apatit, Lepidolith und Stilbit. Der letztere stammt von Fonte del Prete, ist trüb, weiß, gelb und perlmutterglänzend, hat vollkommene Spaltbarkeit nach {010} und folgende Zus.:

H ₂ O bei 110°	Glühverl.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O + Na ₂ O	Summe
2,73	15,64	57,91	15,85	Sp.	7,88	Sp.	0,68	100,69.

(Proc. verb. Soc. Tosc. di Sc. Nat. Pisa 8/5. 1904. 9 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. II. 34—35. Ref. BAUER.) HAZARD.

A. Krejčí, *Das Gold aus der Otava bei Pisek und die vergesellschafteten Mineralien.* Vf. hat im Sommer 1903 705 kg Flusssand durchgewaschen, wie solcher bereits im frühen Mittelalter verwaschen worden ist, es fanden sich darin 170 Goldflitterchen im Gesamtgewicht von 3,3 mg (also 1 g pro 200 t). Die beige-sellten 414 g schwerer Sand bestanden aus Rutil, Magneteisen, Ilmenit, Granat, Zirkon, Monazit, Xenotim, Disthen, Spinell, Anatas, Titanit, Turmalin. (Abh. d. böhm. Akad. 1904. Nr. 3. 13 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. I. 365—66. Ref. SLAVIK.)

HAZARD.

V. de Sousa Brandão, *Eine bemerkenswerte Lagerstätte von Riebeckit.* Dieses reichste Riebeckitvorkommnis befindet sich in einem Na₂O-reichen Granulit bei Alter-Pedroso, Prov. Alemtejo, der mit Natronsyenit und mit dem Arfvedsonitgneis (vielleicht Riebeckitgneis) von Cevadaes bei Campo Maior in Verbindung steht, u. der dem Granulit vom Gloggnitzer Schlofsberge sehr ähnlich ist. Der Riebeckit bildet darin große linsenförmige, helle MM., seine Individuen sind bis 40 cm lang und 15 cm dick. Es wäre möglich, das Mineral tonnenweise zu gewinnen, die Lissaboner geologische Landesanstalt hat 1500 kg gesammelt, darunter eine individualisierte M. von 45 kg. Das Mineral ist bläulichschwarz mit gemeinem Glanz und graulich- bis grünlichblauem Strich. Härte 5,5—6, D. 3,4. Vor dem Lötrohr ist es leicht zu glänzendschwarzer, magnetischer Kugel schmelzbar. Es ist in Albit mit mehr oder weniger Mikroklin eingewachsen, enthält Einschlüsse von Biotit, Magnetit, Albit, Zirkon und violetter Flussspat, auf Hohlräumen und Klüften in ihm sitzen Magneteisenoktaeder, grüner Flussspat und schwarzer Magnesiaglimmer. (Lissabon 1903. 16 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. I. 378—80. Ref. BAUER.) HAZARD.

F. W. Clarke, *Gesteinsanalysen aus dem Laboratorium des U. St. Geological Survey.* Es werden 1672 sehr vollständige Analysen aufgeführt, nämlich 1047 von eruptiven und kristallinen Gesteinen, 100 von daraus getrennten Mineralien, 60 von Sandsteinen, Quarziten und Kieselsintern, 234 von Carbonatgesteinen, 60 von Schiefen, 109 von Tonen u. Verwitterungsböden, 62 von Meteoriten u. daraus isolierten Mineralien. Aus diesen Analysen berechnet Vf. die unten angegebene durchschnittliche Zus. der Gesteine der Erdrinde. Für die mittlere mineralische Zus. macht er in Betreff der wichtigsten Bestandteile folgende Angaben: Apatit 0,6, Titanmineralien 1,5, Quarz 12, Feldspat 59,5, Biotit 3,8, Amphibole u. Pyroxene 16,8%.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO							
59,87	15,02	2,58	3,40	4,06	4,79							
Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O bei 100°	H ₂ O über 100°	TiO ₂	ZrO ₂							
3,39	2,93	0,40	1,46	0,72	0,03							
CO ₂	P ₂ O ₅	S	Cl	F	BaO	SrO	MnO	NiO	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Li ₂ O	
0,52	0,26	0,11	0,07	0,02	0,11	0,04	0,10	0,03	0,05	0,03	0,01.	

(U. St. Geol. Survey Bulletin Nr. 228; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. I. 410—11. Ref. LINCK.) HAZARD.

W. Mackie, *Gesteinsanalysen und daraus zu ziehende Schlüsse.* Vf. glaubt, man könne aus dem Zustand der klastischen Feldspatkörner in Sedimentgesteinen

Rückschlüsse ziehen auf die klimatischen Verhältnisse, unter denen sich die Sedimente bildeten. Alkalireiche, d. h. frische Feldspäte dürften für trockenes oder kaltes, alkaliarme und wasserreiche für warmes, feuchtes Klima zur Zeit des Sedimentabsatzes sprechen. Von 34 Sand-, bzw. Sandsteinanalysen enthielten gerade die ältesten am reichlichsten frische Feldspäte, ebenso verhielten sich von den jüngeren sandigen Sedimenten die glacialen und postglacialen Sande zu den ganz recenten. — Die untersuchten Granite zerfallen in graue u. rote, erstere enthalten durchschnittlich nur 66,94% SiO_2 , dagegen 4,475% Eisenoxyd u. 2,43% CaO . Die viel saureren roten Granite enthalten dagegen über 75% SiO_2 bei oft nur sehr geringen Mengen von CaO , MgO und Fe . Bei den Dioriten nimmt vom Centrum gegen die Peripherie die SiO_2 zu, ein Serpentin hatte den extremen Phosphorsäuregehalt von 0,81%. Bei den Sandsteinen bemerkt man in den späteren geologischen Perioden ein Anwachsen des SiO_2 -Gehalts, der Höhepunkt ist im Triassandstein mit 89,75% SiO_2 erreicht, in den jüngeren Formationen fällt das Fe_2O_3 . Der Gehalt an P_2O_5 ist auch in den modernen Sanden annähernd derselbe, wie in den Eruptivgesteinen und kristallinen Schiefen. Das Verhältnis der Phosphorsäure zu Chlor entspricht manchmal dem, das aus dem Vorhandensein von Chlorapatit berechnet werden könnte, mehrfach ist aber auch ein Cl-Überschuss vorhanden. In einem Falle ergab die Granit- u. Nebengesteinsanalyse, daß der Granit Fe , MgO , möglicherweise auch K_2O abgegeben, dafür CaO aufgenommen hat. Auch in anderen Fällen haben pegmatitische Gesteine den Schiefen Kalk entnommen u. Granaten gebildet; harte, splitterige, wohl sehr rasch abgekühlte Biotitgranitgänge zeigen keine derartigen endomorphen Kontakterscheinungen.

Im Durchschnitt enthalten die Granite 1,5%, die kristallinen Schiefer 2,56%, die basischen Massengesteine 7,12% CaO , der Durchschnittsgehalt aller dieser Ausgangsprod. für die klastischen Sedimente an CaO beträgt 2,94%. Dieser Durchschnittsgehalt wird in keinem Falle von den Sedimenten erreicht, die Sand- und Sandsteinanalysen ergaben nur 0,24 (beim Torridonsandstein) bis 1,28 (recenter Flufssand) CaO . Durch diese Zahlen scheint dem Vf. ein Maß für die Intensität der chemischen Verwitterung gegeben zu sein, welche die kalkführenden Silikate auf dem Wege vom anstehenden Gestein bis zum Sediment zerstörte, und da CO_2 hierbei wohl der Hauptfaktor ist, dürfte dieses Gas früher in viel größerer Menge vorhanden gewesen sein, als heute. Entsprechend lieferten die älteren, nicht dolomitischen Kalksteine von Kentucky mehr CaO , P_2O_5 , Na_2O , als die jüngeren, je mehr CaO nämlich aus den Silikaten gelöst wird, desto größer muß sein Anteil am Aufbau der Carbonate sein.

Was die Alkalien anlangt, so ergaben die Granite 4,27% K_2O , 2,81% Na_2O = 7,08% Alkali, die kristallinen Schiefer 2,41% K_2O , 2,20% Na_2O = 4,61% Alkali, die basischen Massengesteine 1,18% K_2O , 1,83% Na_2O = 3,01% Alkali, der Gesamtdurchschnitt dieser primären Gesteine beträgt 2,98% K_2O , 2,26% Na_2O = 5,24% Alkali. Demgegenüber weisen klastische Gesteine auf Grund von 34 Analysen nur 2,08% K_2O , 0,61% Na_2O auf, das Verhältnis $\text{K}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O}$ ist hier 3,37% gegenüber 1,32% bei den ursprünglichen Gesteinen, hat sich also sehr zu Ungunsten des letzteren verschoben.

Bezüglich des Verhältnisses zwischen kristallinen Schiefen (metamorphischen Gesteinen) und klastischen Sedimenten gibt es drei Möglichkeiten: 1. entweder stammen die kristallinen Schiefer nicht sämtlich von Sedimenten her, oder 2. die Verwitterung zur Zeit jener Sedimentbildung muß eine andere gewesen sein, als heute oder bei den nichtmetamorphen Sedimenten, oder 3. wenn den kristallinen Schiefen Sedimente zu Grunde gelegen haben, die in ähnlicher Weise durch Verwitterung primitiver Gesteine entstanden sind, wie alle historischen Sedimente, so muß, auf einem uns unbekanntem Wege, die Möglichkeit vorgelegen haben, diesen

Sedimenten das verloren gegangene Alkali, insbesondere Natrium wiederzugeben. Da wir für die letzte Annahme keine Anhaltspunkte besitzen, sind wir genötigt, wenigstens für einen Teil der kristallinen Schiefer den sedimentären Ursprung auszuschließen. Bezeichnend für sedimentäre kristalline Schiefer sind nach Vf.: SiO_2 über 78%, Al_2O_3 unter 11%, wenig Kalk, wenig Alkali, besonders Na_2O stark hinter K_2O zurückbleibend. Kennzeichen eines Ursprungs aus Massengesteinen sind: 1. SiO_2 nicht über 78%, 2. Al_2O_3 nicht unter 11%, 3. der Gehalt an CaO richtet sich nach dem Gehalt an sonstigen Basen und variiert von 0 in sauren Gesteinen bis zu verhältnismäßig hohen Prozenten bei basischen Gesteinen; 4. hoher Prozentsatz von Alkalien, Natrium dabei nicht wesentlich gegen K_2O zurückbleibend, in sauren Gesteinen; niedriger oder mäßiger Alkaligehalt, dabei Na_2O vorherrschend, in basischen Gesteinen; 5. die Pauschanalyse weicht nicht wesentlich von der eines bekannten Massengesteins ab. — Der Vf. findet nun, daß von seinen kristallinen Schiefen drei durch niedriges CaO und Überwiegen von K_2O über Na_2O fraglos dem sedimentären Typus entsprechen, nämlich ein gneifsähnliches Gestein mit eckigen Feldspatbruchstücken, ein Quarzit und ein Tonschiefer. Zweifellos eruptiv sind jedoch zwei Gneifsvarietäten, ein grüner Schiefer, ein Hornblendeschiefer und ein dunkler Glimmerschiefer, die teils viel CaO , teils das für Eruptivgesteine charakteristische $\text{K}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O}$ aufweisen. Etwas zweifelhaft bleiben ein Gneifs, ein Glimmerschiefer, sowie zwei wahrscheinlich durch Granitintrusion beeinflusste Stücke. Bemerkenswert ist, daß die Eruptivgneise eine andere chemische Zusammenfassung haben, als typische Granite und jedenfalls nicht aus diesen durch Dynamometamorphose entstanden sein können. (Transact. of the Edinburgh Geol. Soc. 8. 33 bis 60; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. I. 414—17. Ref. PHILIPPI.) HAZARD.

A. E. Nordenskjöld, *Kolm*. Kolm, eine bituminöse Kohle, bildet kleine, linsenförmige MM. in cambrischen Alaunschiefern Westergötlands und Nerikes u. ist reich an Uran. Die Asche enthält davon 1—3%, ferner als auffallende Bestandteile Ni, Zn, Cu, Mo, V, Spuren von Cerit- u. Gadoliniterden. Auch die Asche der in den schwedischen Eisenerzlagern vorkommenden anthracitähnlichen Mineralien führt oft Uran. So enthielt die Asche eines solchen aus Dannemora nach G. LINDSTRÖM: 72,66 SiO_2 , 0,68 Al_2O_3 , 16,17 Fe_2O_3 , 0,18 MnO , 0,14 ZnO , 0,06 UO_2 , 7,71 CaO , 0,21 MgO , 0,40 K_2O , 0,15 Na_2O . — Ein asphaltähnliches Mineral der Grube Lilla Kallmora gibt, wenn es rein ist, nur 13% Asche mit einem Gehalt von 7% UO_2 nebst Cerit- und Gadoliniterden. — *Grahamit* aus Pennsylvanien gab 2,6% Asche, die 2% UO_2 u. 2% NiO enthielt. — Der *Huminit* ERKMANS aus dem bituminösen Gneifs von Nullaberg ist auch uranhaltig. Er enthält 44,17 C, 1,63 H, 19,62 O, 0,31 N, 22,74 H_2O , 11,48 Asche, und in dieser sind rund 1,7 SiO_2 , 50 Al_2O_3 , 20 CaO , 5 Ceriterde, 2 UO_3 , 2,5 MgO , 3% Alkali nebst etwas Pb, Cu, Fe, Cl, S, P_2O_5 (vgl. hierzu C. 1903. II. 67). (Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Ak. Förhandling 1901. Nr. 7. 505; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. I. 368. Ref. R. SCHEIBE.) HAZARD.

A. Liversidge, *Die Boogaldi-, Baratta Nr. 2 und 3-, Gilgoin Nr. 1 und 2- und Eli Elwah- oder Hay-Meteoriten, New-South-Wales*. 1. Boogaldi, gefunden 1900, wiegt 2057 g, D^{14} 7,85, birnförmig, mit Schmelzrinde. Analyse 1. Zahlreiche Vers. bestätigen die Ggw. von etwas Gold und Platin, außerdem Spuren von As, P, C, S, Cr. — 2. Baratta, schon länger bekannt, neuerdings 2 Stücke von 31,5, bez. 48 Pfund und D. 3,706, bez. 3,429 gefunden. Das erste Stück gab Analyse 2a (metallischer Anteil 2,63% des Ganzen) und 2b (nichtmetallischer Anteil). — 3. Gilgoin, Chondrit, 1889 gefunden, ein Stück von 67,5 Pfund und D. 3,857, 2 Meilen von dem einst damit zusammenhängenden zweiten 74 Pfund schweren Stück

mit D. 3,757 gefunden. Beide sind reich an Nickeleisen u. scheinen etwas Au zu enthalten. Analyse 3a magnetischer, 3b nichtmagnetischer Anteil. — 4. Eli Elwah, Chondrit, verwittert, 1868 gefunden. 0,474% wasserlösliche Bestandteile, gibt bei 110° 0,534% W. ab. Pauschanalyse 4.

	Fe	Ni	Co	Cu	S	O u. Unbest.	Unl. in HCl	Summe
1.	91,14	8,05	0,48	0,28	—	—	0,04	99,99
2a.	81,108	8,527	0,121	—	—	—	1,855	91,611
3a.	82,455	8,345		—	Sp.	7,692	1,507	100,00

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	Ni	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	S	P
2b.	41,673	1,163	10,103	15,656	4,81	2,708	25,819	0,613	0,087	2,061	0,067
3b.	42,690	4,980	6,698	12,665	0,28	17,530	12,661	0,744	0,104	2,535	0,135
4.	39,470	2,870	9,176	17,056	1,010	1,605	25,583	0,735	0,109	2,299	0,100

2b, 3b, 4 außerdem mit Sp. MnO, 4 mit Sp. Cl. (Journ. and Proc. of the R. Soc. N. S. Wales 1903. 341—59; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. I. 395—97. Ref. LINCK.) HAZARD.

A. Brezina, *Tektit von beobachtetem Fall*. Als Tektite bezeichnete F. E. SUESS (Jahrb. geol. Reichsanst. Wien 50. 193—382; C. 1901. I. 591) die besondere, die Moldawite, Billitonite und Australite umfassende Gruppe der Meteoriten. Die noch immer hinsichtlich der außerirdischen Natur dieser Meteoritengruppe geäußerten Zweifel beseitigt der am 17. Mai 1855, 6 Uhr p. m., auf dem Hofe des Gutes Igast bei Walk in Livland beobachtete Fall eines Tektiten. Unter grellem Licht und furchtbarer Detonation fielen eine Anzahl bimsstein- oder lavaähnliche Körper von dunkelbrauner, aschgrauer oder braunroter Farbe mit zusammenhängender glatter Schlackenrinde. D. 2,679 (gepulvert und ausgepumpt), 2,310 (unverändert und gekocht), 1,54 (unverändert und nicht gekocht). Die Analyse paßt gut auf die von Budweiser und Trebitscher Moldawiten.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Glühverl.	Summe
80,87	9,93	2,45	0,20	0,75	1,58	3,13	0,76	0,32	99,99.

(Anzeiger Wiener Akad. Math.-naturw. Kl. 1904. 11/2. 3 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1905. I. 399—400. Ref. BAUER.) HAZARD.

Analytische Chemie.

Wilh. Thörner, *Beitrag zur Bestimmung der Porosität von Baumaterialien etc.* Vf. hat seine Methode zur Best. der Porosität und D. von Hochofenbrennmaterialien, wie Koks und Holzkohle (Stahl u. Eisen 4. 594) auch zur gleichen Best. an Baumaterialien ausgearbeitet. In Fig. 23 füllt man bei geöffneten Hähnen E u. K durch T W. ein, bis dieses bei L überläuft. Nach Beendigung des Ablaufens stellt sich der App. auf O ein. Man neigt den App. nunmehr zurück, bis sich C ganz und D teilweise gefüllt hat, schließt den Hahn E, entfernt den Hahnaufsatz H u. bringt die aus möglichst großen Stücken hergestellte, zum Ausfüllen der Poren mit W. aufgekochte und wieder auf Zimmertemperatur abgekühlte Stückprobe im Gewicht von 250—500 g (je nach Dichte) nach dem Abtropfen des überschüssigen W. in das Glasgefäß A. Nun setzt man den Helmaufsatz mit geschlossenem Hahn K wieder auf, stellt unter das Abflußrohr L einen kleinen Messcylinder M, öffnet den Glashahn E des Messrohres und läßt durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes K die Fl. langsam aus dem Messrohre zurückfließen, bis das Volumometergefäß A

vollständig angefüllt ist, und das W. gerade aus dem Abflußrohre *L* ausfließen will. Dann schließt man schnell den Hahn *K* und kann nun das gesuchte Verdrängungsvolumen direkt in cem an dem Mefßrohre ablesen. Sollte hierbei schon etwas Fl. in den vorgeschalteten Mefßcylinder *M* übergetreten sein, so ist das Vol. derselben genau abzulesen und dem gefundenen Vol. zuzuzählen. Ist das durch die Stückprobe verdrängte Fl.-Vol. größer als 250 cem, so läßt man durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes *K* so lange von der Verdrängungssfl. in dem Mefßcylinder *M* abfließen, bis eben das Vol. 250 cem im Mefßrohr erreicht ist, und addiert zu diesem die im Mefßcylinder aufgefangenen cem. Ist dagegen das verdrängte Vol. kleiner als 200 cem, so läßt man mittels einer Pipette 25 oder 30 cem W. durch den Trichter *T* nachfließen, liest nach einigen Minuten das so erhaltene Vol. im Mefßrohr ab und subtrahiert von diesem die zugesetzten cem.

Fig. 24 stellt einen vereinfachten App. dar. Er faßt bis *M* genau 1 l. Man tariert den mit der Probe beschickten App., füllt ihn dann bis zur Marke *M* mit destilliertem W. und wägt nochmals. Das so gefundene Wassergewicht in g, bzw. cem von 1000 abgezogen ergibt das Vol. des von der porenhaltigen Substanz verdrängten W. oder, mit anderen Worten, den Raum in cem, welchen die Substanz u. Poren einnehmen. Oder man mißt direkt das Wasserquantum, welches erforderlich ist, um das Volumenometer bis zur Marke *M* anzufüllen. Aus

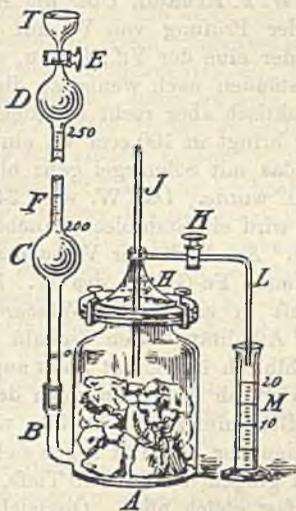


Fig. 23.



Fig. 24.

einer Anzahl mitgeteilter Bestst. geht hervor, wie ungemein verschieden die Porosität der Baumaterialien ist, und wie sehr empfehlenswert es sein dürfte, die Größe der Porosität der bei einem Neubau zu verwendenden Baumaterialien vorher zu bestimmen und in Zukunft der in hygienischer Beziehung so wichtigen Permeabilität oder natürlichen Ventilation der Gebäudemauern mehr Beachtung zu schenken. Die Apparate sind von C. GERHARDT-Bonn zu beziehen. (Chem.-Ztg. 29. 744—46. 12/7. Osnabrück. Städt. Untersuchungsamt.)

WOY.

Leo Ubbelohde, *Der wahre Tropfpunkt und ein Apparat zu seiner Bestimmung.* (Z. f. angew. Ch. 18. 1220—25. — C. 1905. I. 1615.) ROTH-Breslau.

Heinrich Mehring, *Die Glühverlustbestimmung bei der Bodenanalyse.* Der beim Glühen eines Bodens entstehende CO_2 -Verlust wird nach den Unterss. des Vfs. durch Zugabe von Ammoniumcarbonatlsg. und erneutes Trocknen nicht in der gewünschten Weise wieder ersetzt. Während bei reinem CaCO_3 das Austreiben der Kohlensäure und ihr Wiederersatz durch Ammoniumcarbonat gelingt, wenn auch erst durch Wiederholung der Operationen, wird beim Glühen natürlicher

carbonathaltiger Böden (Vf. hat mit einem Lehmboden, einem humosen Sandmergelboden und dem Ober- und Untergrund eines durch Düngung an CaO und Humussubstanzen angereicherten Tonbodens gearbeitet) nur ein Teil des CO₂ ausgetrieben und durch Ammoniumcarbonat auch nur zum Teil wieder ersetzt wird, während außerdem ein Teil der Gewichtszunahme als Wasseraufnahme anzusehen ist, die der Hauptsache nach von seiten des Al₂O₃ erfolgt. Aus der Glühverlustbest. kann daher kein sicherer Schluss auf irgend einen der drei Faktoren (CO₂ aus Carbonaten, ausgetriebenes, chemisch gebundenes W. und verbrannte organische Substanz) gezogen werden, und die Unsicherheit wird durch die Behandlung mit Ammoniumcarbonat eher vergrößert als beseitigt. Die Humusstoffe des Bodens müssen daher in der üblichen Weise direkt bestimmt werden. (J. f. Landw. 53. 229—37. 20/7. Berlin.)

MACH.

Cecil H. Cribb u. F. W. F. Arnaud, Über die Einwirkung schwach alkalischer Wässer auf Eisen. Bei der Prüfung von W. auf seine Gebrauchsfähigkeit als Kesselspeisewasser pflegt der eine der Vff., CRIBB, seit Jahren eine Probe auszuführen, die zwar den Umständen nach wenig an die im Kessel herrschenden Bedingungen hinanreicht, praktisch aber recht wichtige Anhaltspunkte für die Beurteilung des W. liefert. Er bringt in 100 ccm W. ein dünnes Stahlblech von 4 Zoll Länge und 1 Zoll Breite, das mit Schmirgel ganz blank geputzt ist, jedoch nicht mit Chemikalien behandelt wurde. Das W. wird 24 Stunden im Wasserbade bei 100° gehalten. Manchmal wird ein Stahlblech daneben auch bei Zimmertemperatur im Wasser stehen gelassen. Am Ende der Versuchszeit spült man das Blech gut ab und bestimmt den gesamten Fe-Gehalt des W. Hierbei wurde die eigenartige Beobachtung gemacht, dass in enthärteten Wässern, die also durch CaO, NaOH und Na₂CO₃ eine gewisse Alkalität hatten, sobald diese Alkalität eine gewisse Grenze überschritt, das Stahlblech überhaupt nicht angegriffen wurde. Unter dieser Grenze jedoch zeigte das Blech bei einer noch deutlichen Alkalität des W. ein verschiedenes Verhalten. Bei minimaler Alkalität war die ganze Oberfläche des Bleches angegriffen, bei steigender Alkalität zogen sich die Angriffsstellen auf Zonen und Flecke zusammen und gingen mehr in die Tiefe, während die gesamte in Lsg. gehende Eisenmenge sich fast gleich blieb. Obgleich z. B. die angegriffene Fläche des Bleches auf $\frac{1}{100}$ der Oberfläche zurückgegangen war, betrug die Abnahme der gel. Fe-Menge nur 5% der Höchstmenge. Dann aber hört die Löslichkeit des Eisens fast plötzlich auf. Bei NaOH und CaO lag diese Grenze zwischen einem Gehalt von 10—15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. für 100 ccm W., bei Soda zwischen 30 und 40 ccm. Bei gewöhnlicher Temperatur zeigten sich die gleichen Erscheinungen nur in geringerer Stärke und bei erniedrigter Grenze. Eisenblech, Siemensstahl, Stahldraht verhielten sich dem verwendeten Stahlblech gleich.

Bei Verwendung von New-River-W. zeigte das enthärtete ganz schwach alkal. gehaltene W. fast die gleiche Stärke und Art des Eisenangriffes, wie ganz unbehandeltes W. Bei Vers. mit dest. W. und Zusatz von NaOH, KOH, CaO, BaO, NH₃, Na₂CO₃ zeigte jedes Alkali gewisse Sonderheiten des Eisenangriffes. In obiger Reihenfolge trat eine Korrosion nicht mehr ein bei einem Gehalte von 10,0—5,0 bis 7,5—5,0—10,0—40,0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. für 100 ccm W. Im Höchstfalle gingen bis 22 mg Fe₂O₃ in Lsg., und zwar wurde augenscheinlich erst Oxydul gebildet, das nachträglich sich in Oxyd umwandelte.

DUNSTAN (Proceedings Chem. Soc. 19. 150; C. 1903. II. 14) glaubte annehmen zu müssen, dass H₂O₂ beim Rostprozesse eine gewisse Rolle spielt, wenn es sich auch nicht direkt in Substanz nachweisen lasse. Vff. haben nur das Verhalten verd. H₂O₂-Lsg. auf Eisen geprüft. Ihre Lsgg. enthielten 0,15 u. 0,7 mg H₂O₂ in 100 ccm und 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Selbst bei 24stünd. Erhitzen hielt sich H₂O₂. Auch in

einer 5%ig. Sodalslg. und 4stünd. Erhitzen im Wasserbade veränderte sich das H_2O_2 nicht. Die Einw. auf Eisenblech änderte sich durch diese Zugabe von H_2O_2 nicht wesentlich, in Ggw. von 15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Alkali hörte sie völlig auf. Vf. glauben deshalb, daß die ganze H_2O_2 -Theorie unhaltbar ist.

MOODY (Proceedings Chem. Soc. 19. 157; C. 1903. II. 186) schreibt im Gegensatz zu DUNSTAN der CO_2 eine entscheidende Rolle beim Rostprozefs zu. Die erste Rk. finde zwischen Eisen und CO_2 statt, das gebildete Prod. würde dann erst durch Sauerstoff weiter oxydiert. Vf. bezweifeln auch die Richtigkeit dieser Anschauung. Bei einem Vers. mit 0,5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Barytwasser in 100 ccm W. betrug die in Lsg. gebliebene Alkalität noch 0,4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $Ba(OH)_2$. Bei der großen Unlöslichkeit des $BaCO_3$ in h. W. ist sicher anzunehmen, daß bei diesem Vers., bei dem 20 mg Fe_2O_3 in Lsg. ging, weder freie, noch gebundene CO_2 mitgewirkt haben kann. Andererseits wirkt $NaHCO_3$ nicht wesentlich anders als Na_2CO_3 , sowohl in Kälte, wie in der Wärme. Auch die in W. gel. Gase spielen bei den geschilderten Vorgängen keine Rolle, da frisch ausgekochtes dest. W. fast dieselben gel. Fe-Mengen gibt, wie zuvor nicht ausgekochtes W. Doch scheint eine geringe Menge gel. Gase zur Einleitung der Rk. nötig zu sein. Augenscheinlich werden unter der Bezeichnung des Rostens eine Menge verschiedener Rkk. zusammengefaßt, die zur Klärung der Sache erst einzeln erkannt u. behandelt werden müßten.

Vf. können zurzeit keine genügende Erklärung der beobachteten Einww. schwach alkal. WW. geben. Ein elektrolytischer Prozefs scheint sich hierbei nicht abzuspielen, denn diesbezügliche Verss. zeigten, daß H nicht gebildet wird, u. die nach 24 Stdn. entwichene Gasmenge nicht um $\frac{1}{50}$ ccm von der Gasmenge abweicht, die das W. für sich entwickeln kann. Zusätze von 10—100 mg der verschiedensten Salze, wie Na-, Ca-, Mg-, NH_4 -Chloride, Sulfate, Nitrate u. Phosphate veränderten auffälligerweise fast gar nicht die Menge des in Lsg. gegangenen Eisens, sei es, daß dest. W., sei es, daß New-River-W. verwendet worden war. Besonders war dies auffällig bei $MgCl_2$, das bei 100° offenbar gar nicht zers. wird. Eine 1%ig. $MgCl_2$ -Lsg. wirkt nicht stärker ein, als reines dest. W. Verwendete man die einmal gebrauchten Bleche nach Reinigung mit Schmirgelpapier aufs neue, so bildeten sich die Korrosionsherde stets wieder an neuen Stellen, gingen also nicht von den alten Angriffsstellen aus. Sehr interessant ist es, daß die Belichtung augenscheinlich die Rk. verstärkt, wie Parallelverss. sicher erkennen ließen. (The Analyst 30. 225—42. Juli. [5/4.*] London.)
Woy.

Otto Schmatolla, *Über Wasserstoffsperoxyd*. Vf. verbreitet sich zunächst über Darst. u. Eigenschaften des H_2O_2 u. macht sodann Vorschläge für der Prüfung des Präparates auf Reinheit. Nach seiner Ansicht wird die Forderung einer völligen Chlorfreiheit das Präparat sehr verteuern, weshalb ein Höchstgehalt von 0,01% Chlor zuzulassen wäre. Man verdünnt 10 ccm H_2O_2 mit etwas W. u. setzt 25 Tropfen verd. H_2SO_4 , 0,05—0,1 g $FeSO_4$ und 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$ -Lsg. hinzu; bei der Rücktitration mittels $\frac{1}{10}$ -n. Rhodanslg. müssen mindestens 4,6 ccm bis zur bleibenden Rotfärbung verbraucht werden. Der Säuregehalt des H_2O_2 läßt sich in Ggw. von Kongorot titrimetrisch feststellen. Zur Prüfung auf metallische und erdige Verunreinigungen kocht man das H_2O_2 mit etwas $NaHCO_3$. — Eine Identitätsrk. für H_2O_2 beruht auf der Abscheidung von braunem Kobaltoxydhydrat durch Kalilauge in Ggw. von H_2O_2 . Etwa 200 ccm des H_2O_2 -haltigen W. säuert man mit 5—10 Tropfen verd. H_2SO_4 an, gibt 5—8 Tropfen einer 1%ig. Kobaltnitratlg. hinzu und läßt Kalilauge zutropfen; 0,5—1 mg H_2O_2 im l zeigen sich noch durch deutliche Braunfärbung an. (Pharm. Zeitung 50. 641—42. 2/8. Berlin. Lab. der Firma TH. TEICHGRÄBER.)
DÜSTERBEHN.

James Campbell Brown, *Eine genaue Methode zur Bestimmung des organischen Stickstoffs im Trinkwasser*. Die Methode ist ebenso genau, aber bequemer und schneller ausführbar als diejenige von KJELDAHL. Die Methode beruht darauf, daß man ohne vorherige Verdampfung 200 ccm des W. mit KOH und KMnO_4 versetzt, zur Trocknis eindampft und glüht. Die Operation wird in einer Retorte von Jenenser Glas oder von Kupfer ausgeführt u. das entwickelte NH_3 mit NESSLERS Reagens bestimmt. Der gesamte organische Kohlenstoff läßt sich nach dieser Methode nicht genau bestimmen, weil das W. viel CO_2 enthält. (Proceedings Chem. Soc. 21. 208—9. 30/6.; J. Chem. Soc. London 87. 1051—58. Juli. Liverpool. Univ.)

POSNER.

E. Rupp, *Die Bestimmung des Phosphors in Phosphoröl*. Vf. weist auf einige Unrichtigkeiten im theoretischen Teil der ENELLSchen Methode (S. 570) hin und sagt, daß in der vorliegenden Fassung die ENELLSchen Unterss. nur als orientierende Vorverss. betrachtet werden können. Blieben die dem ENELLSchen Verf. anhaftenden Fehler auch nur einigermaßen innerhalb gewisser Grenzen, so läge in diesem Verfahren ohne Zweifel die weitaus bequemste Phosphorölbest. vor. Vf. fordert zu weiteren Verss., insbesondere zur Feststellung der Größenordnung der Fehler auf. (Pharm. Zeitung 50. 621—22. 26/7.)

DÜSTERBEHN.

Paul Jannasch u. Friedrich Rühl, *Über die Trennung des Eisens von Mangan und Magnesium, sowie diejenige des Aluminiums und Chroms von Mangan, Zink, Nickel und Magnesium durch Hydroxylamin in ammoniakalischer Flüssigkeit*. Vierte Mitteilung. (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 1786; 31. 2377; 33. 631; C. 93. II. 432; 98. II. 1033; 1900. I. 786). I. Trennung des Eisens von Mangan und Magnesium. — 1. Alleinige Fällung des Eisens. Dieses wurde aus einer sauren Lag. durch die 5—7fache Menge $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ und NH_3 unter lebhafter Gasentw. quantitativ in Form eines hochroten Nd. gefällt, der geglüht und als Fe_2O_3 gewogen wurde. Letzteres ist in verd. HCl ll. — 2. Trennung des Eisens von Mangan. Letzteres wird durch Kochen mit $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ und NH_3 nicht gefällt, so daß man das Fe, wie oben beschrieben, fällen konnte, wobei zweimalige Fällung notwendig war. Nach dem Eindampfen der Filtrate u. Verjagen der Ammoniumsalze und des $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ wurde Mn mit H_2O_2 bestimmt. Anwesende SiO_2 konnte durch Lösen des Fe in konz. HCl isoliert werden. — 3. Trennung des Eisens von Magnesium. Auch hier war eine zweimalige Fällung des Fe erforderlich. Die Vertreibung der Ammoniumsalze und des $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ zur Best. des Mg konnte unterbleiben.

II. Trennung des Aluminiums von Mangan, Zink, Nickel und Magnesium. 1. Alleinige Fällung der Tonerde. Al wurde auch bei Anwendung von überschüssigem NH_3 quantitativ gefällt. Der Nd. erschien erst beim Erwärmen nach einigen Minuten. Er wurde geglüht und als Al_2O_3 gewogen. Die Filtrate erwiesen sich als völlig frei von Al. — 2. Trennung des Aluminiums von Mangan. Al wurde, wie oben angegeben, gefällt und als Al_2O_3 bestimmt. Letzteres war frei von Mn, welches im Filtrat wie bei der Trennung des Fe von Mn behandelt wurde. — 3. Trennung des Aluminiums von Zink. Der Al-Nd. war gänzlich frei von Zn. Zur Best. des letzteren mit Na_2CO_3 mußten die Ammoniumsalze und das $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ mit Bromwasser zerstört werden (vgl. am Schluß des nachstehenden Ref.), um Zinkverluste infolge Reduktion zu vermeiden. — 4. Trennung des Aluminiums von Nickel. Der geglühte Al-Nd. war vollkommen weiß, also absolut Ni-frei. Bei dem Vers., NH_3 und $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ durch Kochen des Filtrates mit NaOH zu vertreiben, um Ni direkt auszufällen, blieb etwas Ni in Lag., so daß erst der Rückstand des eingedampften Filtrates geglüht werden mußte und dann nach dem Lösen in HCl das Ni mit NaOH bestimmt werden konnte. — 5. Trennung

des Aluminiums von Magnesium. Al wurde analog den früheren Trennungen aus stark saurer Lsg. gefällt und als Oxyd gewogen, wozu eine einmalige Fällung genügte. Im Filtrat wurde Mg als Pyrophosphat bestimmt, welches bei sorgfältigem Arbeiten frei von Al und SiO_2 war.

III. Trennung des Chroms von Mangan, Zink, Nickel und Magnesium bei Ggw. von Hydroxylamin. 1. Alleinige Chromfällung. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ wurde durch Hydroxylamin und konz. HCl (auch in neutraler Lsg.) unter lebhafter Gasentw. in der Kälte zu Chromisalz reduziert. Auf Zusatz von NH_3 zu der sd., rein grün gefärbten Lsg. fiel nach einigen Minuten der hellviolette Cr-Nd., der in nicht zu großen Überschüssen von NH_3 unl. ist u. Jenenser Gläser nicht im mindesten, gewöhnliche Bechergläser nicht merklich angreift. Der Nd. wird geglüht und als Cr_2O_3 (schön grünes Pulver) gewogen. — 2. Trennung des Chroms von Mangan. Ausser nach der bewährten H_2O_2 -Methode kann man die Trennung mit $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ vornehmen, indem man Cr (aus $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) wie oben fällt, das Filtrat eindampft, den Rückstand schwach glüht, in HCl aufnimmt und Mn mit alkal. H_2O_2 bestimmt. Das geglühte Mn_2O_3 war in HCl ll., also frei von Cr_2O_3 und SiO_2 . — 3. Trennung des Chroms von Zink. Cr (im Chromkalialaun) wurde wie oben bestimmt. Schliesst das geglühte Cr_2O_3 blätterartige Partien mit gelblichen Rändern (ZnO) ein, so muss die Fällung wiederholt werden. Die Best. des Zn im Filtrat geschieht wie oben angegeben. — 4. Trennung des Chroms von Nickel wird analog der Trennung des Al von Ni ausgeführt. — 5. Trennung des Chroms von Magnesium geschah analog den früheren Angaben. (J. f. pr. Chem. [2] 72. 1—13. 14/7. Heidelberg. Chem. Inst. der Univ.) HAHN.

Paul Jannasch u. Wilhelm Cohen, *Über quantitative Trennungen bei Gegenwart von Hydroxylamin. Fünfte Mitteilung.* Die Wrkg. des $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ bei den im vorstehenden Ref. beschriebenen Trennungen beruht auf seiner starken Reduktionsfähigkeit, der B. von Doppelsalzen, der Erhöhung der Unlöslichkeit der NH_3 -Ndd. im Überschuss des Fällungsmittels, sowie der Fähigkeit, Metallhydroxyde äusserst leicht zu lösen und in Lsg. zu erhalten. Letztere Eigenschaft erstreckt sich auch auf die Hydroxyde des Cu und Cd, bedingungsweise auf das des Co. Die quantitative Trennung des Fe von Co misslang, die des Fe von Ni steht noch aus.

Die Ndd. von Al, Fe- u. Cr-Hydroxyd, die bei Ggw. von $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ durch NH_3 entstehen, unterscheiden sich schon äusserlich von den nur durch NH_3 erhaltenen. Bei der Fällung dieser Hydroxyde in Ggw. von $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ sind einige Vorsichtsregeln zu beachten, die einzeln angegeben sind. Eisenoxydsalze werden durch $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ entfärbt, Eisenoxydulsalze jedoch weniger farblos als die reinen Oxydsalze, was wohl im ersten Falle nicht nur auf einer Reduktion beruht. Die Reduktion der Chromate durch $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ ist entschieden vorteilhafter als die durch A. Besonders wertvoll ist die Eigenschaft das $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$, Aluminiumhydroxyd in einem gewissen Überschuss von NH_3 unl. zu machen. Anorganische SS. (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 etc.) wirken bei den Fällungen der 3 Hydroxyde in Ggw. von $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ in fast gleicher Weise; einige organische (Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure) halten sie ganz oder teilweise in Lsg. Bezüglich der Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden. Für einige Trennungen des Cr war die Verwendung von HNO_3 sehr vorteilhaft.

I. Trennung des Aluminiums von Kupfer. Al wird in der Siedehitze nach Zusatz von $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ durch NH_3 gefällt, der Nd. gründlich ausgewaschen und verascht. Das Al_2O_3 muss rein weiss sein. Das Filtrat wurde angesäuert (wobei es sich infolge B. von Cu_2Cl_2 entfärbte), und das Cu anfangs nach Zerstörung des $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ durch Bromwasser als Sulfid gefällt und als CuO oder Cu_2S bestimmt. Später jedoch wurde das Cu in schwach salzsaurer Lsg. durch 10%ig. Rhodan-

ammoniumlsg. gefällt, was auch bei Ggw. von $\text{NH}_3 \cdot \text{OH}$ möglich ist. Letzteres ist der bisher zur Reduktion der Cuprisalze verwandten SO_2 jedenfalls überlegen. Man wäscht den Cu-Nd. mit kaltem W. aus, verascht und glüht ihn im O-Strom.

II. Trennung des Chroms von Kupfer. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ im Gemisch mit CuSO_4 wurde mit HCl und $\text{NH}_3 \cdot \text{OH}$ reduziert, Cr mit NH_3 gefällt, filtriert, gut ausgewaschen und geglüht. Bei einiger Übung und sauberer Arbeit war die Trennung stets quantitativ; andernfalls muß die Fällung des Cr wiederholt werden. Fehlt es bei der Reduktion des $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ an S , so bildet sich braunes Chromoxyduloxyd, welches sich nur schwer wieder auflöst.

III. Trennung von Kupfer und Eisen. Das Gemisch der Salze ist mit $\text{NH}_3 \cdot \text{OH}$ und etwas HCl so lange zu erhitzen, bis er farblos erscheint; darauf wird durch äußerst vorsichtigen Zusatz von NH_3 das Fe als roter Nd. gefällt, durch Dekantieren ausgewaschen, filtriert und heftig geglüht. Das Cu wird im Filtrate wie früher als Rhodanür gefällt. Der Fe-Nd. geht leicht durchs Filter.

IV. Trennung von Eisen und Zink. Die Best. des Fe geschah wie bei der Trennung des Cu und Fe, wozu bei einiger Übung etc. eine nur einmalige Fällung genügt. Die vereinigten zinkhaltigen Filtrate wurden eingedampft u. zur Zerstörung des vorhandenen $\text{NH}_3 \cdot \text{OH}$ mit Bromwasser behandelt, da Hydroxylaminsalze beim Glühen die Zinkverb. zum Teil zu metallischem Zn reduzieren, wodurch Verluste entstehen können. Nach dem Verjagen der Ammoniumsalze wird Zn mit Na_2CO_3 gefällt.

Bezüglich der näheren Einzelheiten in der Ausführung der Trennungen muß auf das Original verwiesen werden. (J. f. pr. Chem. [2] 72. 14—26. 14/7. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

HAHN.

Paul Jannasch u. Johannes Schilling, *Über die quantitative Trennung des Eisens und Thoriums von Uran in ammoniakalischer Lösung durch Hydroxylamin. Sechste Mitteilung.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 2377; C. 98. II. 1033.) Hydroxylamin vermag auch die Fällung von Uran durch NH_3 zu verhindern, so daß es auf diese Weise von Fe oder Th getrennt werden kann. Die Fällung von Fe, bezw. Th geschieht wie früher angegeben. Die Best. des U kann, wenn in den Filtraten nur Nitrate vorhanden sind, durch bloßes Eindampfen und Glühen geschehen. Bei Ggw. von Chloriden müssen erst die Hydroxylamin- u. Ammoniumsalze bei gelinder Temperatur vertrieben oder nach Verjagung des NH_3 durch freies Br oder rote, rauchende HNO_3 zerstört werden und dann U mit NH_3 bestimmt werden. U wurde als U_3O_8 und nach dem Glühen desselben im H-Strom als UO_2 gewogen. Die Fällung des Fe, bezw. Th muß wiederholt werden.

1. Fällung des Thoriums bei Ggw. von Hydroxylaminchlorhydrat Aus einer Lsg. von Th-Nitrat wurde in der Siedehitze durch $\text{NH}_3 \cdot \text{OH}$ und NH_3 unter Entw. von N weißfe, voluminöse, hydratische Thorerde quantitativ gefällt u. zu weißem ThO_2 verglüht. — 2. Verhalten und Bestimmung des Urans. Aus einer U-Nitratlsg. konnte durch $\text{NH}_3 \cdot \text{OH}$ u. NH_3 kein U gefällt werden. Die Gehaltsbest. der Lsg. geschah durch Eindampfen, Verjagen der flüchtigen Salze mit rauchender HNO_3 , Glühen u. Reduzieren im H-Strom wie oben. — 3. Die Trennung des Thoriums von Uran und 4. Die Trennung des Eisens von Uran geschah nach den oben entwickelten Grundlagen. — 5. Fällbarkeit von Thornitratlsgg. mittels organischer Säuren und deren Salze. Th ist durch organische SS. u. deren Salze fällbar. a) Verhalten von Natriumacetat. Essigsäure gibt keine Fällung, Na-Acetate einen körnig-kristallinen, im Überschuss unl. Nd., der beim Glühen ThO_2 (berechnet 47,5%, gefunden 28,20 und 27,81%) liefert. — b) Fällung mit Weinsäure. Es fällt aus einer Th-Nitratlsg. ein voluminöser, kolloidartiger, weißer Nd., der in einem großen Überschusse von Wein-

säure löslich ist (wohl sicher unter B. einer komplexen Th-Weinsäureverb.). Das weinsaure Th geht beim Glühen in ThO_2 über. Die Fällung ist nicht quantitativ, wird aber durch mehrtägiges Stehen, sowie mehrstündiges Kochen stark vermehrt (bis zu 86% an ThO_2 -Gehalt). Durch Zusatz von Na-Acetat wurde die Fällung u. Lsg. des Nd. weder vermehrt, noch verhindert. Die Ndd. waren ziemlich kolloidal u. gingen leicht durchs Filter. Das Filtrat gab mit NH_3 oder mit Oxalsäure keine Fällung mehr. — c) Fällung mit weinsaurem Ammonium. Dieses fällt nur 33% ThO_2 als dicken, weissen Nd. — d) Fällung durch bernsteinsaures Ammonium. Bernsteinsäure gibt keine Fällung. Ihre Salze geben in saurer Lsg. sehr voluminöse, weisse, quantitative Ndd., die im Überschuss unl. sind und sich gut filtrieren lassen. Beim Glühen entstand ThO_2 . — e) Fällung mit bernsteinsaurem Natrium geschah wie unter d). Der gleich aussehende Nd. war fast quantitativ und völlig frei von Alkali. — f) Fällung mit bernsteinsaurem Kalium. Diese war der sub e) ganz gleich. (J. f. pr. Chem. [2] 72. 26—34. 14/7. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) HAHN.

Paul Jannasch, *Ergänzende Bemerkungen zur Ausführung der Hydroxylaminmethoden*. Von den in den voranstehenden Referaten erwähnten Trennungen gewähren mehrere gegen früher besondere praktische Vorteile. Die Fähigkeit des $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$, Magnesium bei der Fällung besser in Lsg. zu halten, dürfte zu Verbesserungen in der *Silikatanalyse* führen.

Bei Ggw. von $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ genügt im allgemeinen eine nur einmalige Fällung durch NH_3 . Das Wiederlösen der Ndd. behufs erneuter Fällung gelingt leicht. Die Ndd. lassen sich besser filtrieren und leichter auswaschen als die gewöhnlichen NH_3 -Ndd. Fällt man Fe bei Ggw. von $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ mit NH_3 in der Kälte und erhitzt alsdann erst den Nd. mehrere Stunden auf dem Wasserbade, so filtriert derartige Fe ausnehmend schnell.

Wurden *Hydrazin* oder dessen Salze an Stelle von $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ verwandt, so zeigte sich des öfteren ein recht verschiedenes Verhalten gegenüber dem letzteren. (J. f. pr. Chem. [2] 72. 35—37. 14/7. Heidelberg. Chem. Inst. der Univ.) HAHN.

Paul Jannasch, *Über die Vertreibung der Ammoniumsalze nach Fällungen bei Gegenwart von Ammoniumsalzen. Vorläufige Mitteilung*. (Vgl. die voranstehenden Referate.) Hydroxylamin-, bezw. Hydrazinsalze lassen sich durch Behandlung mit starker HNO_3 , bezw. freiem Br leicht zerstören und entfernen. In gleicher Weise kann man große Mengen von Ammoniumsalzrückständen in kürzester Zeit verflüchtigen, wenn man sie mit konz., salpetrige S. enthaltender HNO_3 abdampft, wodurch z. B. die Trennungen mittels H_2O_2 , bezw. $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ sehr vereinfacht werden. (J. f. pr. Chem. [2] 72. 38. 14/7. Heidelberg. Chem. Inst. der Univ.) HAHN.

Hans Rubricius, *Manganbestimmung nach dem Persulfatverfahren in Stahl und Eisensorten*. I. 0,25 g *Stahlspäne* werden in 25 ccm HNO_3 (D. 1,2) in einem etwa 200 ccm fassenden hohen Bechergläse gel., die am freien Feuer bis auf etwa 12 bis 15 ccm eingekochte Lsg. mit 10 ccm einer $\frac{1}{10}$ -n. Silberlsg. versetzt, gut gemischt und in einem 500—600 ccm fassenden Erlenmeyerkolben auf etwa 300 ccm verd., am freien Feuer aufgeköcht und mit 10 ccm einer 10%ig. Ammoniumpersulfatlsg. versetzt. Die gut abgekühlte, alles Mangan als Permanganat enthaltende Lsg. wird mit einer Lsg. von 3 g arseniger S. u. 9 g Bicarbonat auf 6 l W. bis auf die grüne Färbung titriert. Die Methode gibt untereinander gut übereinstimmende, um 0,02 bis 0,03% geringere Werte, als die VOLHARDSche u. als die durch Oxydation des Mangans in salpetersaurer Lsg. mit reinem Bleioxyd. — II. 1 g *Roheisenfeilspäne* werden in 50—60 ccm HNO_3 (D. 1,2) in einem 300—400 ccm fassenden hohen Becher-

glase gel., die Lsg. bis zur Entfernung der nitrosen Dämpfe ausgekocht, in einem $\frac{1}{2}$ l-Mefskolben aufgefüllt, gut gemischt und 50 ccm = 0,1 g zur Titration verwendet. Diese werden in einem 500—600 ccm fassenden Erlenmeyerkolben wie oben mit 10 ccm einer $\frac{1}{10}$ -n. Silberlsg. versetzt, auf etwa 300 ccm verd., gekocht u. nun mit 10 ccm einer 5%ig. Ammoniumpersulfatlsg. versetzt. Die gut abgekühlte Lsg. wird mit arseniger S. von obiger Konzentration titriert. — Die Methode ist sowohl bei *Weißs-* wie *Graueisen* gut anwendbar, und ist der Farbenumschlag von rot auf grün sehr scharf. (Stahl u. Eisen 25. 890. 1/8. [29/6.] Resicza.) ROTH-Breslau.

M. Gary u. J. von Wrochem, Über den Nachweis freier Hochofenschlacke im Zement. Handelsübliche Ware, die im wesentlichen nur aus einigermassen gleichartigem Klinker und einheitlich zusammengesetzter Hochofenschlacke besteht, wird im K. Materialprüfungsamt dem folgenden verlässlichen Verf. unterworfen. Der zu untersuchende Zement wird zunächst auf *Sulfidschwefel* (Hauptunterscheidungsmerkmal zwischen Hochofenschlacke und Zementklinker nach FRESSENIUS) durch Übergießen mit HCl (H_2S -Entw.) geprüft. 500 g des Zements werden sodann auf einem 10000-Maschensieb auf 1 qcm abgesiebt. Der Siebrückstand (etwa 150 g) wird mit dem Magneten von metallischem Eisen befreit, mit A. u. Ä. gewaschen, im Dampftrockenschrank getrocknet, 60 g dieses Grieses in einem gläsernen Scheideapp. von etwa 150 ccm Inhalt mit Methylenjodidterpentin (D. 3,0) gründlich aufgeschüttelt u. bis zur glatten Tennung der Schichten stehen gelassen, filtriert und die beiden Anteile noch jeder für sich mit einer etwas leichteren, bzw. schwereren Methylenjodidmischung (D. 2,9—3,1) in der gleichen Weise, wie eben beschrieben, behandelt. Die so erhaltenen schwersten und leichtesten Anteile und der Zement im Anlieferungszustande werden nun auf Glühverlust, Kieselsäure, Kalk, Unl. (Sand) und Sulfidschwefel untersucht. Die S-Best. wird in folgender Weise ausgeführt. In 4 g Substanz wird die H_2SO_4 in üblicher Weise als $BaSO_4$ bestimmt. Nach Oxydation von weiteren 4 g mit Bromwasser u. Bromsalzsäure wird die gesamte H_2SO_4 mit $BaCl_2$ ermittelt und aus der Differenz der beiden durch Analyse gefundenen H_2SO_4 -Mengen der als Sulfid vorhandene Schwefel berechnet. Der Gehalt an Sulfidschwefel in der Schlacke, den Klinkern und dem Gemisch dient nun in folgender Weise zur Berechnung des Schlackengehaltes des Gemisches. Enthalten die Schlacke, frei von Kohlensäure, W. und in HCl unl. Rückstand, a , die Klinkeranteile b , der Mischzement c % Sulfidschwefel, so berechnet sich der Gehalt x des Mischzementes an Hochofenschlacke nach der Gleichung: $x = 100 \cdot \frac{c - b}{a - b}$. Bezeichnet y den Gehalt des Mischzementes an Klinkerteilen, so ist $y = 100 - x$. Bezüglich der Ableitung dieser Berechnung sowie der mitgeteilten Beleganalysen sei auf das Original verwiesen. (Mitt. K. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde-West 23. 1—21. Abt. 2. [Baumaterialprüfung].) ROTH-Breslau.

J. Aloy und F. Laprade, Über ein Reagens auf Körper mit Phenolfunktion. Nach ALOY werden Morphin und seine Salze durch eine neutrale Lsg. von Uranyl-nitrat schön rot gefärbt (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29. 610; C. 1903. II. 396). Diese Färbung ist charakteristisch für die Ggw. einer Phenolgruppe. — Zur Herst. des Reagenzes löst man 10 g Uranyl-nitrat (-sulfat, -oxalat oder -acetat) in 60 ccm W., setzt verd. NH_3 bis zur beginnenden Trübung hinzu, filtriert und verd. das Filtrat auf 100 ccm. Zum Nachweis des Phenols neutralisiert man die betreffende Fl. und versetzt 2 ccm derselben tropfenweise mit dem Reagens, bis die Intensität der Färbung nicht mehr zunimmt. Die Mehrzahl der einfachen und komplexen Phenole wird rot gefärbt. Mehrere Phenolgruppen in einem Mol. erhöhen die Intensität der Färbung. Die Ggw. einer $COOH$ -, NH_2 - oder NO_2 -Gruppe stört die Rk. nicht; die

Einführung mehrerer negativer Gruppen kann sie verhindern. So gibt Pikraminsäure die Rk., Pikrinsäure aber nicht. Mineralsäuren u. Alkalien bringen die Färbung zum Verschwinden. Die Empfindlichkeit der Rk. wechselt mit dem Phenol; im allgemeinen ist die Rk. bei Lsgg. 1:1000 scharf, bei solchen 1:10000 nach erkennbar. — Wahrscheinlich beruht die Reaktion auf einer Reduktion des Uranyl-salzes zu einem Uranosouranisalz. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 860—61. 20/7.)

DÜSTERBEHN.

G. Rupp, *Über quantitative Bestimmungen in Nahrungsmitteln mittels des elektrischen Leitvermögens*. Über die Anwendung des elektrischen Leitvermögens zu quantitativen Bestst. sind schon mehrfache Mitteilungen gemacht worden, so von REICHERT. Vf. hat eine grössere Reihe von Trinkwässern, die ihm zur Unters. auf ihre Brauchbarkeit vorlagen, nach der KOHLRAUSCHSchen Methode auf ihr Leitvermögen geprüft und daraus den gleichzeitig durch Abdampfen bestimmten Rückstand der Wässer berechnet. Die Zahlen stimmen genügend überein, so dass die Methode volles Vertrauen verdient und mindestens zur fortlaufenden Kontrolle bei der Trink- u. Gebrauchwasserunters. wegen ihrer außerordentlichen Bequemlichkeit allgemeine Verwendung finden sollte. Die Methode kann ferner in Betracht kommen für Milch, Wein, Bier, Honig, namentlich aber für die Prüfung von Normalfl. Vf. fügt eine Beschreibung des KOHLRAUSCHSchen Verf. an. (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 10. 37—41. 15/7. [2/6.*] Karlsruhe. Vortrag auf der 4. Jahresvers. der freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker in Dresden.) Woy.

Joseph Kahn, *Die Entdeckung von Methylalkohol in äthylalkoholhaltigen Flüssigkeiten*. Der Nachweis von Methylalkohol in Äthylalkohol beruht auf der Oxydation der beiden Alkohole zu Aldehyd und auf dem Auftreten einer violetten Zone beim Überschichten von konz. H_2SO_4 mit formaldehydhaltiger Milch. 0,5—1 cem der zu prüfenden Fl. verdünnt man in einem Reagenrohr mit der zehnfachen Menge W., führt in die Fl. wiederholt ein rotglühendes Stück Kupferspirale ein, gießt darauf 5 cem Milch und einige Tropfen verd. $FeCl_3$ -Lsg. hinzu u. läßt diese Fl. vorsichtig auf einige cem konz. H_2SO_4 fließen, ohne die Fl. zu mischen. Bei Ggw. von Methylalkohol (Formaldehyd) tritt innerhalb 3 Minuten an der Berührungsfäche der beiden Fl. eine violettblaue Zone auf. (D.-Am. Apoth.-Ztg.; Pharm. Zeitung 50. 651. 5/8.)

DÜSTERBEHN.

G. Patein, *Eine neue Methode zur Untersuchung des Pyramidons*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 845—47. 20/7. — C. 1905. II. 415.)

DÜSTERBEHN.

H. Pellet, *Bestimmung von Saccharose in Gegenwart von Lävulose und Dextrose*. Erwiderung an DUPONT (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 22. 753; C. 1905. I. 1573; vergl. auch C. 1905. I. 1572). Vf. bleibt dabei, dass das Ansäuern der Fl., welche zur Analyse der Rohrzuckermelassen dienen u. reduzierende Zucker enthalten, unnütz ist, um die Saccharose nach CLERGET zu erhalten, während es bei *Rübenzuckermelasse* unbedingt nötig ist. Unreine Rohrzuckermelasselgg., wie sie die Fabrikation liefert, sind nach dem Entfärben mittels Chlorkalk oder Bleisubacetat schwach alkalisch; der Zusatz von schwachen SS., wie SO_2 , Essigsäure, ändert jedoch nichts an der Gröfse der Polarisation; starke SS., wie konz. HCl , verursachen merkwürdigerweise eine Drehung mehr nach links; das ist wahrscheinlich der Wirkung gewisser im Saft enthaltener Salze zuzuschreiben, durch deren beträchtliches Vorkommen das Drehungsvermögen der Lävulose eine Änderung zum Maximum erfährt, gerade als ob Säuren zugesetzt worden wären; wahrscheinlich ist auch die Temperatur (105—107°) dabei von Einfluss. — Um die Streiffrage mit REMY (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 22. 116; C. 1904. II. 1259) u.

DUPONT (s. o.) über den bei angesäuerten Rohrzuckermelassen zu gebrauchenden Wert des Drehungsvermögens der *Lävulose* zu entscheiden, liefs Vf. auf eine reine Lävuloselsg. von 1%, in welcher Menge sie sich in den zu analysierenden Fl. etwa vorfindet, verschiedene SS. (HCl, Eg., SO₂) u. Salze (Gemische gleicher Teile K₂SO₄, NaCl u. KCl) einwirken (auf 100 ccm Lävuloselsg. 10 ccm der Fl. oder 2 g Salze, gelöst zu 50 ccm). Die Resultate sind folgende: 1. Das Drehungsvermögen einer Lävulose in wss. Lsg. wird durch starke SS. verändert und vermehrt, durch Eisessig u. schweflige S. nicht geändert. 2. Die Salze vermehren das Drehungsvermögen leichtlich. 3. Länger dauerndes Erwärmen vermindert beträchtlich das Drehungsvermögen der Lävulose in reiner Lsg. oder in Ggw. von Salzen; Zusatz starker SS. ändert dieses Drehungsvermögen nicht. 4. Es ist daher unnütz, Fl. aus Rohrzuckerfabriken zur Polarisation vor der Inversion nach CLERGET anzusäuern. 5. In den Rohrzuckermelassen ist das Drehungsvermögen der Lävulose veränderlich nach den Bedingungen, unter welchen der Saft und die erhaltenen Prodd. erhitzt worden sind; je höher die Temperatur dabei steigt, desto mehr verliert die Lävulose an Drehungsvermögen. 6. In Ggw. von Dextrose könnte also die Wrkg. der Lävulose auf das polarisierte Licht variabel sein, bald schwach, bald stark. 8. Da das exakte Drehungsvermögen der Lävulose in den längere Zeit erhitzten Rohrzuckerprodd. nicht bekannt ist, ist es nicht möglich, den Gehalt an Lävulose u. Dextrose in einer Melasse zu berechnen, da in den angewendeten Formeln das Drehungsvermögen reiner Lävulose angegeben ist und nicht das der erhitzten. 9. Wahrscheinlich ist dies auch der Grund der veränderlichen Resultate über die Wrkg. der gesamten reduzierenden Zucker, welche in Rohrzuckerprodd. u. -melassen häufig beobachtet werden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 22. 1041 bis 1048. Mai.)

BLOCH.

A. Beythien, *Neuere Honigsurrogate*. „Zuckerhonig Honamin“ ist ein Gemisch von etwa 30% Zuckersirup mit Honig und Invertzucker. „Dr. OETKERS Fruktin“ ist gewöhnlicher Rübenzucker mit $\frac{1}{4}$ % Weinsäure und minimaler Beimengung verschiedener Teerfarbstoffe. (Z. f. Unters. Nahr.-Genusm. 10. 14—16. 15/7. [2/6.]*) Vortrag auf der 4. Jahresvers. der freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker in Dresden.)

WOY.

A. Juckenack und C. Griebel, *Der Fettgehalt der Kakaopulver*. Bei der Ermittlung des Fettgehaltes der Kakaopulver der verschiedenen Fabriken des In- und Auslandes wird im allgemeinen die Beobachtung gemacht, daß der Fettgehalt zwischen 25 u. 35% liegt. Seltener werden Pulver mit 20—25% Fett angetroffen. In neuerer Zeit beobachtet man jedoch häufiger Kakaos mit einem ganz wesentlich niedrigeren Fettgehalt, nämlich mit 13—15%. Vf. glauben, daß diese als „Doppelkakaos“ bezeichneten, stark entölkten Kakaos nur hergestellt werden, um das Kakao-fett anderweitig besser verwerten zu können, sehen hierin eine wesentliche Verminderung des Nährwertes solcher Kakaos und sprechen sich dafür aus, daß ein entölkter Kakao mit weniger als 25% Fett als eine Normalware nicht angesehen werden sollte, sondern als verfälscht zu gelten habe. (Z. f. Unters. Nahr.-Genusm. 10. 41—50. 15/7. [2/6.]*) Vortrag auf der 4. Jahresvers. der freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker in Dresden.)

WOY.

Heinrich Trillich, *Welche Mindestforderungen sind an Malz für Malzkaffee zu stellen?* Die Tatsache, daß rohe wie gemalzte Cerealien durchaus andere Prodd. geben, wenn sie im durchweichten Zustande sofort geröstet werden, gegenüber denen, die durch Rösten eines trockenen Getreides oder eines völlig trocken gedarrten Malzes erhalten werden, ist in ihrer Tragweite in praktischer und ana-

lytischer Beziehung nicht genügend bekannt. Trockne Röstung gibt dunkle, bitter und scharf schmeckende Röstprodd. mit Extraktziffern von 60—65%. Feuchte Röstung gibt hellere, relativ mild schmeckende Röstprodd. mit Extraktziffern von 30—40%. Aus der Extraktzahl einen Schluß auf den Genußmittelwert zu ziehen, ist falsch. Tatsächlich wird der feucht geröstete Malzkaffee mit 35—40% Extrakt überall dem Farbmalz mit 60—65% Extrakt vorgezogen.

Neuerdings tauchen zahlreiche Fabrikate auf, die zur Führung des Namens Malzkaffee nach Vfs. Ansicht nicht berechtigt sind. So Prodd., bei denen Gerste einfach eingeweicht u. gebrannt worden ist. Vf. wendet sich entschieden dagegen daß geweihte Gerste als Malz bezeichnet werden kann. Gleichgültig, ob es sich im späteren Verlauf des Mälzens um Herst. von Braumalz und Brennereimalz oder Kaffeemalz handelt, stets wird man von Malz nur reden können, wenn das Auflösungsstadium durchschritten worden ist. Damit ist aber stets eine relative Entw. des Blattkeims bis mindestens zur halben Kornlänge verknüpft. Da alle anderen Nachweise einer Mälzung beim Malzkaffee versagen, indem die diastatische Kraft zerstört, die Maltose karamelisiert, die Maltodextrine und die Stärke dextriniert sind, das Reduktionsverhältnis stark schwankend für FEHLINGSche Lsg. ist, so stellt Vf. die Forderung einer durchschnittlichen Blattkeimentw. von halber Kornlänge als Mindestforderung an Malz. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 10. 118—21. 15/7. [3/6.*] Karlsruhe-Rüppurr. Vortrag auf der 4. Jahresvers. der freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker in Dresden.) Woy.

K. Farnsteiner, *Speisefette und Öle*. Vf. berichtet über die Vorschläge, zu denen der von der freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker eingesetzte Ausschufs zur Abänderung des Abschnitts „Speisefette u. Öle“ der Vereinbarungen gekommen ist. Zur Behandlung kommen die allgemeinen Untersuchungsmethoden, Butter, Schweineschmalz, Olivenöl. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 10. 51—80. 15/7. [3/6.*] Hamburg. Vortrag auf der 4. Jahresvers. der freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker in Dresden.) Woy.

A. Beythien, *Krebsbutter*. Vf. hat neun verschiedene Sorten Krebsbutter von neun Fabrikanten untersucht. Nur eine Sorte enthielt keine Teerfarbstoffe. Eine Sorte enthielt fast nur Margarine, eine zweite 60—65% Margarine, fünf andere 25—50% Talg. Vf. sieht in der Verwendung fremder Fette ohne ausreichende Deklaration eine Fälschung, da Krebsbutter nur aus Krebschalen u. feiner Tafelbutter zu bestehen habe. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 10. 6—10. 15/7. [2/6.*] Vortrag auf der 4. Jahresvers. der freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker in Dresden.) Woy.

A. Juckenack und R. Pasternack, *Über holländische Butter*. Vff. teilen 116 Analysen von ihnen untersuchter holländischer Butter mit. Ein Vergleich mit n. holländischer Butter, wie sie neuerdings dank der holländischen Staatsbutterkontrolle in sicher ungefälschtem Zustande zur Ausfuhr kommt, zeigt, daß bisher die Butter fortgesetzt in gleicher Weise durch Zusatz von etwa 20% Fremdfette gefälscht worden ist. Die Benutzung des Polarisationsmikroskops ist unter Umständen geeignet, sehr schnell wertvolle Anhaltspunkte für die Beurteilung der Butter zu liefern, und läßt insbesondere in der Regel Kokosfett leicht erkennen, weil bei dieser Verfälschung die kristallinischen Einlagerungen im Bilde besonders charakteristisch hervortreten. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 10. 87—100. 15/7. [3/6.*] Vortrag auf der 4. Jahresvers. der freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker in Dresden.) Woy.

P. Soltsien, *Chemischer Nachweis des Ranzigseins der Butter*. Wie bei der IX. 2.

Unters. von ranzigem Schweineschmalz (vgl. Vf., Pharm. Zeitung 1898. 705), empfiehlt Vf. auch bei ranziger Butter die Dest. derselben mit Wasserdampf. Übersättigt man das Destillat behufs Bindung der flüchtigen Fettsäuren und destilliert abermals, so erhält man den riechenden Stoff in konzentrierterer reinerer Form. Wie Vf. schon früher (Z. f. öffentl. Ch. 5. 229; 6. 187; C. 99. II. 321; 1900. II. 289) gezeigt, kann die WELMANSsche Rk. als ein Reagens auf *Ranzigkeit* dienen. Denn ein farbloses Fett zeigt, direkt mit WELMANS' Reagens gemischt, keine Grünfärbung und nimmt, mit NH_3 übersättigt, je nach dem Grade des Ranzigseins eine schwächere oder stärkere Blaufärbung an. Ein gefärbtes Fett oder Öl färbt sich grün, weshalb man von einem solchen zweckmäßig das Destillat verwendet. Das aus ranziger Butter gewonnene Destillat gibt, mit NH_3 übersättigt, erst nach $\frac{1}{2}$ —1 Minute die erwähnte Blaufärbung. Diese Rk. wird durch das etwaige Talgigsein der Butter nicht beeinflusst. Talgige ranzige Butter gab ebenfalls die Rk.; talgige weiß gewordene Butter kann direkt auf Ranzigkeit geprüft werden. Mit dieser Prüfung der Butter kann man eine Best. der freien flüchtigen Fettsäuren verbinden, indem man das erste Destillat titriert, dann übersättigt und wieder destilliert. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 12. 177—78. Aug. Görlitz.) ROTH-Breslau.

David Wesson und Nathaniel J. Lane, *Die quantitative Untersuchung von Schweineschmalz*. Vff. geben eine Zusammenstellung der für eine vollständige chemische Unters. des Schweineschmalzes zur Zeit als beste Methoden in Betracht kommenden analytischen Operationen. Der Nachweis von Rindstalg ist nur mkr. zu führen. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 714—17. 15/6. [19/5.] New-York.) Wox.

G. Halphen, *Nachweis der mit Schwefelkohlenstoff extrahierten Olivenöle in Gemischen mit den Olivenölen*. Die mit CS_2 extrahierten Öle schliessen immer, wenn nicht CS_2 selbst, so Schwefel oder geschwefelte Verbb. ein, die beim Erhitzen mit NaOH teilweise in Hyposulfite übergehen. Behandelt man die Seifenslg. mit Na_2SO_4 , so geht die Seife in unl. Zustand über, während die Hyposulfite gelöst bleiben und, in saurer Lsg. w. mit AgNO_3 versetzt, einen braunen Nd. von Ag_2S liefern.

Bisweilen entsteht auch ohne Schwefel ein geringer brauner Nd. Er scheint von der B. eines leicht reduzierbaren Ag-Salzes aus den durch den Zusatz des Na_2SO_4 nicht unl. gemachten Substanzen herzurühren und wird vermieden, wenn man diese Substanzen durch CuSO_4 in teilweise unl. Cu-Salze überführt.

Auf diesen Grundlagen hat Vf. eine sichere Methode zum Nachweis von Schwefel in Olivenölen ausgearbeitet u. auf ihre Zuverlässigkeit geprüft. (J. Pharm. Chim. [6] 22. 54—56. 16/7.) LEIMBACH.

J. Marcusson, *Nachweis von geblasenen fetten Ölen in Mischungen mit Mineralöl*. Die Konstanten der geblasenen, d. h. durch Lufteinw. bei höheren Wärmegraden eingedickten, fetten Öle schwanken innerhalb sehr weiter Grenzen und können z. B. bei *geblasenem Rüböl* und *Baumwollsaamenöl* die gleichen sein. Um in sogenannten *Marineölen*, d. h. Mischungen von Mineralmaschinenöl mit geblasenem Rüböl, seltener Baumwollsaatöl, die fetten Öle nachzuweisen, prüft man zunächst die abgedickten Fettsäuren auf ihre Löslichkeit in PAe., indem SS. aus eingedickten Ölen, je nach der Stärke des Blasens, einen mehr oder weniger starken Nd. geben. Gleichartige Ndd. erhält man auch in Fettsäuren freiwillig oxydierter trocknender Öle, wie *Leinöl* und *Tran*. Ferner kann die Best. der REICHERT-MEISSLSchen Zahl zum Nachweis geblasener Öle dienen, indem nur einige in Schmierölen sich kaum findende Fette, wie Kokosnufsöl, Palmkernöl und Butterfette, sowie einige Trane höhere REICHERT-MEISSLSche Zahlen zeigen, beim Blasen aber infolge oxydierender

Spaltung die flüchtigen SS. vermehrt werden. Zur Best. der REICHERT-MEISSLSchen Zahl bei Ggw. von Mineralöl verseift man so viel des Gemisches, als 5 g fettem Öl entspricht, mit $\frac{1}{1}$ -n. alkoh. KOH unter Zusatz des gleichen Raumteiles Bzl., trennt das Unverseifbare nach SPITZ und HÖNIG ab und verfäht mit dem rückständigen, von A. befreiten Seifenbrei in üblicher Weise unter gleichzeitiger Anstellung eines blinden Vers. mit einer Mischung von Bzl. und alkoh. KOH. Die Zahl der zur Titration der flüchtigen SS. verbrauchten ccm bezieht man auf das in der Probe enthaltene fette Öl. Unter Umständen kann auch die Zählfl. des Ölgemisches und des nach SPITZ und HÖNIG abscheidbaren reinen Mineralöles einen Anhaltspunkt geben, natürlich nur bei Abwesenheit fremder Verdickungsmittel; beträgt z. B. der Flüssigkeitsgrad eines Gemisches 30, der des abgeschiedenen reinen Mineralöles 20, so ist die Ggw. eines geblasenen fetten Öles anzunehmen. Die Menge des in einer Ölmischung enthaltenen geblasenen Öles wird durch Best. des Mineralöles nach SPITZ und HÖNIG ermittelt. Zur Unterscheidung von geblasenem Rüb- und Baumwollsaatöl können dienen a) der Geruch der Ölmischungen und der Fettsäuren, b) die Konsistenz der Fettsäuren, die beim geblasenen Rüböl nur geringe feste Abscheidungen zeigen, beim geblasenen Baumwollsaatöl talgartig fest sind, und c) das Verhalten der aus den Fettsäuren herstellbaren Bleiseifen gegen Ä., indem sich die Rübölbleiseifen in Ä. zum größten Teile lösen, von den Baumwollsaatölbleiseifen aber ein großer Teil ungel. bleibt. Die Menge der aus in Ä. unl. Bleiseifen abscheidbaren Fettsäuren betrug bei 5 geblasenen Rübölen 1,2—20,6%, bei 2 geblasenen Baumwollsaatölen 32,9—45,8%. Von diesen SS. sind bei den geblasenen Rübölen 0—8,7, bei den geblasenen Baumwollsaatölen 23,3—32,5% SS. in PAe. I., und zwar sind die ersteren wieder ölig bis dicksalbig, die in PAe. I. Baumwollsaatölsäuren dagegen völlig fest; ihr F. wurde in einem Falle zu 54—56° gefunden. — Vf. teilt schliesslich noch die vollständige Analyse von 2 Marineölen mit, bezüglich deren auf das Original verwiesen sei. (Mitt. aus dem K. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde-West 23. 45—47. Abteilung 6 [Ölprüfung].) ROTH-Breslau.

A. Beythien, Wermutwein. Vf. gibt für Wermutwein die Definition: „Wermutwein ist ein mit Wermut u. anderen Drogen aromatisierter Naturwein, welchem A. (auch in Form von Kognak) und unter Umständen Zucker hinzugesetzt werden darf“. Vf. hat 22 von ebensoviel Fabrikanten herstammende Wermutweine untersucht. Ein großer Teil derselben zeigte so abnorme Werte für Mineralstoffe, Extraktrest und P_2O_5 , dafs eine starke Verwässerung als erwiesen anzusehen ist. Einige erwiesen sich als reine Kunstprodd., die ausserdem noch mit Teerfarbstoffen gefärbt waren. Vf. spricht sich für volle Anwendung des Weingesetzes im Sinne obiger Definition auf die als Wermutweine in den Handel kommenden Prodd. aus. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 10. 10—14. 15/7. [2/6.*] Vortrag auf der 4. Jahresvers. der freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker in Dresden.) WOY.

Flach, Alkoholfreie Getränke. Vf. polemisiert im Anschluß an die Publikation von OTTO und TOLMACZ (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 9. 267; C. 1905. I. 1052) gegen „Unters., die auf Grund von Wahrscheinlichkeiten u. Möglichkeiten nur abfällige Endresultate bringen“. Solange es an grundlegenden Unterlagen fehle, solle sich die Vorarbeit auf die Verkündigung des Zahlenmaterials beschränken, bis dieses die Abgabe eines gerechtfertigten Urteils möglich mache. (Pharm. Zeitung 50. 643. 2/8. Barr.) DÜSTERBEHN.

E. Spaeth, Gewürze. Vf. berichtet über die Vorschläge, zu denen der von der freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker eingesetzte Ausschufs zur Abänderung des Abschnittes „Gewürze“ der Vereinbarungen gekommen ist.

Die Gewürze werden eingehend durchgesprochen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genussm. 10. 16—34. 15/7. [2/6.*] Erlangen. Vortrag auf der 4. Jahresvers. der freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker in Dresden.) Woy.

L. Van Itallie, *Die Wertbestimmung von Aloe*. Zur Best. des Harzgehaltes von Aloe benutzt Vf. die Methode von TSCHIRCH u. HOFFBAUER (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. 43. 153; C. 1905. I. 1281) in folgender veränderter Form: In einem 50 ccm-Kolben erwärmt man 5 g gepulverte Aloe mit 5 ccm Methylalkohol zu einer homogenen Fl. Auf 60° abgekühlt, mischt man sie unter Schütteln allmählich mit 30 ccm Chlf. und schüttelt noch 5 Minuten weiter. Zumal wenn man den Kolben in k. W. setzt, scheidet sich sehr leicht alles Harz an den Gefäßswänden ab, so daß nach kurzer Zeit die Chlf.-Lsg. abgegossen werden kann. Was nach dem Abgießen des Chlf. zurückbleibt, wird noch dreimal ebenso mit frischem Methylalkohol u. Chlf. behandelt u. ist schliesslich ein trockenes Pulver. Der Rückstand der verschiedenen Chlf.-Lsgg. nach Verdampfen des Chlf. ist gelb gefärbt u. wird bei 100° getrocknet u. gewogen: Kapaloe 1. 82%, 2. 56,2%. Curaçaoaloe 1. 86,4%, 2. 88,6%, 3. 78,3%. Arubaaloe 61,04%, jeweils als Mittel aus zwei Bestst.

Aus den Bestst. nach der Methode des Vfs. geht hervor, daß auf Grund ihres Harzgehaltes die Curaçaoaloe gegenüber der Kapaloe nicht für minderwertig gehalten werden kann, wie dies auch aus pharmakologischen Experimentalunters. hervorgeht. Auch den meisten anderen Forderungen, die TSCHIRCH u. HOFFBAUER (l. c.) an vollwertige Aloe stellen, entspricht die Curaçaoaloe, u. wenn ein geringer Gehalt an Chrysammin liefernden Stoffen gefunden worden ist, so kann das auch an der keineswegs quantitativen Methode zu ihrer Best. liegen, nach der durch Oxydation der Anthrachinonderivate mittels HNO₃ außer Chrysaminsäure auch Pikrinsäure und Oxalsäure gebildet werden.

Die unsichere Aloinbest. durch Beobachtung der bei Verdünnung eben gerade noch sichtbaren Fluoreszenz hat Vf. dadurch ersetzen wollen, daß er die Menge des beim Bromieren entstehenden Tribromaloins, C₁₆H₁₃Br₃O₇, bestimmte: Aloeauflösung wurde mit der gleichen bis fünffachen Menge Kaliumbromid-Kaliumbromat-lsg. gemischt und mit HCl versetzt. Dann fügte man Kaliumjodidlsg. (1:10) zu und titrierte mit 1/10-n. Natriumthiosulfatlsg. zurück. Die Methode war zur Best. reinen Aloins genau, versagte aber bei Aloe. Eine gewichtsanalytische Best. des Aloins durch Ausfällen der Bromverb. aus wss. Lsg. mit gesättigter wss. Bromlsg. gab zwar untereinander übereinstimmende, aber viel zu hohe Werte, und auch die Acetylierungsmethode nach VERLEY u. BÜLSING (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3354; C. 1901. II. 1223), bei der ein Triacetylaloin entsteht, erwies sich als unbrauchbar, schon weil der Farbumschlag des Indikators nicht wahrzunehmen war. (Pharmaceutisch Weekblad 42. 553—60. 8/7. [Juni.] Utrecht.) LEIMBACH.

Charles H. La Wall, *Eine vergleichende Studie verschiedener Frucht- und Pflanzenfarben*. Vf. hat eine große Anzahl Frucht- und Pflanzenfarben auf ihr Verhalten gegen HCl und NH₄OH, auf ihre Färbekraft für fettfreie Wolle untersucht, hat festgestellt, ob sie mit Kaolin färlbar sind und bei Behandlung mit nascierendem H Veränderung zeigen, und kommt zu der Ansicht, daß die Ggw. eines Kohlenteerfarbstoffs mit diesen Hilfsmitteln ganz sicher nachzuweisen und die Echtheit eines gegebenen Musters Fruchtsaft oder Fruchtsirup außer aller Frage zu stellen ist.

Die Farblsgg. wurden aus Fruchtgallerte oder aus eingemachten Früchten hergestellt, indem man die breiigen MM. auspresste und die Fl. nach einer Musterlsg. von beliebiger Farbenstärke einstellte; aus Material aber, wie Campecheholz, Saffran und Ähnlichem, mußten die Lsgg. durch Abbrühen und Digerieren bei 100°

gewonnen werden. Zum besseren Vergleich wurden auch einige synthetische Farben, die zur Zeit zum Nachahmen von Fruchtfarben im Handel vorkommen, in das Bereich der Unters. hereingezogen.

Ammoniakwasser bringt bei allen Fruchtfarben, mit Ausnahme bei der tiefrot werdenden Erdbeerfarbe, einen Umschlag nach Olivengrün oder Hellgrün hervor, unter den anderen vegetabilischen Farben wird nur die Farbe der Roterübe und Red Saunders mit Alkali olivengrün, alle übrigen roten Farben ändern nach Purpur oder Blau; bei den synthetischen Farben zeigte sich der Umschlag nach Olivengrün nirgends.

Die Färbeverss. wurden so angestellt, dafs man in 100 cem der Farblsg. 5 cem 10%ige HCl gab u. mit einem eingetauchten Wollstück eine Stunde lang auf 100° erhitzte, die Wolle dann entfernte und mit W. auswusch. War sie bemerkenswert gefärbt, so löste man den auf ihr niedergeschlagenen Farbstoff mit Ammoniakwasser ab, säuerte die Lsg. leicht mit 10%iger HCl an und versuchte, ein zweites Wollstück in derselben Weise zu färben. Mit den Fruchtfarben gelang nur der erste Färbevers. und lieferte in den meisten Fällen eine gewöhnlich schmutzige oder trübe, schwache Fleischfarbe, die stets aufser bei der unverändert bleibenden Farbe der Erdbeere mit NH_4OH in eine schwach grünliche Färbung umschlug. Die anderen vegetabilischen Farben lieferten bei der ersten Färbung charakteristische Nuancen, färbten auch ein zweites Mal, vor allem aber wurde in der Behandlung der gefärbten Wolle mit Ammoniak ein sicheres Mittel gefunden, diese Farben von den nahestehenden Kohlenteerfarben zu unterscheiden.

Für die Ndd. mit Kaolin konnte keine Gleichartigkeit der Farben verschiedener Herkunft aufgefunden werden, aber gerade deshalb hält Vf. diese Ndd. für besonders wichtig zur Charakterisierung der Farben.

Von naszierendem H werden die Fruchtfarben nicht angegriffen, während die Lsgg. der anderen vegetabilischen Farbstoffe wenigstens unter der Einw. von $\text{Zn} + \text{HCl}$ teilweise in der Farbe geschwächt oder entfärbt werden. SnCl_2 -Lsg. allerdings entfärbt nur cudbear und Lakmus. Die untersuchten Kohlenteerfarbstoffe wurden sowohl durch Zn und HCl, als auch durch SnCl_2 entfärbt. (Amer. Journ. Pharm. 77. 301—11. Juli. [Mai.*] Philadelphia.)

LEIMBACH.

Ern. Gérard, Deléarde u. Ricquet, *Über die toxikologische Untersuchung des Morphins*. Im tierischen Organismus oxydiert sich Morphin zu Oxymorphin und wandelt sich in eine wenig beständige Morphinsulfosäure um, einen Ester analog dem Phenylsulfat, das ja im Urin als Prod. des Phenols auftritt. Diese Beobachtungen MARMÉS, LAMOLS u. STOLNIKOWS zu Grunde legend, haben Vf. folgende *Methode zur Auffindung von Morphinum bei Vergiftungen* ausgearbeitet: Die Organe werden zu einem Brei zerquetscht, das gleiche Gewicht W. zugefügt, mit $\frac{1}{10}$ des Gesamtgewichtes HCl angesäuert und zur Verseifung des Schwefelsäureesters 2 Stdn. auf dem Wasserbad digeriert. Nun übersättigt man mit NH_3 u. schüttelt 2- oder 3-mal mit NH_3 -gesättigtem Amylalkohol aus. Die wss. Lsg. verdampft man schliesslich auf dem Wasserbade und zieht den Rückstand, mit Sand vermahlen, mit ammoniakalischem Amylalkohol aus. Die amyalkoh. Lsgg. werden vereinigt und mit salzsaurem W. geschüttelt, die salzsaure Fl. wird nach Alkalischemachen mit NH_3 dann wieder mit anfangs stark, dann immer schwächer ammoniakalischem Amylalkohol mehrfach ausgeschüttelt und schliesslich die amyalkoh. Lsg. destilliert. Im Rückstand der Dest. läfst sich *Morphin* und *Oxymorphin* durch das MARQUISSCHE Reagens, eine Mischung von 30 cem konz. H_2SO_4 und 20 Tropfen Formol, leicht nachweisen. Morphin färbt sehr dunkelrotveilchenblau, Oxymorphin reingrün, bei einer Mischung beider sieht man violette u. grüne Spuren. Ist die Substanzmenge nicht zu gering, so läfst sich das Oxymorphin infolge der Schwerlöslichkeit seines

Sulfats in k. W. vom Morphin trennen. Morphinum liefs sich nach dieser Methode auch in verwesten Tierkörpern nachweisen.

Die Methode von STAS-OTTO zum toxikologischen Nachweis von Morphin im Organismus verwirft Vf. (J. Pharm. Chim. [6] 22. 49—54. 16/7. Lille. Lab. de Pharm. et de Pharmacol. de la Faculté de médecine.) LEIMBACH.

T. F. Harvey, *Temperaturkorrekturen beim Abbéschen Refraktometer und die Refraktometeranzeigen einiger nicht flüchtiger und ätherischer Öle*. ALLEN gibt bei Butter als Korrektur für je 1° 0,000176° des Refraktometers an, welche Zahl nicht richtig ist. Vf. fand den Wert 0,00036, der auch mit den Werten der ZEISSschen Tabelle übereinstimmt. Die Korrektur beträgt für je 1° in Einheiten der 4. Stelle: 5,2 für Anisöl, 5,1 für das Öl von Pinus Pectinata, 4,9 für Cumin-, Fenchel-, Muskatnufsöl, 4,8 für Bergamott-, Zimt-, Eucalyptus-, Juniperus-, Piment-, Terpentin-, Wintergreenöl, 4,7 für Kamillen-, Dill-, Orangenöl, Frauenminze, Thymian-, Pinus Pumilioöl, 4,6 für Cajeput-, Kümmel-, Kassia-, Koriander-, Citronenöl, 4,5 für Nelken-, Lavendel-, Rosmarin-, Rautenöl, 4,4 für Copaiva-, Cubeben-, Sadebaumöl, 4,3 für Palmarosa-, Poley-, Pfefferminzöl, 4,2 für Cedernholzöl, 3,9 für Sautelholzöl, 90°/ig. Alkohol, 3,8 für Castor-, Leinöl, 3,7 für Lebertran, Spermacet-, Rapsöl, 3,6 für Olivenöl, Butterfett, 2,4 für Glycerin der D. 1,26, 0,73 für W. Außerdem gibt Vf. die Refraktometerwerte von 52 sicher reinen Ölen. Es erleichtert das Arbeiten sehr, wenn man ein Öl bei beliebiger Temperatur, wie sie gerade das Leitungswasser zeigt, untersucht, dessen Temperatur nach etwa halbstündigem Durchlaufen feststellt und dann den Refraktometerwert mit Hilfe obiger Korrektionstabelle auf 20° umrechnet. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 717—18. 15/7. [24/5.] Nottingham.) WOY.

Technische Chemie.

R. S. Hutton, *Elektrometallurgie von Eisen und Stahl*. Vf. berichtet über die neuesten Fortschritte auf dem Gebiete der elektrischen Aufarbeitung von Eisen und Stahl. (J. Soc. Chem. Ind. 24. 589—92. 15/6. [5/5.] Manchester.) WOY.

M. Heidrich, *Wärmeerhöhung geglühter granulierter und gemahlener Hochofenschlacken im Kohlensäurestrom und deren Ursachen*. Die Behauptung PASSOWS (Mitteilungen aus der chemisch-technischen Versuchsstation in Blankenese 1904. 6), daß die geglühte „entglaste“ Schlacke gegenüber der nicht geglühten eine beträchtliche Wärmesteigerung im CO_2 -Strome zeige, wurde im Materialprüfungsamt vielfach bestätigt; so konnte bei einer geglühten Schlacke im CO_2 -Strome sogar über 70° als höchste Wärme beobachtet werden. Ganz geringe Unterschiede der geglühten und ungeglühten Schlacke ergaben sich auch beim Abbinden derselben Schlackenproben an der Luft. Nach den Verss. des Vfs. kann die so hohe Wärmesteigerung der Schlacken im CO_2 -Strom nicht durch Bindung der CO_2 mit basischen Verbb. zu Stande kommen, da die CO_2 nur unwesentlich an dem chemischen Vorgang teilnimmt, sie wird vielmehr bedingt: 1. durch Beschleunigung der Wasseraufnahme unter dem Einfluß der CO_2 , 2. durch Erhöhung der Basizität infolge der durch das Glühen eintretenden chemischen Veränderung des Schlackenpulvers (einschließlich der Beimengungen). Hierbei kommt a) sicherlich Ätzkalk, entstanden durch Zers. mechanisch beigemengten kohlensauren Kalks, b) möglicherweise auch geringe Zers. der Schlacke selbst in Frage. 3. Die grose Wärmeerhöhung kann auch durch Verwendung alkal. Lsgg. als Anmachefl. erzielt werden. Bei der Prüfung von *Portlandzement* im Kohlensäurestrom konnten bisher nur Wärme-

erhöhungen bis zu 9° beobachtet werden. (Mitt. K. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde-West 23. 22—31. Abt. 2 [Baumaterialprüfung]) ROTH-Breslau.

Ch. Frémont, *Einfluss der Brechbarkeit des Stahls bei den Arbeiten des Einschneidens, Bohrens und Hämmerns in der Kesselfabrikation*. Vf. stellt mechanisch-technische Verss. über die Haltbarkeit des Stahls nach Ausführung obiger Arbeiten an und kommt zu dem Resultat, daß es wünschenswert ist, von Anfang an bruchfesten Stahl zu der Kesselherstellung zu verwenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 325—27. 31/7.) MEUSSER.

M. Charpy, *Änderung des Nietmetalls bei der Operation des Nietens*. Vf. bespricht die möglichen Änderungen, denen Stahl bei der Nietarbeit unter dem Einfluss von Hitze und plötzlicher oder langsamer Abkühlung und mechanischer Behandlung unterworfen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 327. 31/7.) MEUSSER.

Autogene Schweißung. Das Prinzip dieser auch hydroxygene Selbstschweißung oder Knallgasschweißung genannten autogenen Schweißung ist die Erzeugung einer sehr h. Stichflamme durch Verbrennung eines Gemisches von H und O und die Verschmelzung der aneinandergelegten Blechteile ohne Vermittlung von Kupfer oder Zinn, d. h. ohne Lötmittel. Die Gase werden nicht in dem theoretischen Verhältnis 2 : 1, sondern etwa in der Proportion 4 : 1 gemischt, die schon seit langer Zeit als die zur Erzeugung einer brauchbaren Stichflamme günstigste bekannt ist. Zur Ausführung des Knallgasschweißverf., das näher beschrieben wird, können komprimierte Gase (Stahlflaschen) dienen, meist aber wird es ökonomischer sein, die Gase in eigener Anlage durch elektrolytische Wasserzers. herzustellen. Den überschüssigen Sauerstoff wird man in der Regel entweichen lassen, bei größeren Betrieben wird man aber denselben mit Vorteil dazu verwenden können, einen Oxy-Acetylen-Schweißbrenner zu betreiben, der einerseits mit Acetylen, andererseits mit Sauerstoff in ähnlicher Weise wie ein Knallgasschweißbrenner gespeist wird. Die autogene Schweißung wird zurzeit hauptsächlich in der Blechwarenfabrikation, in der Eisen- und Stahlgießerei etc. verwendet. (Stahl u. Eisen 25. 880—86. 1/8.) ROTH-Breslau.

P. Gelmo und W. Suida, *Studien über die Vorgänge beim Färben animalischer Textilfasern*. (Vgl. C. 1905. I. 1347.) I. Einfluss verschiedener Säuren auf das Anfärbevermögen der Schafwolle. Aus den Verss. der Vff. geht hervor, daß das Anfärbevermögen für basische Farbstoffe im allgemeinen durch eine Vorbehandlung der Wolle mit Schwefelsäure und nachfolgendes Waschen stark herabgesetzt, dasjenige für saure Farbstoffe in neutraler Lsg. wesentlich erhöht wird. Indessen ist auch die Art des Waschens von Einfluss; heißes Waschen erhöht das Anfärbevermögen der mit alkoh. H_2SO_4 behandelten Wolle für basische Farbstoffe etwas, setzt aber das Anfärbevermögen der mit wss. H_2SO_4 behandelten Wolle für basische Farbstoffe etwas herab. Für saure Farbstoffe wird das Anfärbevermögen durch heißes Waschen der mit H_2SO_4 behandelten Wolle vor dem Färben wesentlich erhöht. Die Vff. kommen zu dem Resultate, daß durch die Einw. der H_2SO_4 die basischen Bestandteile der Wollfaser neutralisiert werden, wodurch bei Verss. des Färbens mit basischen Farbstoffen die S. dieser Farbstoffe keine Ab-sättigungsmöglichkeit mehr besitzt, ein Anfärben daher nicht möglich ist. Das Anfärben von sauren Farbstoffen auf der mit H_2SO_4 behandelten und gründlich gewaschenen Wolle ist auf doppelten Austausch zurückzuführen. Salzsäure wirkt auf Wolle ganz analog der Schwefelsäure, Essigsäure hingegen ganz abweichend. Eine Vorbehandlung der Wolle mit wss. oder alkoh. Essigsäure läßt, sofern nur vor dem Färben gut mit dest. W. gewaschen wurde, keinen Einfluss auf das An-

färbevermögen erkennen. Nur wenn man die Essigsäure direkt dem Färbebad zusetzt, wirkt sie für basische Farbstoffe farbschwächend, für saure farbstärkend. Weinsäure nimmt eine Mittelstellung zwischen Mineralsäure und Essigsäure ein; mit Weinsäure behandelte und mit dest. W. gewaschene Wolle wird sowohl von basischen wie von sauren Farbstoffen in neutraler Lsg. in mittlerer Intensität angefärbt.

Daraus, daß die mit alkoh. H_2SO_4 oder HCl behandelte Wolle gegenüber der mit wss. SS. behandelten wesentliche Unterschiede im Anfärbevermögen aufweist, muß man schließen, daß die Behandlung mit alkoh. S. tiefgehende Umänderungen im Molekül der Faser hervorruft, als durch einfache Säureaufnahme erklärt werden kann.

Die Best. der Mengen Alkali oder S., welche von verschiedenen Wollsorten bei gleicher Behandlung mit k. verd. NH_3 , HCl oder H_2SO_4 aufgenommen wurden, zeigte, daß sich verschiedene Wollsorten verschieden verhalten. Diese Tatsache erklärt sich durch den verschiedenen Alkaligehalt der Wollsorten, welchen sie z. B. bei der Behandlung mit mehr oder weniger hartem W. aufgenommen haben können. Auf diesen Gehalt der Wolle an Metalloxyden ist es auch zurückzuführen, daß in der Praxis verschiedene Wollsorten beim Färben verschieden großer Zusätze von SS. bedürfen.

II. Einfluß von Alkalien und verschiedenen Salzen auf das Anfärbevermögen von Schafwolle. Wolle, die mit $\frac{1}{10}\%$ alkoh. Kalilauge $\frac{3}{4}$ Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit A., W. und verd. Essigsäure behandelt worden war, färbte sich in neutralem Bade mit Benzopurpurin-6B und Bordeaux-extra lebhaft an; hieraus ist zu schließen, daß die Wolle in der Tat Alkali aufgenommen hatte, und daß dieses auch von verd. Essigsäure nicht wieder entfernt worden war. Beim Behandeln von Wolle mit $\frac{1}{10}\%$ alkoh. und wss. Chlorzinklg. auf dem Wasserbade zeigte sich, daß die mit alkoh. $ZnCl_2$ -Lsg. behandelte Wolle mit basischen Farbstoffen eine geringere, mit Azofuchsin G in neutraler Lsg. eine bessere Färbung gegenüber der mit wss. $ZnCl_2$ -Lsg. behandelten Wolle ergab.

Ferner wurde unbehandelte und mit alkoh. oder wss. H_2SO_4 vorbehandelte u. gründlich gewaschene Wolle eine Stunde mit den $\frac{1}{10}$ molekularen Lsgg. von Aluminium-, Chrom- und Eisensulfat gekocht, hierauf die Faser mit dest. W. gewaschen und in Alizarinrot S oder Anthracenblau WG ausgefärbt u. geseift. Es ergab sich, daß die verschiedenen Färbungen auf Chrom keinerlei Unterschiede aufwiesen, dagegen waren auf Al die Färbungen der mit S. vorbehandelten Stränge kräftiger, auf Fe aber schwächer als die Färbungen der nicht gesäuerten, sondern nur gebeizten Stränge.

Wurden die mit Al-, Cr- oder Fe-Sulfat gebeizten Stränge mit gewöhnlichen basischen oder sauren Farbstoffen (nicht eigentlichen Beizenfarbstoffen) gefärbt, so zeigte sich eine Verhinderung des Aufziehens bei basischen, eine Begünstigung bei sauren Farbstoffen. Wird die gebeizte Faser mit Ammoniumcarbonat behandelt u. dann gefärbt, so ist die Wrkg. umgekehrt, die basischen Farbstoffe ziehen stark auf, die sauren fast garnicht.

Wird die Wolle mit Aluminiumacetat gebeizt u. dann gewaschen, so wird sie weder von basischen, noch von sauren, direkten Farbstoffen in neutraler Lsg. angefärbt; dies wird dadurch erklärt, daß die sauren Gruppen der Fasersubstanz durch Al neutralisiert sind, während die basischen beim Waschen die etwa aufgenommene Essigsäure wieder abgegeben haben und daher zur Umsetzung mit dem als Neutralsalz vorliegenden sauren Farbstoff nicht befähigt sind.

Beim Beizen mit Aluminiumtartrat wird entsprechend dieser Vorstellungsweise ein mittleres Anfärben von sauren Farbstoffen in neutraler Lsg. erzielt.

III. Einfluß des Hydratationsvorganges beim Kochen von Wolle mit Wasser, Säuren oder Salzen u. der dabei entstandenen Spaltungsprodukte der Faser auf das Zustandekommen von Färbungen. Entgegen der in Lehrbüchern der Färberei sich findenden Angabe wird Wolle beim Kochen mit ganz verd. SS. viel stärker angegriffen (und in wasserlösliche Hydrolysierungsprod. übergeführt) als beim Kochen mit reinem W. Die Vf. untersuchten das Verhalten der verschiedenen Zersetzungsprod. der Schafwolle zu Beizen u. Farbstoffen. Es ergaben mit Al-Sulfat bei Kochhitze: a) keine Fällungen: Glykokoll, Alanin, p-Aminobenzoesäure; b) eine schwache Trübung: Leucin; c) deutliche Fällung: Tyrosin, Asparagin, Anthranilsäure. Tanninlsg. gab nur mit Tyrosin eine schwache Trübung. Niederschläge mit Farbstoffen (und zwar sowohl mit basischen wie mit sauren) gaben von den untersuchten Verb. nur die drei Aminobenzoesäuren. Wittepepton gibt mit den neutralen Lsgg. basischer Farbstoffe und mit der Lsg. von Azofuchsin nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure gefärbte Ndd., welche sich in h. W. lösen u. beim Erkalten wieder abscheiden. Nun bildet sich beim Färben der Wolle in der Flotte ein peptonartiges Prod.; dieses ist für das unechte Aufziehen von basischen Farbstoffen und für das Abreiben so gefärbter Proben verantwortlich zu machen. Andererseits erscheint die beim Färben vor sich gehende Hydrolysisierung der Wollsubstanz geradezu notwendig, sofern dadurch fortwährend eine Neubildung chemisch aktiver Gruppen erfolgt. Es zeigte sich, daß die Vorbehandlung der Wolle mit alkoh. H_2SO_4 wesentlich anders wirkt als diejenige mit wss. Säure, und zwar bewirkt erstere Behandlungsart beim Färben mit sauren Farbstoffen eine festere (walkechtere) Bindung des Farbstoffs. Es hat den Anschein, als wenn die Wolle bei der Behandlung mit A. + H_2SO_4 ihrer sauren Eigenschaften mehr oder weniger beraubt würde (Veresterung?), wodurch sie basischer u. besonders befähigt würde, Mineralsäure kräftig festzuhalten. Eine solche salzartige Verb. würde sich mit den gewöhnlichen basischen Farbstoffen nicht weiter umsetzen, hingegen mit den Na-Salzen der Farbsäuren unter doppeltem Austausch reagieren. Dies würde die Stabilität der so erzeugten Färbungen erklären, gleichwie die Beständigkeit von Salzen der Amine größer ist als diejenige von Salzen der Aminosäuren. (Monatshefte f. Chemie 26. 855—78. 24/7. [11/5.]*)

PRAGER.

Frédéric Reverdin, *Übersicht der neuen Farbstoffe mit Bezug auf ihre Anwendung in der Färberei*. Forts. von C. 1905. I. 906. (Mon. scient. [4] 19. II. 570—75. August.)

PRAGER.

E. Böttiger u. G. Petzold, *Zur Kenntnis des technischen Oxydationsschwarz*. Die Vers. der Vf. knüpften an die Beobachtung an, daß man kein normales Oxydationsschwarz erzeugen kann, wenn die grünoxydierte Baumwolle vor dem Chromieren ausgewaschen wird. Aus den systematischen Vers. der Vf. geht hervor, daß bei der Oxydation von Anilin mittels Chlorats auf der Baumwollfaser nur ein Teil des Anilins in Emeraldin, bezw. eigentliches Oxydationsschwarz übergeführt wird, während ein anderer Teil nicht so weit oxydiert wird oder unverändert bleibt. Dieser Teil wird erst durch das Chromieren, also auf nassem Wege zu Anilinschwarz oxydiert. Das technische Oxydationsschwarz ist also ein mit Färbeschwarz übersetztes Oxydationsschwarz. (Färberzeitung 16. 227—29. 1/8. Offenbach. Fabrik v. K. OEHLER.)

PRAGER.

A. Tixier, *Versuche über die Lacke*. II. Mitteilung. (Vgl. Vf., Mon. scient. [4] 18. 413; C. 1904. II. 573.) Das bei der Fabrikation der Lacke aufser den Harzen die Hauptrolle spielende *Leinöl* erleidet die verschiedensten Umwandlungen, die sich auf *Kondensations-* und *Oxydationsprozesse* zurückführen lassen. Gegen

Luft geschützt, erleidet das Leinöl beim Erhitzen selbst bis auf 360° keinen Gewichtsverlust, die D. steigt selbst bis über 1, die Konsistenz nimmt bis zum Festwerden zu, Säure- und Verseifungszahlen ändern sich nur wenig; der ganze Vorgang ist etwa der Aldolkondensation zu vergleichen. Bei der Oxydation, die schon durch Luft allein bewirkt, durch Sikkative, Oxydationsmittel beschleunigt werden kann, tritt Spaltung in saure, in A. sll. Verbb. und neutrale Körper, wl. in A., ein; D., Konsistenz, Säure- und Verseifungszahlen nehmen zu; W., CO₂ und Acetone entstehen. In der Praxis werden natürlich beide Vorgänge, Kondensation und Oxydation, oft nebeneinander hergehen, doch unterscheiden sich deutlich z. B. die *Linoxyne* durch Kondensation von denen durch Oxydation. Die ersteren verbinden sich leicht mit KW-stoffen, Mineralölen und neutralem Harz. Die Kopale nehmen um so weniger Leinöl auf, je mehr kondensiert es ist, während die Gummiharze um so mehr Leinöl aufnehmen, je mehr oxydiert es ist. Das fast farblose Oxydationslinoxyn ist, im Gegensatz zu dem Kondensationslinoxyn, mit Kopalen mischbar, aber unvereinbar mit KW-stoffen, oder, allgemeiner ausgedrückt, nehmen die Kopale Leinöl direkt proportional seinem Oxydationsgrade, umgekehrt proportional seinem Polymerisationsgrade auf. Vf. bespricht sodann die Darst. von Lacken nach a) der englischen und b) der französischen Methode, wobei er der ersteren, die rohes Leinöl verwendet, den Vorzug gibt. Schliesslich beschreibt Vf. die Darst. von Firnissen und Lacken mittels Terpeneols (l. c.), das als Lösungs- und Depolymerisationsmittel dient, und dessen Anwendung viele Vorteile in der Fabrikationsweise wie in den erhaltenen Prodd. bietet. (Mon. scient. [4] 19. II. 576—81. Aug.)

ROTH-Breslau.

Rud. Leibert, *Einiges über Mikrophotographie*. Im Anschluss an die Ausführungen von KATZ (Pharm. Centr.-H. 46. 329; C. 1905. I. 1675) teilt Vf. seine Erfahrungen über die Mikrophotographie mit, wobei er ein anderes Verf. als KATZ empfiehlt. (Pharm. Centr.-H. 46. 585—88. 27/7. Reval.)

DÜSTERBENH.

A. V. Ragosine, *Über ein neues Rohöl aus Turkestan*. Seit etwa 10 Jahren sind in Turkestan verschiedene Bohrverss. auf *Rohöl* im Gange, besonders erfolgreich im sog. Ferganatal. Ein aus dieser Gegend von dem Orte Tchimion stammendes, fast schwarzes Rohöl, D. 0,860—0,866, enthält eine große Menge gasförmiger KW-stoffe, die zum Teil erst bei längerem Stehen an der Luft entweichen. Die D. des Rohöls erhöht sich nach ein paar Tagen Stehens auf 0,875—0,883, beim Erwärmen unter Durchblasen eines Luftstromes auf 0,895. Ein solches konz. Rohöl

Siedegrenzen	D.D ¹⁵ . der Fraktionen			Siedegrenzen	D.D ¹⁵ . der Fraktionen		
	amerik. Öl	Bakuöl	Tchimion-öl		amerik. Öl	Bakuöl	Tchimion-öl
130—150°	0,741	0,774	0,730	230—250°	0,794	0,835	0,806
150—170°	0,749	0,786	0,752	250—270°	0,804	0,843	0,816
170—190°	0,762	0,798	0,770	270—290°	0,822	0,854	0,825
190—210°	0,771	0,809	0,783	290—310°	0,832	0,864	0,834
210—230°	0,783	0,829	0,798				

mit einem Flammpunkt von etwa 75° im PENSKY-MARTENSSchen App. ist als flüssiger Brennstoff für Eisenbahnen geeignet. Bei der Dest. mit überhitztem Dampf wurden 14,5% *Bzn.*, 31,4% *Kerosin* und ein salbenartiger *Rückstand*, D. 0,924, erhalten. In den Benzinfraktionen findet sich der wertvolle *Pae.* wie auch die anderen Benzinsorten (Lg., Fleckwasser, Motor-, Extraktionsbenzin etc.). Durch destruktive Dest. (Kracken) kann die Menge des *Kerosins* bis auf 46% gebracht

werden. Das Residuum enthält im Mittel 8% *Paraffin*. Von Interesse ist noch, daß, wie die obige Tabelle zeigte, das Tchinsonsche Rohöl eine Zwischenstellung zwischen amerikanischem und Bakuöl hinsichtlich der DD. der Fraktionen gleicher Kpp. einnimmt. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 12. 182—85. August. [8/6.] Kokand.)

ROTH-Breslau.

F. Thiefs, *Die Erdölindustrie und die Erdöllagerstätten Rußlands*. Vf. macht nach russischen Quellen Angaben über V., Gewinnung, Ausbeute und Preis von Erdöl und den daraus gestellten Prodd. aus den russischen Erdöldistrikten. Von letzteren kommen besonders der Kaukasus mit Baku (welches allein 95% der gesamten Ausbeute Rußlands liefert), Turkestan, die Insel Sachalin, das Gebiet der Petschora und Uralsk in Betracht. (J. f. Gasbel. 48. 707—9. 5/8.) HAHN.

Johannes Paessler, *Über Malettorinde*. Die *Malettorinde* (Maletrinde; wohl lediglich ein Phantasienamen) ist die Rinde der im südlichen Westaustralien ziemlich weit verbreiteten und zum Teil mit anderen Eukalyptusarten große Bestände bildenden Baumart *Eucalyptus occidentalis* Endl. Das Handelsprod. besteht nur aus dem Fleische der Rinde — die Borke ist, wie bei der Korkeichenrinde, entfernt — u. stellt licht- bis dunkelbraune Stücke dar, deren Farbe wahrscheinlich von der Art der Gewinnung, namentlich von der mehr oder weniger sorgfältigen Trocknung und Schätzung gegen Nässe herrührt. Die durchschnittliche Zus. der Malettorinde ist etwa folgende: Gerbende Substanzen 42% (Schwankungen 35—52%), Nichtgerbstoffe 7% (Schwankungen 5—10%), Unl. 36,5% u. W. 14,5%. Die Malettorinde erweist sich danach bei den gegenwärtigen Preisverhältnissen als der billigste Gerbstoff, mit Ausnahme der Mangrovenrinde. Ein großer Vorzug der Malettorinde liegt noch darin, daß ihr Gerbstoff sich leicht, zum größten Teil schon mit W. von gewöhnlicher Temperatur, auslaugen läßt. Der Gehalt an derartigem k. l. Gerbstoff macht etwa 90—95% des Gesamtgerbstoffs aus, während der Gehalt an k. l. Gerbstoff bei *Eichen-* und *Fichtenrinde* etwa 70 bis 80%, bei *Quebrachholz* nur 50—60% des Gesamtgerbstoffs beträgt. Nur *Mangrovenrinde* steht in dieser Beziehung etwa auf der gleichen Stufe wie Malettorinde. Es gelingt daher leicht, hochgradige Malettobrühen zu gewinnen; in der Praxis wird man sich natürlich nicht auf die k. Auslaugung beschränken, sondern zuletzt auch höhere Temperaturen bis zur Siedehitze anwenden u. so eine Ausnutzung von 97—98% erreichen, während man bei *Eichenrinde*, *Fichtenrinde* u. *Quebrachholz* höchstens 70—80% des Gerbstoffs gewinnt. Zudem scheidet sich aus den klaren Malettobrühen auch bei längerem Stehen nichts aus. Eine Anwendung von höherem Druck zur Extraktion des Malettogerbstoffs ist nicht anzuempfehlen, da dadurch Gerbstoffzeress. u. dunklere Färbungen der Brühen bedingt werden. Soll ein Leder möglichst hell ausgefärbt werden und seine helle Farbe während des Gebrauchs beibehalten, so wird man von der Gerbung mit Malettorinde absehen, da damit gegerbtes Leder nachdunkelt und einen roten Ton, ähnlich der Mangrovengerbung, annimmt. Wegen ihres geringen Gehaltes an Nichtgerbstoffen, spez. an zuckerartigen Stoffen wird die Malettorinde in der Unterledergerberei z. B., nur unter gleichzeitiger Verwendung säurebildender Materialien oder unter Zusatz von SS. (Essigsäure, Milchsäure) angewendet werden können. Im übrigen aber ist die Malettorinde als Gerbmateriale durchaus zu empfehlen, sie wird vornehmlich als Ersatz für *Mimosenrinde*, *Quebrachholz* und *Eichenrinde* dienen können. Die im Handel bereits befindlichen Malettoextrakte zeigten einen Wassergehalt von 55 bis 59%, einen Gerbstoffgehalt von 30—36% und fast gar kein Unl. Die mit derartigen Extrakten ausgegerbten Leder zeigten durchweg eine etwas dunklere Färbung als die mit der Rinde oder deren Brühe ausgegerbte Leder. — Bei den großen Vorzügen der Malettorinde, die in einzelnen Betrieben schon regelmäßige Ver-

wendung findet, empfiehlt Vf., in den deutschen Kolonien Anbauverss. mit der diese Rinde liefernden Eukalyptusart zu machen. (Vortrag in Frankfurt a. M. auf der Generalversammlung des Centralvereins der Deutschen Lederindustrie. 25/4.; Der Ledermarkt 1905. Nr. 39. 40 und 41; Collegium 1905. 224—28. 15/7.; 232 bis 236. 22/7. und 237—40. 29/7. Freiburg i. S. Lab. d. D. Vers.-Anst. f. Lederind.)
ROTH-Breslau.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 6b. Nr. 161578 vom 1/5. 1903. [3/7. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 150904 vom 15/11. 1900.)

Emile Augustin Barbet, Paris, *Verfahren zum Entfernen der Nachlaufprodukte aus Rohspiritus bei der kontinuierlichen Rektifikation unter möglichster Vermeidung des Durchgangs der Dämpfe des Rohspiritus durch die Zone des konzentrierten Fuselöls.* Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, daß die Erschöpfung der Maische, bezw. des Rohspiritus und des Rücklaufes vom Rektifikator nicht, wie bisher, in zwei verschiedenen Kolonnen des App., sondern gemeinschaftlich auf eine einzige endgültige Erschöpfungskolonne bildenden Platten der üblichen Art erfolgt.

Kl. 8m. Nr. 161774 vom 24/3. 1903. [4/7. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 159691 vom 18/6. 1902; vgl. Seite 88.)

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zum Färben von Leder mit Schwefel- und Sulfurfarbstoffen.* Es hat sich ergeben, daß an Stelle von Tannin auch andere pflanzliche Körper von gerbenden Eigenschaften, insbesondere Extrakte der *Eichen-, Fichten- und Mimosenrinden*, von *Quebracho, Blauholz, Gelbholz, Dividivi, Myrobolanen, Kreuzbeeren, Sumach, Gambir, Katchu, Terra japonica* gemäß dem Verf. des Hauptpatents verwendet werden können.

Kl. 8m. Nr. 161775 vom 24/3. 1903. [4/7. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 159691 vom 18/6. 1902; vgl. vorstehend.)

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zum Färben von Leder mit Schwefel- und Sulfurfarbstoffen.* Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, daß man dem Färbebad an Stelle von Glykose andere *Aldehyde der Fettreihe*, insbesondere *Formaldehyd*, zusetzt.

Kl. 10a. Nr. 161950 vom 26/2. 1903. [5/7. 1905].

Société anonyme des combustibles industriels, Haine-St. Paul (Belg.), *Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels für die Verkokung schlecht backender Kohlen und für Briquets durch Einwirkung von Alkalien oder Erdalkalien auf Kohlenwasserstoffe.* Um die KW-stoffe durch Alkalien oder Erdalkalien verseifbar zu machen u. damit in die bekannten guten Bindemittel für Briquets oder für die Verkokung schlecht backender Kohlen überführen zu können, werden die von ihrem Wassergehalt und ihren leichten Bestandteilen (Bzl., Toluol etc.) befreiten KW-stoffe (Petroleumrückstände, Schiefer-, Gas-, Koksteer od. dgl.) vor dem Eintrag in die Brikettiermassen oder in das Verkokungsgut und vor dem Zusammenbringen mit den Alkalien oder Erdalkalien der Behandlung mit *Ozon* oder *Chlorperoxyd* unterworfen. Hierdurch wird eine Oxydation unter Verharzung der M. durch Bindung des wirksamen Sauerstoffs und eine beträchtliche Verdichtung bewirkt, welche man sogar bis zur Er-

zielung einer festen M. treiben kann, wenn das mit diesem Bindemittel hergestellte Brikett zur Herst. von Koks dienen soll; die so behandelten KW-stoffe sind nunmehr durch Alkalien verseifbar geworden. Zur Herst. von Briketts wird der vorher zerkleinerten Kohle das Alkali (Dolomit oder frisch gelöschter Kalk) entweder in Lsg. oder pulverförmig zugesetzt und hierauf eine geeignete Menge des oxydierten Teers innig mit der mit Alkali vermengten Kohle unter Erwärmung vermischt, worauf aus der M. in üblicher Weise schnell erhärtende Briketts gepreßt werden.

Kl. 10 a. Nr. 161952 vom 22/10. 1903. [4/7. 1905].

Otto Hörenz, Dresden, *Verfahren, gasreiche Brennstoffe durch Austreibung der leichtestflüchtigen Bestandteile mittels Durchleitens heißer Gase zu verbessern.* Um aus Brennstoffen, z. B. Stein- oder Braunkohle, die leichtestflüchtigen Bestandteile auszutreiben, wird die bekannte Behandlung derselben mit h. Gasen unter hohem Druck bewirkt; dies kann z. B. derart geschehen, daß der nötige Druck in dem verwendeten Behälter durch dessen völligen Abschluß und Absperren des Gaseinlasses nach Einleiten einer gewissen Gasmenge infolge der durch das Gas bewirkten Verflüchtigung von Kohlebestandteilen erzeugt wird.

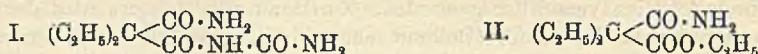
Kl. 12 k. Nr. 161718 vom 6/6. 1903. [6/7. 1905].

Karl Zimpell, Stettin, *Sättigungsapparat für die Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak.* Um das in den Abgasen des Sättigungsapp. noch enthaltene Ammoniak zu gewinnen, leitet man diese noch durch einen zweiten, hinter dem ersten geschalteten Sättigungsapp. In dem ersten, bezw. Hauptsättigungsapp. kann, wenn trockener Wasser-, bezw. Ammoniakdampf eingeleitet wird, eine Kondensation des ersteren nicht stattfinden, weil die durch Bindung des Ammoniaks in der S. freiwerdende Wärme den Wasserdampf oberhalb seiner Sättigungstemperatur erhält. Im zweiten Sättigungsapp. dagegen wird nur eine verhältnismäßig geringe Menge Ammoniak gebunden, infolge dessen auch nur eine geringe Wärmemenge frei wird. Diese reicht daher nicht aus, um den von den Gefäßwänden des zweiten Saturators an die umgebende Luft stattfindenden Wärmeverlust zu ersetzen, weshalb fortwährend eine Kondensation von Wasserdampf u. damit eine ständige Verdünnung der S. stattfindet. Durch diese Verdünnung wird nicht allein die Aufnahmefähigkeit der S. ungünstig beeinflusst, sondern es wird auch ein weiterer Wärmeverlust herbeigeführt, indem das zufließende Kondensat die Temperatur der S. annimmt. Um diese Kondensation zu verhindern, ist nun bei dem neuen App. das zweite Sättigungsgefäß in die Glocke des Hauptsaturators eingebaut. Die Abgase aus dem letzten umspülen daher nach ihrem Aufsteigen aus der S. und vor ihrem Eintritt in den zweiten Säurebehälter diesen letzteren und halten die Temperatur in demselben auf einer solchen Höhe, daß eine Kondensation nicht eintreten kann.

Kl. 12 o. Nr. 162280 vom 9/1. 1904. [31/7. 1905].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Dialkylmalonaminsäurederivaten.* Das Verf. besteht darin, daß man die Cyandialkylacetamide, die Cyandialkylacetylharnstoffe u. die Cyandialkyllessigester mit konz., anorganischen Sauerstoffsäuren mäßig erwärmt. Erhitzt man z. B. 1 Teil des bei 121° schmelzenden *Cyandiäthylacetamids* mit 5—6 Tln. konz. Schwefelsäure, der man am besten 1 bis 2 Tle. W. zusetzt, oder mit 1,6—2 Tln. konz. Salpetersäure 1 Stde. auf dem Wasserbade und gießt hierauf die Lsg. in W. so scheidet sich *Diäthylmalonamid* kristallinisch ab. Ebenso entsteht aus dem bei 153° schm. *Cyandipropylacetamid* das *Dipropylmalonamid*, F. 214°; das bei 165° schm. *Cyandibenzylacetamid* gibt *Dibenzylmalonamid*, F. 197°. Aus dem bei 118° schm. *Cyandiäthylacetylharnstoff* (vergl. Patent 156383; C. 1905. I. 54) ergibt sich *Diäthylmalonursäureamid* (I.) vom F. 199°

1. in sd. W. Die *Cyandialkyllessigester* werden durch konz. Schwefelsäure in Di-alkylmalonaminsäureester umgewandelt. Der *Diäthylmalonaminsäureester* (II.) bildet

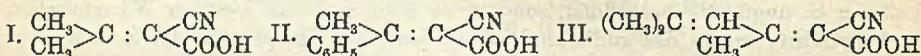


farblose Prismen, F. 79°; Kp. 263° (unkorr.); in der Wärme in Ä., Weingeist, Essigester und Bzl. ll. Der aus Cyandipropyllessigester gewonnene *Dipropylmalonaminsäureester* schmilzt bei 91° (unkorr.). Die Dialkylmalonylamidverbb. eignen sich zur Kondensation mit Harnstoff, Guanidin etc. zu den therapeutisch wichtigen Dialkylbarbitursäuren oder ihren Derivaten.

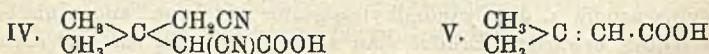
Kl. 12o. Nr. 162281 vom 1/12. 1904. [19/7. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 161171 vom 10/6. 1903; vgl. Seite 179.)

E. Knoevenagel, Heidelberg, *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus negativ substituierten Methyl-, bezw. Methylenverbindungen*. Das Verf. unterscheidet sich von demjenigen des Hauptpatents dadurch, daß an Stelle von Aldehyden Ketone mit negativ substituierten Methyl-, bezw. Methylenverbb. in Ggw. von Salzen des Ammoniums, primärer oder sekundärer Amine kondensiert werden. Gegenüber der bekannten Anwendung von freien, organischen Basen bietet die Anwendung von Salzen organ. Basen und des Ammoniums oft Vorteile, die darin bestehen, daß bei höheren Temperaturen die flüchtigen Aminbasen nicht herausdestillieren, daß durch geeignete Wahl der Säure die verseifende Wirkung der Basen abgeschwächt wird, und daß die Ausbeute an den Kondensationsprodukten gehoben wird. Wird beispielsweise 1 Teil *Aceton* und etwa 2 Teile *Cyanessigsäure* mit etwa $\frac{1}{5}$ Teil salzsaurem Piperidin längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, so entsteht β,β -*Dimethyl- α -cyanakrylsäure* (I.), welche sich direkt abscheidet u. gegen 130° sehm. Das salzsaure Piperidin kann bei dieser Kondensation durch andere Salze von Basen, wie salzsaures Methylamin, essigsäures Amylamin, cyanessigsäures Äthylamin, Ammoniumcarbonat etc. ersetzt werden. An Stelle des Acetons sind andere Ketone verwendbar, wie z. B. *Acetophenon*, mit welchem wahrscheinlich ein S. (II.) vom F. 135—136° entsteht, *Mesityloxyd*, welches mit Cyanessigsäure wahrscheinlich eine S. (III.) vom F. 96° bildet. Wird 1 Teil *Aceton* mit



etwa 3—4 Teilen *Cyanessigsäure* unter Zusatz von bespielsweise cyanessigsäurem Äthylamin erwärmt, so bildet sich beim Erhitzen zunächst die oben beschriebene S., erhitzt man aber weiter, so verflüssigt sich die M. wieder, entwickelt Kohlensäure und fängt erst nach längerem Erhitzen wieder an zu erstarren. Die dann sich abscheidende S. ist die β,β -*Dimethyl- α,γ -cyanbuttersäure* (IV.) vom F. 196 bis 197°. Werden 1 Teil *Aceton*, 2 Teile *Malonsäure* und $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{10}$ Teil malonsäures Ammonium längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, so entsteht β,β -*Dimethylakrylsäure* (V.) vom F. 69°. Wird 1 Teil *Aceton* mit $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{10}$ Teil salzsaurem Anilin



längere Zeit unter Rückfluß gekocht oder in geschlossenen Gefäßen auf 100° erhitzt, so entsteht vorwiegend *Mesityloxyd*.

Kl. 12o. Nr. 162322 vom 7/6. 1903. [22/7. 1905].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Sulfosäureestern der Oxybenzaldehyde und Oxybenzoesäuren*. Es wurde

gefunden, daß die Ester aus den Kresolen und aromatischen Sulfosäuren von der allgemeinen Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH}_3 \\ \text{OSO}_2R \end{matrix}$ durch Braunstein und Schwefelsäure unter geeigneten Bedingungen in die zugehörigen Aldehyde von der Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CHO} \\ \text{OSO}_2R \end{matrix}$ übergeführt werden. Diese als Ester von Oxybenzaldehyden u. aromatischen Sulfosäuren zu bezeichnenden Körper sind als Ausgangsmaterialien zur Gewinnung technisch wichtiger Prodd. wertvoll; auch können aus ihnen durch verseifende Mittel die Oxybenzaldehyde selbst gewonnen werden. Die erwähnten, zur Oxydation geeigneten Ester von Kresolen mit aromatischen Sulfosäuren wurden durch Einw. von Benzolsulfochlorid, p-Toluolsulfochlorid oder o-Toluolsulfochlorid auf das in verd. wss. Natronlauge gelöste Kresol (o-, m- oder p-Kresol) in der Wärme erhalten; es sind niedrig schm., aus A. gut kristallisierende, schwer verseifbare Substanzen; ihre Schmelzpunkte sind folgende:

	des o-Kresols	des p-Kresols	des m-Kresols
Benzolsulfosäureester . . .	35—36°	43°	45°
p-Toluolsulfosäureester . . .	52°	67—68°	48°
o-Toluolsulfosäureester . . .	50—51°	70—71°	60°

Die daraus durch Oxydation erhaltenen *Sulfosäureester der Oxybenzaldehyde* sind niedrig schm., meist gut kristallisierende Verbb., welche in W. unl., in den meisten organischen Lösungsmittel l. sind, als Aldehyde mit Bisulfit Additionsverbb. bilden, mit Dimethylanilin u. Chlorzink die Leukoverbb. von Farbstoffen liefern etc.; durch Einw. verseifender Mittel, z. B. beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure in der Kälte oder bei gelinder Wärme, werden sie gespalten, und man gelangt so zu den Oxybenzaldehyden selbst.

	des Salicyl- aldehyds	des p-Oxybenz- aldehyds	des m-Oxybenz- aldehyds
Benzolsulfosäureester . . .	F. 54—55°	F. 82°	bisher nur fl. erhalten
p-Toluolsulfosäureester . . .	F. 62°	F. 73—74°	F. 66—68°
o-Toluolsulfosäureester . . .	F. 79—80°	F. 61—62°	F. 65—66°

Neben den Aldehyden entstehen auch die zugehörigen Carbonsäuren, welche sich der Reaktionsmasse durch Extrahieren mit verd. Natronlauge oder Sodalg. entziehen lassen. Es sind dies Körper, welche als die Sulfosäureester von Oxybenzoesäuren zu bezeichnen sind, in W. wl., in A. ll. sind und folgende FF. besitzen: *Benzolsulfosäureester der Salicylsäure* 130°, der *p-Oxybenzoesäure* 170°, der *m-Oxybenzoesäure* 114—116°, o- u. p-Toluolsulfosäureester der *Salicylsäure* 154—156° und 118—120°, der *p-Oxybenzoesäure* beide bei 168—170°, der *m-Oxybenzoesäure* 162° und 144—146°. Die Konzentration und Menge der Schwefelsäure, sowie die Menge des Braunsteins und die Reaktionstemperatur können in gewissen Grenzen variiert werden; eine größere Verdünnung der S. kann z. B. durch Anwendung einer größeren Menge derselben oder durch Erhöhung der Temperatur ausgeglichen werden u. umgekehrt; bei 100° verwendet man eine etwa 70—80%ig. Schwefelsäure.

Kl. 12 o. Nr. 162394 vom 21/1. 1903. [22/7. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 160102 vom 31/1. 1902; vgl. Seite 367.)

Alfred Wohl, Danzig-Langfuhr, *Verfahren zum Chlorieren organischer Substanzen mit Sulfurylchlorid*. Bei dem durch das Hauptpatent geschützten Verf. wird das beim Chlorieren mit Sulfurylchlorid unverbraucht entweichende Chlorierungsmittel dadurch zunutze gemacht, daß es mittels rauchender Schwefelsäure in Chlor-sulfosäure verwandelt wird. Es wird nunmehr bei der Arbeit nach dem Hauptpatente die rauchende Schwefelsäure als Absorptionsmittel zunächst ersetzt durch

dasjenige Prod., welches chloriert werden soll. Die z. B. mit *Toluol* beschickte Vorlage wird entsprechend kalt gehalten; das *Toluol* wird benutzt, solange es den frei entweichenden und komprimierten Gasen praktisch vollständig den Gehalt an Chlorierungsmittel entzieht und dann für eine folgende Operation zur Darst. des *Benzylchlorids* verwendet. Von besonders günstiger Wirkung ist das Verf., wenn zur Erleichterung der Chlorierung ein leichtflüchtiges Übertragungsmittel, z. B. *Acetylchlorid*, zugegeben wird.

Kl. 12o. Nr. 162395 vom 19/5. 1903. [25/7. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 158088 vom 23/9. 1902; C. 1905. I. 573.)

Alfred Einhorn, München, *Verfahren zur Darstellung von Methylolamiden*. Das durch Patent 158088 geschützte Verf. gestattet die Darst. der Methylolderivate aromatischer Säureamide durch Kondensation aromatischer Säureamide mit Formaldehyd in Ggw. von SS. Es wurde nun gefunden, daß in gleicher Weise analoge Verb. auch aus halogensubstituierten, aliphatischen Säureamiden gewonnen werden können, während es nicht gelingt, solche Methylolderivate aus einfachen aliphatischen Säureamiden, wie Acetamid, zu isolieren. Die erhältlichen neuen Verb. sollen als Ausgangsprod. zur Darst. neuer Prodd. für pharmakologische und photographische Zwecke verwendet werden. *Methylolchloracetamid*, aus *Monochloracetamid*, *Formaldehyd* und konz. Salzsäure, kristallisiert aus Aceton in prismatischen Nadeln oder Blättchen, F. 97—99°, die beim Erhitzen Formaldehyd abspalten. Aus Bzl. kristallisiert *Methyloltrichloracetamid* in Nadelchen, F. 92—94°; *Methylolbromacetamid*, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, in verfilzten Kristallen, F. 94—95°; *Methylol- α -brompropionsäureamid*, $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, prismatische Nadeln, F. 92°. Das *Methyloljodacetamid*, $\text{CH}_3\text{J}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, kristallisiert aus W. und schm. bei 128°; beim Erhitzen stößt die Verb. Joddämpfe aus u. entbindet Formaldehyd.

Kl. 12p. Nr. 162219 vom 22/10. 1903. [19/7. 1905].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren*. Das Verf. zur Darst. von am Kohlenstoff alkylierten Barbitursäuren besteht darin, daß man die 2-Thio-4,6-dioxydialkylpyrimidine mit Oxydationsmitteln (wie Salpetersäure, salpetrige S., Wasserstoffsuperoxyd etc.) behandelt. Dadurch werden diese Thioverb. entschweifelt und so in die am Kohlenstoff dialkylierten Barbitursäuren übergeführt. Die Ausgangsmaterialien sind dadurch erhältlich, daß man die durch Kondensation von dialkylierten Cyanessigestern mit Thioharnstoff entstehenden alkylierten Iminothiooxyypyrimidine der

Formel: $\begin{array}{c} \text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CR}_2 \\ | \\ \text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}:\text{NH} \end{array}$ verseift.

2-Thio-4-imino-5-diäthyl-6-oxypyrimidin, aus *Diäthylcyanessigester*, *Thioharnstoff* und Natriumäthylat, kristallisiert aus h. W. in gelblich gefärbten nadelförmigen Kristallen vom F. 256°, ist wl. in W., leichter in A. und in wss. Ätzalkalien. Durch Erhitzen mit 30%ig. Schwefelsäure erhält man *2-Thio-4,6-dioxy-5-diäthylpyrimidin*, schwach gelb gefärbte Nadeln vom F. 182°; durch Einw. von Salpetersäure oder salpetriger S. gewinnt man *Diäthylbarbitursäure*. *2-Thio-4-imino-5-dimethyl-6-oxypyrimidin*, aus *Dimethylcyanessigester*, *Thioharnstoff* u. Natriumäthylat, schm. nach dem Umkristallisieren aus W. bei 215°, er ist wl. in k. W. und A., leichter l. in h. W., verd. S. und Alkalien; beim Verseifen mit 25%ig. Salzsäure entsteht *2-Thio-4,6-dioxy-5-dimethylpyrimidin*, schwach gelblich gefärbte Nadeln, F. 240°, das durch Entschweifung mit Wasserstoffsuperoxyd *Dimethylbarbitursäure* (2,4,6-Trioxy-5-dimethylpyrimidin) liefert.

Kl. 12_q. Nr. 162034 vom 15/11. 1903. [6/7. 1905].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Monoalkylamino-oxybenzoylbenzoesäuren*. Die direkte Darst. von Monoalkylamino-m-oxybenzoylbenzoesäuren durch Kondensation von Phtalsäureanhydrid und monoalkylierten m-Aminophenolen analog der bekannten Darst. der dialkylierten Prodd. aus demselben Säureanhydrid und den entsprechenden dialkylierten Phenolen gelingt nicht, vielmehr verläuft die Rk. in diesen Fällen stets in einem ganz anderen Sinne, indem eine Wechselwrkg. zwischen einem Carbonyl des Phtalsäureanhydrids und der Alkylaminogruppe unter B. einer Phtalamidsäure der Formel:

$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CO} \cdot \text{N}(\text{R}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{COOH} \end{cases}$$

stattfindet. Eine indirekte Darst. der Monoalkylamino-oxybenzoylbenzoesäuren gelingt nun aber, wenn man äquimolekulare Mengen von *Phtalimid* und einem Monoalkyl-m-aminophenol in Ggw. von Borsäure erhitzt. Man erhält dann zunächst die Amide der genannten Benzoylbenzoesäuren, welche sich leicht verseifen lassen. Das aus Monoäthyl-m-aminophenol und Phtalimid z. B. auf diese Weise erhaltene *Monoäthylamino-m-oxybenzoylbenzoesäureamid* wird in reiner Form erhalten, wenn man die Rohschmelze mit verd. Salzsäure bis zur Lsg. erhitzt und das Amid als Chlorhydrat durch Zusatz von Kochsalz als bräunlich-rotes, kristallinisches Pulver ausfällt. Das freie Amid löst sich aus den Lsgg. des salzsauren Salzes durch Soda in Form eines braunen, gelatinösen Nd. abscheiden, welcher ll. in A., Aceton und Chlf., wl. in Ä. und Bzl., unl. in W. und Lg. ist. Das Amid besitzt den Charakter eines basischen Farbstoffs und färbt tannierte Baumwolle in bräunlichgelben Tönen an. Die aus dem Amid durch Verseifung, z. B. durch Kochen mit verd. Natronlauge, erhaltene *Monoäthylamino-m-oxybenzoylbenzoesäure* schm. bei 152–153° unter Rotfärbung. Sie löst sich in verd. Ätzalkalien, Alkalicarbonaten, sowie in verd. Mineralsäuren. Das Chlorhydrat kristallisiert aus der salzsauren Lsg. in langen Nadeln. Analog verfährt man behufs Darst. der *Monomethylamino-m-oxybenzoylbenzoesäure*, F. 178–179°; sie ist im übrigen der Äthylverb. in jeder Beziehung ähnlich. Auch das als Zwischenprod. auftretende Amid stimmt in seinen wesentlichen Eigenschaften mit dem höheren Homologen überein. Die auf diese Weise zum erstenmal leicht zugänglich gewordenen *Monoalkylamino-oxybenzoylbenzoesäuren* bilden ein wertvolles Material für die Darst. von Rhodaminfarbstoffen. Sie kondensieren sich nämlich leicht, z. B. in Ggw. von Schwefelsäure mit einem Molekül eines beliebigen m-Aminophenols, und es ist dadurch die Möglichkeit gegeben — je nach der Wahl desselben —, symmetrische oder asymmetrische, zum Teil bisher überhaupt nicht zugängliche Rhodamine darzustellen.

Kl. 18_b. Nr. 161610 vom 25/4. 1902. [3/7. 1905].

Société électro-métallurgique française, Forges (Isère), *Verfahren zum Desoxydieren und Kohlen von flüssigem Eisen*. Um die bekannte Kohlung und Desoxydation von fl. Eisen mittels beschwerter Kohlungsmittel, welche aus einem Gemenge von Kohle, Eisen und einem verkockbaren Bindemittel bestehen, in wirtschaftlicher und bequemer Weise durchzuführen, wird nun das verkockte Kohlungsmittel durch die Schlackendecke hindurch dem im Ofen oder in der Birne befindlichen Eisenbad zugesetzt. Eine derartige M. ist schwer genug, um die Schlackenschicht zu durchdringen, u. löst sich in Berührung mit dem fl. Stahl gänzlich auf. Eine solche M. wird z. B. erhalten, wenn man eine Mischung von Feil- oder Hobelspänen aus Eisen, Gußeisen oder Stahl mit Kohle von geeigneter Reinheit agglomeriert, indem man dazu, wenn die Kohlenart nicht selbst bindend wirkt, die erforderliche Menge eines verkockbaren Bindemittels, z. B. Teer, Schiffsteer, Glucose, Zucker, Sirup u. dergl. hinzufügt. Gleiche Teile Graphit und Eisenfeilspäne mit

Schiffsteer versetzt, geben eine gute Masse. Die Mischung wird derart gepresst und bis zum Verkoken des Bindemittels gebrannt, daß sehr dichte und sehr feste Stücke entstehen, die vor Einführung in das zu kohlende Eisenbad erhitzt werden und ohne Zerreiben, ihren Zusammenhang bewahren.

Kl. 22a. Nr. 162009 vom 27/3. 1904. [4/7. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 160536 vom 8/1. 1904; vgl. C. 1905. I. 1678.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen*. Es hat sich gezeigt, daß man bei dem Verf. des Hauptpatents auch andere Oxydationsmittel als Chlor mit vorzüglichem Erfolg zur Anwendung bringen kann. Insbesondere haben sich das *Wasserstoffsperoxyd*, sowie die *Superoxyde der Alkalien und Erdalkalien*, ferner die *Persulfate der Alkalien* und des *Ammoniums* u. dergl. als geeignet erwiesen. Die Anwendungsweise ist ganz ähnlich derjenigen, wie sie im Hauptpatent für die dort benutzten Substanzen angegeben ist, wobei es vorteilhaft erscheint, die als Ausgangsmaterial dienenden Diazoverbb. schon vor Behandlung mit mineralensäurebindenden Mitteln mit dem Wasserstoffsperoxyd u. dgl. zu versetzen. So werden z. B. 303 Tle. 2-Naphtylamin-1,5-disulfosäure in der üblichen Weise diazotiert, mit einer 37,4 Tle. H_2O_2 enthaltenden Wasserstoffsperoxydls. versetzt, dann wird dem Gemisch unter Rühren allmählich Soda bis zur stark alkal. Reaktion zugefügt. Durch Erwärmen auf 40° entsteht die gelbe Oxydiazols., welche dadurch charakterisiert ist, daß sie mit verd. R-Salzlsg. nicht mehr kuppelt, dagegen mit sodaalkalischer Resorcinls. einen rotvioletten, mit konz. β -Naphtholnatriumlsg. beim Erwärmen einen blauen Farbstoff liefert.

Kl. 22b. Nr. 161699 vom 4/9. 1904. [4/7. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 149409 vom 10/3. 1903; vgl. C. 1904. I. 770.)

Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung von orangegelben bis orangeroten basischen Farbstoffen*. Wertvolle orangegelbe bis orangerote basische Farbstoffe werden nach dem Verf. des Hauptpatents nun dadurch erhalten, daß man die Formylverb. aromatischer m-Diamine statt für sich allein oder mit primären m-Diaminen mit alkylierten m-Diaminen oder alkylierten m-Aminophenolen unter Zusatz von Ammoniaksalzen oder Salzen von Aminbasen bei höheren Temperaturen verschmilzt. Auch hier liegt die Reaktionstemperatur zwischen 150° und 250° , und zwar bei Verwendung von Ammoniaksalzen oberhalb 200° , bei Anwendung von Salzen der Aminbasen schon unterhalb 200° . Zweckmäßigs wird der Schmelze Glycerin als Verdünnungsmittel zugesetzt. Während die Schmelze ohne Glycerinzusatz direkt als Handelsprodukt dienen kann, muß bei Anwendung eines Verdünnungsmittels die Rohschmelze umgelöst werden. Der Farbstoff läßt sich aus eine wss. Lsg. leicht aussalzen. Die Farbstoffe können sowohl zum Färben von tannierter Baumwolle als auch für Lederfärberei Verwendung finden. Die molekularen Verhältnisse von Formylverb. und Base können variiert werden; die günstigsten Bedingungen für die Farbstoffbildung scheinen aber bei 1 Mol. Formylverb. zu 1—2 Mol. Base zu liegen.

Kl. 22b. Nr. 161923 vom 1/6. 1904. [4/7. 1905].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines Küpenfarbstoffs der Anthracenreihe*. Nach den Patentschriften 104901, 115048 und 126603 (vgl. C. 99. II. 1038; 1900. II. 1093 und 1902. I. 83) werden durch Behandeln von Aminoanthrachinonen mit Halogenen bei gewöhnlicher, bezw. bei höherer Temperatur (etwa 150°) Halogenaminoanthrachinone erhalten. Wenn man nun aber bei der Einw. von Halogenen auf α -Aminoanthrachinon die

Temperaturen auf etwa 200° und darüber steigert, erhält man nicht mehr Halogenaminoanthrachinon, sondern einen Farbstoff, welcher ungebeizte Baumwolle in der Küpe in echten blauen Nuancen anfärbt. Das α -Aminoanthrachinon kann direkt oder in Ggw. eines geeigneten Lösungs- oder Verdünnungsmittels der Einw. der Halogene unterworfen werden.

Kl. 22a. Nr. 160817 vom 24/2. 1904. [4/7. 1905].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von beständigen Chlorderivaten des Indigos*. Bei der Einw. von Chlor auf Indigo in Ggw. von W. und Salzsäure erhält man bekanntlich im Benzolkern substituierten Chlorindigo. Es ist jedoch bisher noch nicht gelungen, Indigo bei Abwesenheit von W. im Kern zu chlorieren, so daß gegen Alkali beständige Substitutionsprodd. erhalten werden. Läßt man nach Pat. 139838 (vgl. C. 1903. I. 748) Chlor auf trockenen Indigo wirken, so erhält man keinen im Benzolkern substituierten Indigo, denn das Reaktionsprod. verliert sein Chlor beim Umküpen, bezw. beim Auskochen mit Natronlauge. Behandelt man trockenen, in indifferenten Lösungsmitteln, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff, suspendierten Indigo mit auf dem üblichen Wege entwickeltem Chlor bei gewöhnlichem Druck unter Mitwirkung von Chlorüberträgern, wie z. B. Jod, so erhält man ebenfalls keinen kernchlorierten Indigo, sondern nur chlorhaltige Zersetzungsprodd., die beim Auskochen mit Natronlauge sich lösen, während gewöhnlicher chlorfreier Indigo zurückbleibt. Dagegen werden nun beständige Chlorivate des Indigos sowie seiner Homologen bei Abwesenheit von W. erhalten, wenn man Chlor auf den in flüssigen Halogenverb. des Phosphors und Schwefels, z. B. in *Phosphoroxychlorid* oder *Sulfurylchlorid* suspendierten Indigo bei An- oder Abwesenheit von Chlorüberträgern, wie z. B. Jod, einwirken läßt.

Kl. 23a. Nr. 161648 vom 9/10. 1903. [28/6. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 157407, Zusatz zu Nr. 156062 vom 23/6. 1903, bezw. 28/10. 1902; vgl. C. 1905. I. 488.)

Eugen Bergmann, Kalbe a/S., und **Theodor Berliner**, Berlin, *Verfahren zur Entfernung des in den festen Extraktionsrückständen noch enthaltenen Fettlösungsmittels*. In Abänderung des Verf. des Hauptpatents wird nun das Extraktionsgut schon vor der Extraktion mit einem Salz versetzt und nach der Extraktion das zurückgehaltene Fettextraktionsmittel nur mittels W. verdrängt.

Kl. 23b. Nr. 160717 vom 22/1. 1904. [7/6. 1905].

Christian Deichler, Charlottenburg, und **Rudolf Lefser**, Berlin, *Verfahren zur Entfernung sowohl der schwefelhaltigen, wie der schwefelfreien Verunreinigungen aus Erdöl*. Um sowohl schwefelhaltige, als auch schwefelfreie Verunreinigungen des Erdöles zu entfernen, wird das fl. Rohprod., bezw. seine Dämpfe während der Dest. der Einw. von metallischem Natrium ausgesetzt. Vor der bisherigen gleichartigen Verwendung von Schwermetallen hat die des Natriums den Vorzug, daß dasselbe nicht wie diese nur die schwefelhaltigen, sondern auch die schwefelfreien Verunreinigungen, wie es scheint infolge katalytischer Wrkg., zerstört.

Kl. 24a. Nr. 161370 vom 7/11. 1903. [19/6. 1905].

Richard Pierson, London, *Verfahren zur Erzeugung von brennbaren Gasen in zu einem Ring miteinander verbundenen Gaserzeugern mit Durchleiten der beim Brennen von Kalk entstehenden Gase durch die zeitweilig warmgeblasenen Generatoren*. Gase, die für Heizzwecke verwendbar sind, hat man bereits in der Weise erhalten, daß man die beim Brennen von Kalk in einem Kalkofen erzeugten Gase durch

eine Anzahl von Gaserzeugern, die zu einem Ring verbunden sind und die abwechselnd zeitweilig warmgeblasen werden, hindurchleitet. Dieses Verf. soll nun in der Weise ausgeführt werden, daß durch die abziehenden Abgase des jeweilig warmgeblasenen Gaserzeugers je ein Wärmespeicher (Regenerator) erhitzt wird, welcher nach seiner Erhitzung zunächst zur Vorwärmung der in den eben warmgeblasenen Gaserzeuger einströmenden Kalkofengase dient, sodann aber noch vor seiner Wiedererhitzung dem nächsten nunmehr warmgeblasenen Gaserzeuger zur Erhitzung von dessen Verbrennungsluft vorgeschaltet wird.

Kl. 26c. Nr. 161096 vom 21/10. 1902. [9/6. 1905].

Emil Raynaud, Spy, u. François Raynaud, Tessenderloo (Belg.), *Vorrichtung zur Erhöhung der Temperatur eines Carburators mit Hilfe katalytischer Stoffe*. Um auch die schwerer flüchtigen Bestandteile der fl. Carburiermittel der zu carburierenden Luft zuzuführen, wird eine Erwärmung der letzteren, damit eine Vergasung der genannten Bestandteile und damit auch eine Carburierung der Luft durch dieselben dadurch herbeigeführt, daß man die zu carburierende Luft oder die mit Carburierflüssigkeitsteilchen schon beladene Luft über *Katalysatoren* leitet. Dies geschieht nun dadurch, daß man an einer geeigneten Stelle des Carburators einen Behälter anbringt, welcher beispielsweise platinieren Asbest enthält und mit einer Vorrichtung versehen ist, durch welche man die Gase in denselben eintreten lassen kann, sobald man die Temperatur im Carburator erhöhen will, um die Verb. der Luft mit den Dämpfen der brennbaren Fl. zu fördern.

Bibliographie.

- Gruardet, F., *Théorie moléculaire de la constitution des Aciers*. Nancy 1904. 8. 26 pg. av. figures.
- Heyl, O., *Erklärung der technischen Prüfungsmethoden des Deutschen Arzneibuches IV*. 2. Auflage. Berlin 1905. 8. 31 SS. mit Abbildungen. Mark 0,60.
- Lacey, H. B., and Pannett, C. A., *Practical Exercises in Chemical Physiology and Histology*. London 1904. 8. Mark 2,20.
- Laurin, P. G., *Om Radium och öfriga aktiva ämnen*. Stockholm 1904. 8. 112 pg. mit 7 Portraits und 20 Figuren. Mark 2,40.
- Lehnert, W. M., *Leitfaden der modernen Kältetechnik, ihr Anwendungsgebiet, ihre Maschinen und Apparate*. Leipzig 1905. 8. X und 188 SS. mit 140 Figuren. Leinenband. Mark 4.
- Loeb, J., *Studies in general Physiology*. 2 parts. Chicago 1905. 8. XXIV and 782 pg. with 161 figures. cloth. Mark 35.
- Lozano y Ponce de Leon, E., *Elementos de Quimica*. 5. edition, corregida y revisada. Madrid 1904. 4. XV et 304 pg. Mark 5,50.
- Luhmann, E., *Die Industrie der alkoholfreien Getränke*. Wien 1905. 8. mit 87 Figuren. Mark 6.
- Macfarlane, W., *Laboratory Notes on practical Metallurgy*. Graduated series of exercises. London 1905. 8. 105 pg. with figures. cloth. Mark 2,60.
- Martin, A. J., *The Sewage Problem*. Review of the evidence collected by the Roy. Commission on Sewage Disposal. London 1905. 8. 380 pg. cloth. Mark 8,80.