

Chemisches Central-Blatt.

1901 Band II.

Nr. 14.

2. Oktober.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Carrara u. M. G. Levi, *Über die Elektrostriktion der Ionen in organischen Lösungsmitteln.* Zur Erweiterung des zur Prüfung der Theorie von DRUDE u. NERNST (Z. physik. Ch. 15. 79; C. 94. II. 823) an der Erfahrung benötigten Zahlenmaterials haben die Vff. die Abhängigkeit des Molekularvolums φ gelöster Stoffe von der Verdünnung und seine Beziehung zum Molekularvolum Φ außerhalb der Lsg. bestimmt. Die Berechnung von φ geschieht nach der Formel:

$$\varphi = A/Q - 1000(s/Q - 1)/m,$$

in welcher A das Molekulargewicht, Q die D^{25} des Lösungsmittels, s die der Lsg., m die Zahl der im Liter gelösten Moleküle bedeuten. Die Dichtebestimmungen wurden mit dem Pyknometer in der Gestalt von OSTWALD, resp. MINOZZI ausgeführt. Die Ergebnisse sind in folgenden Tabellen zusammengestellt:

Lösungen in Methylalkohol.

Stoff	V (Zahl der L. für 1 Mol.)	φ	Φ
Harnstoff	0,945 bis 60,48	37,76 bis 26,20	45,18
Naphtalin	4,097 „ 8,19	116,88 „ 116,36	111,79
HCl	1,103 „ 35,296	7,22 „ -12,41	44 ?
CCl ₃ COOH	3,252 „ 26,016	96,69 „ 82,19	101,11
NaJ	2,213 „ 70,816	14,14 „ -42,58	42,25
KJ	2,761 „ 88,352	27,72 „ -22,91	-54,07
LiCl	0,585 „ 37,440	4,34 „ -24,05	20,87
KOH	0,599 „ 17,568	-3,43 „ -23,04	27,39
CdJ ₂	1,637 „ 104,768	126,28 „ 98,57	122,40
CuCl ₂	1,979 „ 126,656	-0,52 „ 33,44	21,90
CuSO ₄	6,30 „ 100,80	-42,81 „ -46,16	22,20

Lösungsmittel.

Stoff	Äthylalkohol		Aceton	
	V	φ	V	φ
HCl	0,69—30,54	12,63 bis 7,48	1,05—8,333	27,55 bis 29,11
CCl ₃ CO ₂ H	1,94—34,33	92,59 „ 59,44	3,62—28,96	94,76 „ 81,56
KJ	12,39—49,56	28,14 „ 14,55	11,12—44,48	-1,50 „ -6,54
LiCl	1,95—21,51	1,23 „ -5,34	3,23—25,84	0,05 „ -24,16

Stoff	Wasser	
	V	φ
HCl	0,373—38,46	19,62—18,80
CCl ₃ CO ₂ H	3,77—30,16	85,44—90,13
KJ	1,87—83,33	44,99—31,14
LiCl	0,701—35,710	17,91—17,91



Die Vf. finden, daß ihre Ergebnisse bis auf einige Ausnahmen den Forderungen der Theorie entsprechen, daß die Abnahme des Molekularvolums zum größeren Betrage von der Elektrostriktion des Lösungsmittels herrührt. Die Abnahme des Molekularvolums mit der Verdünnung tritt weder bei ganz starken, noch ganz schwachen Elektrolyten wegen der geringen Änderung der Dissociation deutlich hervor, dagegen bei solchen vom Charakter des $MgSO_4$, resp. H_2SO_4 . In gewissen Fällen dürfte daher diese Methode geeignet sein, um Aufschluß über die Dissociationsverhältnisse gelöster Stoffe zu geben. Jedenfalls gehen für HCl und CCl_3CO_2H die Änderungen von α und φ für verschiedene Lösungen parallel. Die starke Veränderung von φ für Lsgg. von $LiCl$ in Aceton hängt mit der B. der Verb. $LiCl + C_3H_8O$ zusammen.

Von den beiden Werten Φ und φ ist der erstere in der Regel der größere, u. die Differenz zwischen beiden wird mit Vergrößerung der Konzentration immer kleiner, wie sie für Nichtelektrolyte oder für sehr schwache Elektrolyte beinahe verschwindet. An der Trichloressigsäure, welche nur in W. stärker dissociiert ist, ist dies beispielsweise deutlich zu beobachten. — Die Φ -Werte beziehen sich häufig auf andere Temperaturen als die Bestimmungen von φ . — Für $CuCl$, teilen die Vf. Bestimmungen der Leitfähigkeit in Methylalkohol mit: μ_∞ ist für Verdünnungen zwischen $V = 8,08-65438,72 = 8,08-235,37$. (Gaz. chim. ital. 30. II. 197-217. 5/10. 1900. [November 1899.] Padova. Inst. di Chimica generale.)

BÖTTGER.

S. B. Christy, *Die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen*. (Fortsetzung zu S. 613.) Der Vf. teilt die Resultate von einer Anzahl Messungen mit, die Prof. A. v. OETTINGEN ausgeführt und der Chemical and Metallurgical Society of South Africa in einer Schrift vorgelegt hat. (Wird fortgesetzt.) (Elektrochem. Ztschr. 8. 133-35. Sept.)

BÖTTGER.

Giulio Coffetti, *Über die Stärke einiger organischer Säuren ohne Carboxylgruppen*. Die Verss. erstreckten sich auf die Bestimmung der Konzentration des Wasserstoffions durch Messung der Geschwindigkeit der Zuckerinversion bei 25° und auf Leitfähigkeitsbestimmungen. Der Verlauf der ersteren wurde durch Wägung des nach der Methode von SOXHLET-MEISSL erhaltenen Kupferoxyduls und des daraus durch Reduktion im Wasserstoffstrome gewonnenen Kupfers bestimmt. Die so erhaltenen Konstanten sind für $\frac{1}{10}$ n. *Nitranilsäure*, $C_6(O)_2^{1+}(NO_2)_2^{2-5}(OH)_2^{3-6}$, 0,0002272, $\frac{1}{100}$ n. *Chloranilsäure*, $C_6(O)_2^{1+}(Cl)_2^{2-5}(OH)_2^{3-6}$, 0,00001059, $\frac{1}{100}$ n. *Bromanilsäure* 0,00001069. Ordnet man die SS. nach ihrer so bestimmten Stärke, indem man die von $\frac{1}{100}$ n. $HCl = 1$ setzt, so ergibt sich für HCl , Nitro-, Brom- u. Chloranilsäure das Verhältnis 1 : 0,684 : 0,322 : 0,319, während sich nach Leitfähigkeitsmessungen unter der Annahme, daß jene SS. zweibasisch sind, das Verhältnis 1 : 0,822 : 0,593 : 0,552 ergibt. Der Vf. mißt dem ersteren wegen der geringeren Genauigkeit in

Crokonsäure			Rhodizonsäure			Leukonsäure	
v	μ	α	v	μ	α	v	μ
13,96	314,19	0,4054	15,92	74,84	0,0997	54,76	48,57
55,86	411,39	0,5308	63,70	100,12	0,1334	109,5	51,91
223,42	505,38	0,6521	254,78	130,55	0,1740	438,1	56,07
893,7	589,75	0,7609	1019,1	161,32	0,2150	876,2	56,95
3594,8	644,29	0,8313	4076,5	189,15	0,2522	1752,4	59,98
∞	775	—	∞	750			

sauern verd. Lsgg. weniger Sicherheit bei. — Zur Ermittlung des Einflusses der CO-Gruppen auf die Stärke der SS. hat der Vf. ferner die Leitfähigkeit von *Crokon-*

säure, $C_6(O)_6^{1,2,4}(OH)_7^{8,5} + 3H_2O$, *Leukonsäure*, $C_6O_6 + 5H_2O$, und *Rhodixonsäure*, $C_6(O)_4^{1,2,4,5}(OH)_3^{5,6}$, ermittelt. Das verschiedene Verhalten ergibt sich aus obiger Tabelle, in der einige Werte angegeben sind.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, dafs jedenfalls die Stärke der SS. nicht allein durch die Anhäufung von CO-Gruppen bedingt ist; die geringe Dissociation der Leukonsäuren hängt wohl mit der Unvollständigkeit der unter Aufnahme von W. stattfindenden Umwandlung der Keton- in Hydroxylgruppen zusammen. Der Einflufs einer Cl-, Br- oder NO_2 -Gruppe ist viel ausgesprochener, als der einer CO-Gruppe. (*Gaz. chim. ital.* 30. II. 235—46. 5/10. 1900. [Nov. 1898.] Padova. Inst. di chimica generale.)

BÖTTGER.

E. Rieger, *Über die Konstitution halbkomplexer Salze nach ihrer elektrolytischen Überführung*. Zur Entscheidung über den Umfang der Komplexbildung in solchen Fällen, in denen wegen weitgehender Dissociation des Komplexes in die Bestandteile (*Z. anorg. Ch.* 20. 453; *C.* 99. II. 84) die Bestimmung durch chemische Mittel fraglich, resp. zu unbestimmt wird, hat der Vf. für einige Stoffe die Zus. der Anodenlsg. vor und nach der Elektrolyse ermittelt. Das Kriterium für die Komplexbildung besteht dann entweder in einer Vergrößerung des Metallgehaltes oder in der Verkleinerung der Überführungszahl des Kations des als Neutralteil fungierenden Salzes. Der App., den Vf. benutzte, gestattete durch geeignete Hähne eine leichte Trennung der verschiedenen Teile. Die beiden Elektroden befanden sich in gleicher Höhe in den beiden äufseren Schenkeln zweier U-Rohre, die durch ein geneigtes (vom Anoden- zum Kathodenrohr) Mittelstück verbunden waren. Zur Einschränkung der durch die Änderung der D. der Lsg. eintretenden freiwilligen Vermischung war der Schenkel, in dem sich die Kathode befand, der längere, und im Anodenrohr tauchte umgekehrt die Elektrode in den kürzeren Schenkel. Der Abstand der beiden Elektroden betrug etwa 40 cm. Durch Eintauchen in ein Bad von Zimmertemperatur wurde während des Stromdurchgangs die Lsg. gekühlt. Die Stromstärke schwankte um $\frac{1}{10}$ Amp., die Spannung nach der Natur der Lsg. zwischen 10—110 Volt. Die folgenden Angaben beziehen sich auf Verss., in denen der Inhalt des Mittelstücks die gleiche Zus. vor und nach dem Vers. hatte. Der Analyse in Bezug auf den Metallgehalt wurde der ganze Inhalt des Anodenrohres unterworfen. *Kaliumkupfersulfat*. Anode: Platin oder Kupfer. Die scheinbare (unter der Annahme, dafs die Stromleitung dem in der Lsg. frei vorhandenen $CuSO_4$ zufällt, berechnete) Überführungszahl ist 0,071. Mit Berücksichtigung des K_2SO_4 berechnet sich unter der Voraussetzung, dafs sich die Leitfähigkeiten des $CuSO_4$ u. K_2SO_4 addieren, n zu 0,25. Die spezifische Leitfähigkeit ist jedoch $515,10^{-4}$, berechnet $620,10^{-4}$. n ist für eine $CuSO_4$ -Lsg. von entsprechender Konzentration 0,33. Mit einer etwas verdünnteren Kaliumkupfersulfatlsg. wurde die Überführungszahl zu 0,27 bestimmt. — *Kaliumsilberjodid* (*Z. anorg. Ch.* 25. 180; *C.* 1900. II. 715). Die Verss., die mit einem Überschufs von KJ (1,96 Mol. KJ auf 0,078 Mol. AgJ) angestellt wurden, liefsen keine exakte Berechnung der Überführungszahl zu, dagegen wurde immer eine Zunahme des Metallgehaltes beobachtet. κ gefunden $1927,10^{-4}$; berechnet nach dem Gehalt an KJ $1959,10^{-4}$. — *Kaliumquecksilberjodid*. Zus. der Lsg.: 0,214 Mol. HgJ_2 u. 0,782 Mol. KJ. Der Metallgehalt nimmt zu. κ (ber.) = $815,10^{-4}$, (gef.) $710,10^{-4}$. Die Überführungszahlen hat der Vf. nicht berechnet, da n unter der Annahme, dafs das Salz die Zus. K_2HgJ_4 hat, gröfser ist als für Jodion. — *Kaliumquecksilbercyanid*. An. Pt-, resp. Hg-Elektrode wurde starke Paracyanbildung beobachtet und deshalb als Anode ein Silberdraht verwendet. n ist für $Hg(CN)_4$ 0,34; κ für eine Lsg. von 0,810 Mol. im Liter $1226,10^{-4}$. *Kaliumzinkcyanid*. Die Anodenlsg. ist nach der Elektrolyse reicher an Zink. κ ist für eine Lsg. von 0,281 Mol. $K_2Zn(CN)_4$ im Liter $537,10^{-4}$. — *Kaliumkadmiumcyanid*. n von $Cd(CN)_4$ =

0,29, $H = 1183,10^{-4}$ für einen Gehalt von 0,772 Mol. $Cd(CN)_2 \cdot 2KCN$. Für *Kaliumferrooxalat* konnte eine Zunahme des Fe-Gehaltes der Anodenlsg., für *Kaliumferrioxalat* die Überführungszahl des Ions $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ zu 0,43 bestimmt werden. α ist für eine Lsg. von 0,408 Mol. im Liter = $379,10^{-4}$. Für Kaliumoxalat ist nach HITTORF die Überführungszahl 0,44. (Z. f. Elektrochemie 7. 863—69. 29/8. u. 871 bis 876. 5/9. Breslau. Physik.-chem. Abtlg. d. chem. Univ.-Lab.) BÖTTGER.

Organische Chemie.

Fréd. Swarts, *Über einige Fluorbromderivate mit C_2* . (IV. Mitteilung.) Das als Ausgangsmaterial dienende *Tribromäthan*, $CH_2Br \cdot CHBr_2$, wird durch Vereinigung von Brom mit Bromäthylen und letzteres durch Abspaltung von HBr aus Äthylenbromid mittels alkoh. Kalis gewonnen. Zur Darst. des *Bromäthylens* verfuhr Vf., da die Methode von GLOECKNER (LIEBIG's Ann. Suppl. 7. 109) kein befriedigendes Resultat gab, in der Weise, daß er direkt einen Überschufs von Äthylenbromid zu einer 20%ig. alkoh. Kalilauge hinzusetzte und das Gemisch am Rückflusskühler, der mit W. von über 17° gespeist wurde, langsam auf 60° erhitzte. Das Bromäthylen wird mit 25% w. W. gewaschen und direkt in Br eingeleitet. Sobald die Gasentw. aufhört, erhitzt man den Kolbeninhalt zum Sieden fögt, wenn die Rk. beendigt ist, von neuem Äthylenbromid und Kalilauge hinzu. Es ist unvorteilhaft, allzu große Mengen von Äthylenbromid auf einmal zu verarbeiten. — Durch Einw. von 1 Mol. Antimontrifluorid und Brom auf 3 Mol. Tribromäthan bei 100° entstehen gleichzeitig *Difluorbromäthan*, $C_2H_3F_2Br$, und *Dibromfluoräthan*, $C_2H_2Br_2F$, letzteres in geringer Menge, durch Einw. von 2 Mol. SbF_3 und Brom auf 3 Mol. $C_2H_3Br_2$ bei 100° das Difluorbromäthan in theoretischer Ausbeute. Farblose Fl. von angenehm ätherartigem Geruch, Kp. $57,3^\circ$, $D^{18,5}$ 1,82445, $D^{10,5}$ 1,83685, $[n]_D$ bei $10,5^\circ = 1,39400$, swl. in W., in allen Verhältnissen mischbar mit den organischen Lösungsmitteln, erstarrt in fl. Luft zu einer Krystallm., die bei $-74,5^\circ$ schm. Beständig gegen Oxydationsmittel, wird durch eine äquimolekulare Menge Br bei 180° in Ggw. von $FeBr_3$ zu Tetra-bromäthan zers., wobei das Glas unter B. von SiF_4 mit in Rk. tritt.

Zinkstaub entzieht dem Difluorbromäthan bei 50° je 1 Atom Br und F und bildet *Fluoräthylen*, C_2H_3F , farbloses, geruchloses Gas, unl. in W., Kp. -51° , erstarrt nicht in fl. Luft, verbrennt an der Luft mit grünesäumter Flamme; A. löst bei 20° das 4-, Aceton das 5,5-fache Volum Fluoräthylen. Brom absorbiert das Fluoräthylen unter B. von *Dibromfluoräthan*, $CHFBr \cdot CH_2Br$, farblose Fl., Kp. $121,5^\circ$, $D^{10,5}$ 2,26333, $[n]_D$ bei $10,5^\circ = 1,51759$, E. -55° , F. -54° . — Alkoh. Kali wirkt auf das Difluorbromäthan bei 60° unter B. von Difluoräthyläther und Difluoräthylen ein. *Difluoräthyläther*, $C_2H_3F_2 \cdot O \cdot C_2H_5$, farblose Fl. von ätherartigem Geruch, deren Reindarst. nicht völlig gelang, Kp. einer sehr reinen Probe $66,3-66,7^\circ$, D^{16} 1,039, zl. in W., raucht nicht an der Luft. *Difluoräthylen*, $C_2H_2F_2$, farbloses, geruchloses Gas, unl. in W., verflüssigt sich im Kältegemisch aus fester CO_2 und Aceton nur unvollständig, erstarrt dagegen in fl. Luft zu schneeflockenähnlichen Gebilden; A. und Chlf. lösen bei 18° das $1\frac{1}{2}$ -fache Volum Difluoräthylen. Das Gas oxydiert sich nicht an der Luft und polymerisiert sich im Sonnenlicht nicht; es verbindet sich sehr leicht mit Brom zu α -*Dibromdifluoräthan*, $C_2H_2Br_2F_2$, farblose Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 93° , $D^{12,2}$ 2,24228, $[n]_D$ bei $12,2^\circ = 1,45249$, unl. in W., E. -58° , F. $-56,5^\circ$, isomer mit dem vom Vf. bereits früher (Bull. Acad. roy. Belgique [3] 33) dargestellten Dibromdifluoräthan, $CHBr_2 \cdot CHF_2$, vom Kp. $107,5^\circ$.

Die Vers., das Difluoräthylen als alleiniges Reaktionsprod. zu gewinnen, ergaben, daß die Ausbeute mit dem Kohlenstoffgehalt des zur HBr-Entziehung benutzten Alkoholats (am besten in fester Form) steigt; sie beträgt bei Verwendung von

Natriumamylat 61%. Gleichzeitig bilden sich immer noch Difluoräther. — *Difluormethyläthyläther*, $C_2H_5F_2 \cdot O \cdot CH_3$, sd. bei 47°; 100 Vol. W. lösen 5 Vol. Ä. — *Difluoräthylpropyläther* sd. bei 89°. — Die Isolierung des Difluoräthylamyläthers gelang nicht. — Diese Äther werden durch HNO_3 von der D. 1,35 oder besser durch $K_2Cr_2O_7$ und verd. H_2SO_4 ohne Entw. von HF zu *Difluoressigsäure*, $CHF_2 \cdot COOH$, oxydiert, deren Ba-Salz, $(CHF_2 \cdot COO)_2Ba$, nicht zerfließliche Blättchen, sl. in W., zl. in 80%ig. A., fast unl. in absol. A., unl. in Ä. u. Aceton, zers. sich bei höherer Temperatur, vom Vf. dargestellt wurde. Aus diesem Oxydationsverlauf ergibt sich die Konstitution der Difluoräther zu $CHF_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot R$ u. die des Difluorbromäthans zu $CHF_2 \cdot CH_2 \cdot Br$. Da die Substitution von 2 Atomen Fluor durch Antimonfluorid u. Brom stets auf Kosten von 2 v. Bromatomen erfolgt, u. das Fluorierungsgemisch auf die einfach halogenierten KW-stoffketten ohne Wirkung ist, so besitzt das Difluoräthylen die as. Konstitution $CF_2 : CH_2$ und das α -Dibromdifluoräthan die Konstitution $CF_2Br \cdot CH_2Br$.

Wasserfreies Jodcalcium wirkt auf die äquivalente Menge Difluorbromäthan in Ggw. von A. im Rohr bei 110° unter B. von *Difluorjodäthan*, $C_2H_5JF_2$, farblose Fl., Kp. 89,5°, bedeutend weniger lichtempfindlich, als Jodäthyl, $D^{12,2} 2,24328$, $[n]_D$ bei 12,2° = 1,46807, verliert sein Jod durch alkoh. $AgNO_3$ -Lsg. oder durch überhitzten Wasserdampf, wird durch HNO_3 von der D. 1,48 unter Abscheidung von Jod zu Difluoressigsäure oxydiert. — Das Dibromfluoräthan, das zweite Prod. der Einw. von Antimonfluorid und Brom auf Tribromäthan, ist identisch mit dem Reaktionsprod. von Brom auf Fluoräthylen u. besitzt daher die Konstitution $CHFBr \cdot CH_2Br$. Zinkstaub reagiert in Ggw. von A. bereits in der Kälte unter B. von *Fluoräthylen*. Ein Gemisch von Kaliumacetat und -carbonat zers. das Dibromfluoräthan in Ggw. von A. bei 60° in *Bromfluoräthylen*, $CFBr : CH_2$, Kp. 30—35°, erstarrt in fl. Luft zu einer gummiartigen M., die keinen bestimmten F. erkennen läßt, oxydiert sich sehr leicht an der Luft und polymerisiert sich leicht zu einer festen Verb., wodurch es sich von dem isomeren Bromfluoräthylen $CHF : CHBr$ (Bull. Acad. roy. Belgique [3] 33. 456) scharf unterscheidet. (Bull. Acad. roy. Belgique 1901. 383—414. [6/7.*] Gent. Univ.)

DÜSTERBEHN.

J. U. Nef, *Dissociationsvorgänge bei den Alkyläthern der Salpetersäure, der Schwefelsäure und der Halogenwasserstoffsäuren*. (2. Abhandlung.) In seiner eraten Abhandlung über diesen Gegenstand (LIEBIG's Ann. 309. 126; C. 99. II. 958) äufserte Vf. die Ansicht, daß bei der Behandlung der primären und sekundären Alkylhaloide mit alkoh. KOH oder Na-Äthylat zwei ganz verschiedene Vorgänge nebeneinander verlaufen, nämlich die Bildung eines Olefins und die eines Äthers $C_nH_{2n+1}OC_2H_5$. Die Entstehung des Äthers wurde auf eine Methylendissociation der Alkylhaloide und darauf folgende Anlagerung von A. zurückgeführt; die B. des Olefins wurde vom Standpunkte einer direkten Olefindissociation interpretiert. Danach dissociiert also das betreffende Alkylhaloid je nach dem angewandten Reagens und je nach der Natur und dem Massengewicht des Alkyls und Halogens, indem entweder ausschließlich Alkyliden, bezw. Alkylen oder beide zugleich auftreten.

Gegen diese Erklärungsweise hatte Vf. schon von Anfang an einige Bedenken, weil bei der Behandlung der primären und sekundären Alkylnitrate und, wie sich neuerdings ergeben hat, auch der Alkylsulfate und alkylschwefelsauren Salze mit alkoh. KOH oder Na-Äthylat gar keine Olefinbildung stattfindet, woraus zu schließen ist, daß hier nur Alkylidendissociation eintritt.

Nimmt man nun an, daß in allen Fällen nur Alkyliden- und niemals direkte Olefindissociation eintritt, so sind alle Schwierigkeiten beseitigt, die Olefinbildung ist dann auf eine Umlagerung zurückzuführen und stellt sich als intramolekulare Alky-

lierung des primär gebildeten Alkylidens dar. α -Propyriden und noch leichter β -Propyriden gehen z. B. hierdurch in Propylen über:



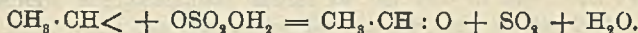
Vf. beschreibt und diskutiert alsdann eingehend eine Reihe von Verss., die das Verhalten der Alkylhaloide, Alkylsulfate und alkylschwefelsauren Salze gegen alkoh. KOH, bezw. Na-Äthylat, die Dissociation der primären u. sekundären Alkylhaloide, die Dissociation der Alkylsulfate, bezw. der alkylschwefelsauren Salze betreffen, und seiner Ansicht nach geeignet sind, seinen Schlusfolgerungen eine sichere experimentelle Grundlage zu geben; wegen der Einzelheiten muß indessen auf das Original verwiesen werden.

Zum Schlusse macht Vf. noch einige Bemerkungen über die Überführung von Alkohol in Äther, bezw. in Äthylen. Die Ansicht, daß die Ätherbildung vom Standpunkte einer Dissociation der Äthylschwefelsäure, bezw. des Diäthylsulfats in Äthylen und H_2SO_4 und darauf folgende Anlagerung von A. zurückzuführen sei, wurde von ihm zuerst (LIEBIG's Ann. 298. 322) entwickelt; später (LIEBIG's Ann. 309. 179) erkannte er, daß nur die Äthyliden-, nicht die Äthylendissociation zur B. von Äther führt. In dieser Abhandlung wird nun der Beweis dafür beigebracht, daß Äthylsulfat, bezw. Äthylschwefelsäure nur in H_2SO_4 und Äthylschwefelsäure und in ein, resp. zwei Mol. Äthyliden dissociiert. Die Äthylenbildung erklärt sich durch eine Umlagerung des primär gebildeten Äthylidens; ferner wird gezeigt, daß Äthyliden bei höherer Temperatur (von 140° an) die Fähigkeit besitzt, der Schwefelsäure unter B. von Acetaldehyd (der durch die H_2SO_4 verkohlt wird), schwefliger S. und W. Luftsauerstoff zu entziehen. Es müssen somit beim Erhitzen von A. u. H_2SO_4 auf 140 — 170° folgende drei Rkk. neben einander verlaufen:

1. B. von Äthyläther durch Anlagerung von A. an Äthyliden, welches sowohl aus Äthylschwefelsäure, wie auch aus Diäthylsulfat durch Dissociation gebildet wird.

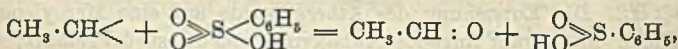
2. B. von Äthylen durch Umlagerung von Äthyliden.

3. B. von Acetaldehyd, schwefliger S. und W., indem das Äthyliden sich mit H_2SO_4 umsetzt:



Rk. 1. tritt vorwiegend bei niederer Temperatur und bei Ggw. überschüssigen Alkohols ein; die Rkk. 2. und 3. finden, obsehon sie sich bei 130 — 140° nicht mehr vermeiden lassen, namentlich bei Temperaturen über 160° und bei Ggw. überschüssiger H_2SO_4 statt.

Bei Anwendung von Benzolsulfonsäure an Stelle von H_2SO_4 (Verf. von KRAFFT) zur Ätherdarst. entsteht nach Rk. 3. nur Benzolsulfinsäure:



d. h. keine schweflige S., das Verf. ist mithin sehr vorteilhaft. Ein bedeutender Vorteil wäre es für die Ätherindustrie, wenn man ein Reagens fände, das fähig wäre, Alkohol in Äther umzuwandeln und welches gleichzeitig von Äthyliden nicht unter Sauerstoffentziehung zers. würde; besonders aber auch, wenn die Äthylenbildung (Rk. 2.) überhaupt vermieden werden könnte. (LIEBIG's Ann. 318. 1—59. 29/8. Chicago. Kent. chem. Lab. der Univ.)

HELLE.

John Mac Crae, *Weinsäureäthyl-sec-oktylester und sein Dibenxoyl- und Diacetyl-derivat*. Es ist früher (FRANKLAND u. MAC CRAE, J. Chem. Soc. London 73. 307; C. 98. I. 929; II. 17) beobachtet worden, daß bei Einw. eines Säurechlorids auf Methyltartrat auch bei großem Überschuf des letzteren stets bedeutende Mengen Diacylweinsäureester entstehen, daß aber bei Anwendung von Äthyltartrat nur die

Monoacylverbb. erhalten werden können. Vf. hat nun den Einfluß der Ggw. einer höheren Alkoholgruppe auf die B. von Acylderivaten der Weinsäureester untersucht und bei Anwendung des Äthylkylesters gefunden, daß die Oktylgruppe einen verzögernden Einfluß auf die B. der Diacylderivate nicht ausübt.

Weinsäureäthylkylester, $C_{14}H_{26}O_6$, wurde dargestellt durch Auflösen von Diäthyltartrat in Oktylalkohol u. Sättigen der Lsg. mit HCl. Von unverändertem Diäthylester wurde er durch W. getrennt, worin ersterer l. ist. Öl von ranzigem Geruch, Kp_{15} . 200—202°, D^{15}_4 . 1,0664, $[\alpha]_D^{10} = +7,63^\circ$. Bei Einw. von Benzoylchlorid auch auf einen Überschufs des Esters entsteht neben dem Monoacyl- stets Diacylderivat. — *Dibenzoylweinsäureäthylkylester*, $C_{28}H_{34}O_8$, wurde rein erhalten durch Erhitzen von 100 g Benzoylchlorid mit 36 g Äthylkyletartrat und durch wiederholte Fällung mit W. aus alkoh. Lsg. gereinigt; fast farbloses Öl, welches in flüssiger Luft zu glasiger M. erstarrt. Zers. sich beim Erhitzen im Vakuum, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, unl. in W., durch welches es nicht hydrolysiert wird. D^{19} . 1,0884. $[\alpha]_D^{10,8} = -49,41^\circ$. — Acetylchlorid reagiert mit Äthylkyletartrat ebenso wie Benzoylchlorid, nur heftiger. *Diacylweinsäureäthylkylester*, $C_{18}H_{30}O_8$, ist ein zähes Öl von ranzigem Geruch, welches sich beim Erhitzen über 100° zers. $D^{18,1}$. 1,0554. $[\alpha]_D^{18,5} = +4,20^\circ$.

Die optische Drehung des Äthylkyletartrats u. seiner Acylverbb. ist sehr ähnlich der der entsprechenden Diäthylester, in Übereinstimmung mit der Regel von GUYE, daß Substitution in genügender Entfernung vom asymmetrischen C-Atom, das Drehungsvermögen kaum verändert. Bei allen diesen Verbb. wächst die Rechtsdrehung, und vermindert sich die Linksdrehung mit Anwachsen der Temperatur. (J. Chem. Soc. London 79. 1103—10. 5/9. Leeds. The Yorkshire College.)

FÄHRENHORST.

Louis Henry, *Über das Adipinnitril*, $NC-(CH_2)_4-CN$. Zwecks Darst. des Adipinnitrils, $CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$, erhitzt man 25 g Tetramethyldibromid mit 18 g fein gepulvertem KCN und etwa dem dreifachen Volum 80%ig. A. $\frac{1}{2}$ Stde. im Luftbade am Rückfluskkühler, filtriert, destilliert den A. ab, nimmt den Rückstand mit Chlf. auf, verjagt letzteren und destilliert das Rohprod. im Vakuum. Etwas dickliche, farb- und geruchlose Fl. von bitterem und brennendem Geschmack, Kp_{760} . 295° ohne Zers., fast unl. in W., CS_2 und Ä., ll. in A. und Chlf., D^{19} . 0,951, $[n]_D = 1,4597$, erstarrt im Kältegemisch aus CO_2 u. Ä. zu einer aus langen Nadeln bestehenden, harten M. vom F. 0 bis $+1^\circ$. — Das *Glutarsäurenitril*, $CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$, erstarrt ebenfalls in diesem Kältegemisch zu einer krystallinischen M. vom F. -29° . — Das zur Darst. des Ketipinnitrils dienende *Tetramethyldibromid* wurde durch Erhitzen von Tetramethylenacetat, $(CH_2)_4(C_2H_3O_2)_2$, Kp_{751} . 250°, mit konz. HBr im Rohr bei Wasserbadtemperatur gewonnen und besafs den Kp . 198°. — Vf. weist in einer Fußnote darauf hin, daß reines *Bernsteinsäurenitril*, $CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$, nicht amorph sei, wie irrthümlicherweise in verschiedenen neueren Werken angegeben wird, sondern, wie er bereits 1885 (C. r. d. l'Acad. des sciences 100. 742; C. 85. 327) mitgeteilt habe, eine glasige M. von krystallinischem Gefüge bildet. (Bull. Acad. roy. Belgique 1901. 367—72. [6/7.*].)

DÜSTERBEHN.

Cornelius O'Sullivan, *Tragantgummi*. (J. Chem. Soc. London 79. 1164—85. 5/9. — C. 1901. II. 196.)

FÄHRENHORST.

Julius B. Cohen u. Henry D. Dakin, *Das Aluminiumquecksilberpaar. Teil III. Chlorierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart des Paares. Die Konstitution der Dichlortoluole*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., siehe C. 1901. I. 1134.) Vff. geben in der Einleitung eine Übersicht der auf die Chlorierung und Bromierung des Toluols bezüglichen Litteratur.

Bei der Chlorierung von p-Chlortoluol wurden 2,4- und 3,4-Dichlortoluol, bei der Chlorierung der o-Verb. 2,3-, 2,6-, 2,4-, u. kleine Mengen 2,5-Dichlortoluol, bei der Chlorierung von m-Chlortoluol dagegen nur 2,5- und 3,4-Dichlortoluol erhalten. Die Derivate wurden identifiziert durch Überführung in die Nitro- u. Dinitroverb., die Sulfonsäuren und Dichlorbenzoësäuren, Trennung derselben durch fraktionierte Krystallisation und Vergleichung mit den entsprechenden aus den reinen Dichlortoluolen dargestellten Verb.

Dinitro-2,3-dichlortoluol, $C_7H_4Cl_2(NO_2)_2$. F. 71–72°. — *2,3-Dichlorbenzoësäure*. F. 163°. — *Dinitro-2,4-dichlortoluol*. F. 104°. — *Nitro-2,5-dichlortoluol*, $C_7H_5Cl_2 \cdot NO_2$, Nadeln aus A. + Ä., F. 50–51°. — *Dinitro-2,5-dichlortoluol*, $C_7H_4O_4N_2Cl_2$, F. 100–101°. — *Nitro-2,6-dichlortoluol*, Nadeln aus A. + Essigsäure, F. 53°. — *Dinitro-2,6-dichlortoluol*, flache Nadeln aus A., F. 121–122°. — *Nitro-3,4-dichlortoluol*, lange Nadeln aus A. und Essigsäure, F. 63–64°. — *Dinitro-3,4-dichlortoluol*, lange Nadeln aus Eg. F. 91,5–92,5°. — *Nitro-3,5-dichlortoluol*, Nadeln aus A. + Essigsäure, F. 61–62°. — *Dinitro-3,5-dichlortoluol*, lange, weiße Nadeln aus A., F. 99–100°. (J. Chem. Soc. London 79. 1111–34. 5/9.) FAHRENHORST.

Wilhelm Vaubel, *Über das Verhalten aromatischer Basen gegen alkoholisches Silbernitrat*. Alkoh. Silbernitratlsg. wirkt auf alkoh. Lsgg. aromatischer Basen entweder direkt oxydierend, oder aber sie bildet Doppelverb., von denen die meisten dem Typus $AgNO_3 \cdot 2NH_2R$ entsprechen. — *o-Toluidin* bildet in der Kälte einen weissen, krystallinischen Nd. von einer zwischen $3C_7H_7NH_2 \cdot AgNO_3$ u. $4C_7H_7NH_2 \cdot AgNO_3$ liegenden Zus., die also nicht dem Typus $AgNO_3 \cdot 2NH_2R$ entspricht. — Die Silberverb. des *Benzidins*, $(C_6H_4NH_2)_2 \cdot AgNO_3$, ist ein anfangs weisser, allmählich rötlich und schliesslich bläulich werdender Nd., die des *Tolidins*, $(CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NH_2)_2 \cdot AgNO_3$, ein blauschwarzer, in W. mit blauer Farbe l. Körper, die des *Phenylacridins*, $(C_{15}H_9NC_6H_5)_2 \cdot AgNO_3$ ein aus gelben Nadeln bestehender Nd. p-Toluidin bildet entgegen den Angaben von MIXTER (Journ. Amer. Chem. Soc. 1. 239) keine Doppelverb., sondern bewirkt Reduktion unter Spiegelbildung. — Mehr oder weniger weitgehend verändert (oxydiert) werden Anilin, Xylidin, p-Toluidin, Acetanilid, Monoäthylanilin, sowie die Dialkylaniline. Somit kann, wie Vf. angiebt, alkoh. Silbernitratlsg. als Unterscheidungsmittel für den Nachweis von sekundären und tertiären aromatischen Aminen angewendet werden, wobei jedoch zu bemerken ist, dass Diphenylamin eine Braunfärbung bewirkt. (Chem.-Ztg. 25. 739–40. 31/8.) DÜSTERBEHN.

Alex. Mac Kenzie, *Die Esterifizierung der 3-Nitroptalsäure*. Die 3-Nitroptalsäure bildet eine Ausnahme von VIKTOR MEYER's Regel der Esterbildung aromatischer SS. MARCKWALD und MAC KENZIE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 485; C. 1901. I. 667) fanden, dass bei der Esterifizierung unter Anwendung von Amylalkohol nach der FISCHER-SPEIER'schen Methode als Hauptprod. die β -Estersäure (I.) daneben aber auch die α -Estersäure (II.) u. der normale Ester entstand, während



bei direkter Einwirkung des Alkohols auf 3-Nitroptalsäureanhydrid als Hauptprod. die α -Verb., daneben auch die β -Verb. erhalten wurde. Vf. hat die Unters. fortgesetzt und ergänzt.

2-Isoamyl-3-nitroptalsäure, $C_{13}H_{19}O_4N$, wurde durch Erhitzen von Isobutylcarbinol mit Nitroptalsäureanhydrid erhalten. Krystalle aus Bzl. F. 165–166°, wL in Bzl. und CCl_4 . Der Ester wird weit schwerer verseift als das β -Isomere (MARCKWALD, MAC KENZIE, l. c.). Es liegt das daran, dass in der α -Verb. das

H-Atom der zur NO_2 -Gruppe in o-Stellung stehenden „stärkeren“ Carboxylgruppe durch das Alkoholradikal ersetzt ist. — 2-d-Amyl-3-nitroptalsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$, aus l-Amylalkohol und Nitroptalsäureanhydrid durch Erhitzen, bildet gute Krystalle aus Bzl., F. 157—158,5°, sl. in Aceton, ll. in Chlf., wl. in Bzl. und CS_2 . $[\alpha]_D^{21} = +2,2^\circ$ (c = 8,256) in Acetonlsg. Ist schwerer verseifbar als der β -Ester.

Bei der Esterifizierung von Nitroptalsäureanhydrid mit Amylalkohol wurde die B. der α - und der β -Estersäure und bei Anwendung von Nitroptalsäure u. H_2SO_4 die B. des normalen neben den beiden sauren Estern durch Trennung der Verb. nachgewiesen. Bei Einw. von Methylalkohol auf das Säureanhydrid entstand ein Gemisch der beiden sauren Ester, in welchem die α -Verb. vorherrschte. WEGSCHEIDER und LIPSCHITZ (Monatsh. f. Chemie 21. 794; C. 1900. II. 1153) fanden bei Anwendung einer anderen Methode, daß 90% des α -Esters gebildet wurden. Dies konnte Vf. nicht bestätigen; er fand ferner den F. der α -Methylestersäure zu 152 bis 153°, während die erwähnten Autoren 144° angeben. (J. Chem. Soc. London 79. 1135—41. 5/9. Berlin. II. Chem. Inst. u. London. Jenner Institut.) FAHRENH.

Frank G. Pope u. J. Morton Hird, *Derivate des 3-Nitrotolyl-4-hydraxins*. Vf. haben das Hydrazin und einige seiner Derivate dargestellt, in der Hoffnung, von ihnen aus zu geschlossenen Ringverb. zu gelangen. 3-Nitrotolyl-4-hydraxin, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, wurde aus m-Nitro-p-toluidin nach der Methode von V. MEYER u. LECCO (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 2976) erhalten. Das entstehende Zinn-doppelsalz wurde mit H_2S zers. und aus der filtrierten Lsg. des Chlorhydrats das freie Hydrazin durch Na-Acetat gefällt. Dunkelrote Nadeln aus Ä., F. 110°, sl. in Aceton, l. in Ä., Chlf., Bzl., wl. in Lg. Chlorhydrat, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$, bildet orangefarbene Platten oder Nadeln, F. 190—191° unter Zers., l. in W. unter leichter Zers. Beim Mischen der Lsg. mit wss. Lsg. von Brenztraubensäure entsteht Brenztraubensäure-nitrotolylhydraxon, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$. Chromgelbe M., F. 203° unter Zers., l. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in Lg. Der Äthylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$, bildet orangefarbene Nadeln aus A., F. 140°.

Nitrotolylsemicarbazid, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, aus Hydrazinchlorhydrat und Kaliumcyanat in wss. Lsg., gelbe Nadeln aus viel W., F. 201° unter Zers., wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die wss. Lsg. giebt mit alkoh. KOH tiefviolette Färbung, und nach mehrtägigem Stehen wird eine kristallinische Fällung erhalten. — Salicylaldehydnitrotolylhydraxon, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, entsteht beim Schütteln einer wss. Lsg. des Hydrazinchlorhydrats mit Salicylaldehyd und Na-Acetat. Nadeln aus Bzl., F. 226°, wl. in Ä., Chlf., Lg. Analog entsteht Furfuraldehydnitrotolylhydraxon, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_4\text{OH}_3$, rote Nadeln aus A., F. 165—166°, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Ä. u. Lg., u. Benzaldehydnitrotolylhydraxon, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, rote Nadeln aus Bzl., F. 166°, wl. in Aceton und Lg. — Phenylnitrotolylthiosemicarbazid, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4\text{S} = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus dem freien Hydrazin und Phenylthiocarbimid in äther. Lsg. Goldgelbe Nadeln aus Ä., F. 188° unter Zersetzung. — Nitrotolylallylthiosemicarbazid, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4\text{S} = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 168—170°. Aus dem Hydrazin u. Eg. entsteht beim Kochen Acetylnitrotolylhydraxin, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$, goldgelbe Nadeln aus W., F. 161°. Vf. sind beschäftigt, das Verhalten dieser Verb. näher zu studieren. (J. Chem. Soc. London 79. 1141—44. 5/9. East London Technical College.) FAHRENHORST.

Ernst Schmidt, *Über das Citropten*. (Citronenölstearopten, Citronencampher, Citropten, Limettin.) Citronenölstearoptene sind schon von verschiedenen Forschern, wie BRISSENOT (Citronenölcampheroid), BLANCHET und SELL, MULDER (F. 46°),

BERTHELOT (F. über 100°) isoliert worden. Neuerdings hat CRISMER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 6. 30; C. 91. II. 380) aus Rückständen der Citronenöldest. im Vakuum eine bei 144° schm. Substanz extrahiert, welche später auch von THEULIER (Rev. gén. de Chim. pure et appliquée 3. 421; C. 1901. I. 113) u. BURGESS (S. 419) aufgefunden wurde, und die in alkoh. Lsg. blau fluoresziert. Zur Aufklärung der Konstitution dieses Citroptens (mit dem übrigens auch das Limettin von TILDEN u. BECK — Chem. News 65. 116; C. 92. I. 560 — identisch ist) hat Vf. in Gemeinschaft mit Adlung eine Unters. angestellt. Das aus den braunen, zähflüssigen, mit Krystallen durchsetzten Rückständen der Citronenöldest. (von HEINE & Co., Leipzig, geliefert) mittels Ä. abgeschiedene Citropten (aus Aceton-CH₃OH, dann aus verd. A. + Tierkohle umkrystallisiert) bildet sublimierbare, farblose Nadeln oder Säulen, F. 146—147°, l. in A. mit blauer Fluoreszenz, Chlf., wl. in sd. W., Ä., PAe., Lg., unl. in k. verd. KOH. Zus. C₁₁H₁₀O₄, bezw. C₉H₈O₃(OCH₃)₂. Nitroderivat, gelbe Nadeln. *Citroptendibromid*, C₁₁H₁₀O₄Br₂, gelbliche Nadeln, F. 250—260°. Citropten ist ein Säureanhydrid, bezw. Laktone u. wird von verd. KOH nach längerem Kochen gel. Die durch Mineralsäuren aus der alk. Lsg. abgeschiedene Säure geht jedoch schnell in ihr Anhydrid, das Citropten, wieder über. Durch Einw. von CH₃J und NaOH auf Citropten entsteht ein Methyläther mit sauren Eigenschaften, farblose Kryställchen, F. 215°. — Citropten scheint zu den Dioxyumarinen zu gehören u. ein vom Phloroglucin sich ableitendes Isomeres des Dimethyläsculetins u. Dimethyldaphnetins zu sein. Mit KOH geschm., liefert es Phloroglucin und anscheinend Essigsäure.

Aus den Citronenölrückständen wurde außer anderen Verbb. noch ein Phenol vom F. 89° gewonnen. (Apoth.-Ztg. 16. 619—20. 4/9. [1/8.] Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Inst.)
v. SODEN.

Thomas Anderson Henry, *Die Bestandteile der Sandarakharze*. JOHNSTON fand 1839, daß das Sandarakharz aus drei SS. bestehe, während TSCHIRCH u. BALZER (Arch. der Pharm. 234. 291; C. 96. II. 184) nur zwei SS. Sandarakol- und Callitrolsäure isolieren konnten. Vf. hat nun sowohl den gewöhnlichen Handelssandarax und Callitris quadrivalvis, als auch den sog. „Australischen Sandarak“ aus Callitris verrucosa einer näheren Untersuchung unterzogen.

I. Harz aus Callitris quadrivalvis. Das Harz besteht aus einer Mischung von flüchtigen KW-stoffen und Harzsäuren. Erstere wurden abgetrennt, indem die alkoh. Lsg. des rohen Harzes mit alkoh. KOH versetzt, der A. abgedampft und der in W. gelöste Rückstand der K-Salze mit Ä. extrahiert wurde. Der Ä. hinterließ beim Abdampfen einen Rückstand, welcher bei der Dest. teils bei 152—159°, teils bei 260—280° übergang. Die erste Fraktion erwies sich als *d-Pinen*, die zweite als ein *Diterpen*, C₂₀H₃₂. Letzteres bildet eine farblose Fl., welche sich beim Stehen grünlich färbt und etwas verharzt. D₁₅¹⁵, 0,9386, [α]_D = +55°, Brechungsindex = 1,5215. Die äther. Lsg. absorbiert nicht HCl, aber entfärbt Brom unter B. von HBr, doch konnte ein krystallisiertes Bromderivat nicht erhalten werden. Der KW-stoff vereinigt sich nicht mit Nitrosylchlorid oder Stickstofftrioxyd, seine Lsg. in Eg. giebt mit konz. H₂SO₄ tiefviolette Färbung, welche beim Erwärmen verschwindet.

Die nach Abscheidung der flüchtigen KW-stoffe erhaltene wss. Lsg. der K-Salze enthält zwei SS., von denen das K-Salz der einen durch einen Überschuss von wss. Alkali gefällt wird, während das der anderen in Lsg. bleibt. Die aus dem unl. K-Salz gewonnene Säure besitzt die Zus. C₂₀H₃₀O₂, ist isomer mit *d-Pimarsäure*, aber optisch-inaktiv. Sie wird daher als *i-Pimarsäure* bezeichnet. Flache Nadeln, F. 171°, K_{P11}. 265°, l. in A., Ä., Chlf., unl. in W. Na-Salz u. K-Salz mikroskopische Nadeln aus W., Ag-Salz, AgC₂₀H₂₀O₂, weisse, amorphe Fällung, Äthylester, aus dem Ag-Salz und Äthyljodid, hellgelbes Harz, welches nicht krystallisiert, K_{P11-13}. 280—285°. Die Lsg. der *i-Pimarsäure* in wenig Chlf. giebt nach Zusatz von 1 ccm Acetanhydrid

und 1 Tropfen konz. H_2SO_4 eine vorübergehende blafs rötliche Färbung. Diese Rk. kann zur Unterscheidung von Abietinsäure dienen, welche unter gleichen Bedingungen eine dunkelpurpurre, in Olivengrün übergehende Färbung zeigt. Die Lösung der i-Pimarsäure in Chlf. absorbiert Brom ohne HBr-Entw., es entsteht ein körniges, nicht krystallisierendes Bromderivat. Bei der Oxydation mit konz. HNO_3 liefert Pimarsäure Oxalsäure, mit $KMnO_4$ Essigsäure und wahrscheinlich Trimellithsäure. Bei der Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht ein gelblicher, ölgiger *KW-stoff*, $C_{20}H_{32}$, mit bläulicher Fluoreszenz, welcher optisch-inaktiv ist, an der Luft schnell verharzt und sich nur im Vakuum destillieren läßt. Kp_{11} . 180—185°. D_{15}^{16} . 0,967. Er ist nicht mit dem von DEVILLE aus Terpentin erhaltenen Colophen identisch.

Aus der bei der Darst. der i-Pimarsäure erhaltenen alkal. Lsg. kann die zweite Säure des Sandarakharzes durch HCl gefällt werden. Sie besitzt die Zus. $C_{30}H_{46}O_6$ und wird *Callitrolsäure* genannt. Sie wurde nicht krystallisiert erhalten. Die Alkalisalze zerfielen sofort an der Luft. Ag-Salz, $Ag \cdot C_{30}H_{47}O_6$, amorph. Fällt man die Callitrolsäure aus den Lsgg. ihrer Alkalisalze durch konz. HCl , so entsteht ein *Lakton*, $C_{30}H_{46}O_4$, unl. in A., Ä., Chlf., Bzl., l. in h. Eg., aus welchem es sich beim Abkühlen als körniges Pulver abscheidet. Es löst sich in konz. alkoh. Lösung von i-Pimarsäure und fällt beim Verdünnen der Lsg. mit A. körnig aus. Die Callitrolsäure, sowie ihr Lakton werden durch schmelzendes KOH oder rauchende HNO_3 nicht angegriffen. Mit Essig- und Benzoëssäure entstehen unl. Acylverb. Die wss. Lsg. des Na-Salzes der S. entfärbt $KMnO_4$. Beim Erhitzen im Vakuum wird Callitrolsäure völlig gespalten unter B. von CO_2 und einem *KW-stoff*, welcher sich mit dem aus dem flüchtigen Teil des Sandarakharzes isolierten Diterpen identisch erwies.

II. Harz von *Callitris verrucosa*. Das Harz wurde in gleicher Weise untersucht, wie das von *Callitris quadrivalvis*. Der flüchtige Teil besteht aus Pinen und einer kleinen Menge eines höher siedenden Bestandteils. Das eigentliche Harz setzt sich ebenfalls aus i-Pimarsäure u. aus Callitrolsäure zusammen, doch ist erstere in weit größerer Menge vorhanden als in dem oben beschriebenen Sandarakharz.

Vf. beschreibt schließl. eine einfache Methode der Darst. von i-Pimarsäure durch direkte Destillation des Sandarakharzes unter vermindertem Druck. (J. Chem. Soc. London 79. 1144—64. 5/9. Imperial Institute. S. W. Scientific Department.)

FÄHRENHORST.

Walther Lippert, *Über Schmelzen der Kopale unter Druck*. Verss. mit Cowrie-, Manila- und Zanzibarkopal ergaben, entgegen den Angaben von VIOLETTE und PRECHTL (vgl. ANDÉS, Fabrikation der Kopal-, Terpentinöl- und Spirituslacke, HARTLEBEN'S Verlag 1883. 175 und 198), daß die Kopale in geschlossenen Gefäßen bei einer Temperatur von 100° nicht schm., vielmehr zum Schmelzen unter Druck ebenfalls eine hohe Temperatur nötig haben, wie beim Schmelzen in offenen Gefäßen. Die unter Druck, auch bei höherer Temperatur geschm. Kopale lösen sich in der Wärme in fetten und ätherischen Ölen, scheiden sich aber beim Erkalten wieder ab, so daß von einer Verwendbarkeit des Verf. in der Praxis nicht die Rede sein kann. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 8. 177—78. Sept. [12/8.] Halle a. S.) ROTH.

L. Francesconi und V. Recchi, *Über die Naphtalsäure und das Naphtalimid*. Um die vielfach beobachtete Analogie zwischen Phtalsäure und 1,8-Naphtalsäure weiter zu verfolgen, haben Vf. die letztere verschiedenen bei der Phtalsäure bereits ausgeführten Rkk. unterworfen und dabei in manchen Punkten ein verschiedenes Verhalten der beiden SS., resp. ihrer Rk.-Prodd. konstatieren können.

Experimenteller Teil. a. Einwirkung von $SbCl_5$ auf Naphtalsäureanhydrid. Analog wie beim Phtalsäureanhydrid (vgl. GNEHM, LIEBIG'S ANN. 238. 320) entsteht beim 4—5-stündigem Erhitzen von Naphtalsäureanhydrid (10 g) mit

SbCl₅ (150 g) auf ca. 180° und beim darauffolgenden Durchleiten von Chlor das *Hexachlornaphtalanhydrid*, C₁₂Cl₆O₃, aus Eg. hellgelbe Blättchen, F. 205°, kl. in konz. Na₂CO₃, l. in Essigsäure, Aceton und Essigester, unl. in Ä. u. Bzl., fast unl. in A. Kondensiert sich mit Resorcin unter Fluoreszenzerscheinungen; aus seiner alkal. Lsg. fällen Mineralsäuren die *Hexachlornaphtalsäure* als weiße Flocken, die beim Kochen mit A. sofort das Anhydrid bilden. Bei der oben beschriebenen Darst. dieses Anhydrids gewannen Vf., je nach den Versuchsbedingungen, aus den äther. Lsgg. des Rohprod. in größeren oder geringeren Mengen einen *Körper* der Zus. C₁₂Cl₁₄, aus Essigester große, trikline (MILLOSEWICH) Krystalle, die allerdings einmal auch in einer anscheinend sehr labilen monoklinen Form beobachtet wurden, F. 135—136°, l. in fast allen Solvenzien. Kryoskopische und ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen führen zur Annahme eines anomalen Verhaltens des Körpers, so daß seine Konstitution sich nicht aufklären liefs. Mit Alkali giebt der Körper in alkoh. Lsg. harzartige Massen, gegen Oxydationsmittel ist er äußerst beständig, dagegen liefert er beim Erhitzen mit Zinkpulver in essigsaurer Lsg. ein weißes noch chlorhaltiges *Reduktionsprodukt* aus Bzl., Prismen, F. 225°, unl. in W., swl. in Ä. und A.; färbt sich in diesen Lsgg. am Lichte violett. — Durch Einw. von POCl₅ ein Naphtalylchlorid zu erhalten, gelang bisher nicht.

b. Einwirkung von Alkalihypobromiten und -hypochloriten auf das Naphtalimid. Das nach JAUBERT (Gaz. chim ital. 25. I. 247; C. 95. II. 127) bereitete Naphtalimid wurde (5 g) in der erforderlichen Menge höchst verd. KOH gel., erhitzt, abfiltriert und zu der mit Eis auf 0° abgekühlten Lsg. Brom im Überschusse gefügt. Das rasch abfiltrierte u. mit W. gewaschene Prod. (vgl. die analoge Rk. beim Phtalimid, BREDT und HOF, (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 21; C. 1900. I. 421) erwies sich als *Bromynaphtalimid*, C₁₂H₆O₂NBr, aus sd. Bzl. gelbe, glänzende Blättchen, F. gegen 200° unter Zers., das mit W. und Alkalien leicht das Naphtalimid zurückbildet und daher auch nicht ganz analysenrein zu erhalten war. Weit beständiger ist das analog bereite *Chlorynaphtalimid*, C₁₂H₆O₂NCl, aus Bzl. weiße Blättchen, F. 233—234°, fast unl. in Ä., l. in A. und Essigester. Liefert mit NH₃ und Aminen Naphtalimid zurück. — Die Überführung von Naphtalimid in *peri-Aminonaphtoesäure*, F. 176°, gelang nur in sehr untergeordnetem Mafse, als die Vf., analog wie beim Phtalimid (vergl. HOOGEWERFF und VAN DORP, Rec. trav. chim. Pays-Bas 10. 4), Alkalihypobromit in der Wärme einwirken liefsen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 10. II. 85—93. 6/9. Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

Johannes Starke, *Über das angebliche Vorkommen von Solanin in den Tabaksamen*. In einer kürzlich erschienenen Abhandlung (Palermo 1900) bezeichnet es G. ALBO auf Grund mikrochemischer Unterss. als sehr wahrscheinlich, daß in den Tabaksamen Solanin enthalten sei. Vf. hat diese Angabe auf makrochemischem Wege unter Benutzung der in BEILSTEIN's Handbuch, III. Band, S. 612 angegebenen, vorher von ihm als brauchbar erkannten Methode an Samen von Grammonttabak und von Nicotiana macrophylla nachgeprüft, in beiden Samen Solanin jedoch nicht aufgefunden. — Um festzustellen, ob in den Samen irgend ein anderes, bisher unbekanntes Alkaloid enthalten sei, hat Vf. die Samen nach der Methode von STAS untersucht und hierbei nur *Nikotin* nachgewiesen, welches, wie alle Botaniker, ALBO eingeschlossen, übereinstimmend angeben, aus Bruchstücken, welche den Samen anhaften, aber nicht aus den Samen selbst stammen soll. (Bull. Acad. roy. Belgique 1901. 379—83. [6/7.*] [Juni.] Brüssel. Botan. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Georg Heyl, *Über das Vorkommen von Alkaloiden und Saponinen in Kakteen*. (Erste Mitteilung.) Zur Unters. gelangten die folgenden drei Kakteen: Pilocereus Sargentianus ORCUTT, Cereus pecten aboriginum ENGELM. und Cereus gummosus

ENGELM. — *Pilocereus Sargentianus* ORCUTT: Vf. isolierte aus dem alkoh. Extrakt der Droge ein Alkaloid, dem er den Namen „*Pilocereïn*“ beilegte, weißes, amorphes Pulver von der Zus. $C_{30}H_{44}O_4N_2$, F. 82–86° unscharf, unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., PAe. u. konz. Chloralhydratlsg. Konz. H_2SO_4 löst das Pilocereïn farblos, konz. HNO_3 unter Bräunung (Zers.), ERDMANN'S Reagens ruft keine Färbung hervor, FROEDE'S Reagens erzeugt mit der freien Base zuerst eine blaugraue, dann gelbliche, schliesslich grünliche, mit dem Chlorhydrat sofort eine tiefblaue Färbung. — Die Salze konnten bisher nicht krystallinisch erhalten werden. — Die üblichen Alkaloidreagenzien, mit Ausnahme von Tannin, erzeugen in der wss. Lsg. des Chlorhydrats amorphe Ndd. — $(C_{30}H_{44}O_4N_2 \cdot 2HCl) \cdot PtCl_4$. — $(C_{30}H_{44}O_4N_2 \cdot 2HCl) \cdot 2AuCl_3$. — Das Pilocereïnmolekül spaltet beim Erhitzen mit HJ Jodalkyl ab; es enthält Alkoxygruppen, doch ist noch unentschieden, ob Äthoxygruppen oder ein Gemenge von Methoxyl- und Äthoxygruppen. — Ausbeute an rohem Alkaloid 6,36–7,60%.

Cereus pecten aboriginum ENGELM.: Das aus dieser Droge vom Vf. isolierte Alkaloid, das *Pectenin*, eine schwach bräunlich gefärbte, sirupdicke Fl. von stark alkal. Rk. und eigentümlich narkotischem Geruch, ist im Gegensatz zum Pilocereïn in W. l. Das Chlorhydrat bildet weisse, in W. ll. Krystalle; die wss. Lsg. desselben giebt mit den meisten Alkaloidreagenzien amorphe Ndd. Die Analyse des Pt-Salzes, gelbe, glänzende, in W. swl. Nadelchen, ergab 23,12; 22,91% Pt. Eine Analyse der freien Base und des Chlorhydrats konnte aus Mangel an Material nicht ausgeführt werden. Mit konz. HNO_3 betupft, färbt sich das freie Alkaloid intensiv braungelb, dann gelbrot. Die farblose Lsg. des Alkaloids in konz. H_2SO_4 färbt sich auf Zusatz von konz. HNO_3 an der Einlaufstelle grün; beim Umrühren schlägt diese Färbung in Gelbrot um. Ausbeute an reinem Chlorhydrat 0,65%.

Cereus gummosus ENGELM.: Enthält kein Alkaloid, sondern ein vom Vf. „*Cereinsäure*“ genanntes Saponin. Isoliert wurde dasselbe nach der KOBERT'Schen Bleimethode durch Auskochen der Droge mit W., Fällen der Kolaturen mit neutralem Bleiacetat, Zers. des auf Thonplatten getrockneten Bleind. (Ausbeute 48%) in alkoh. Suspension mit H_2S u. Eindunsten des Filtrats im Vakuum. Gereinigt wurde das rohe Saponin durch Auskochen mit absol. A. u. Eingießen der h. Lsg. in völlig wasserfreien Ä., wodurch die Cereinsäure als schneeweiße, flockige M. gefällt wird. Weißes, amorphes, die Schleimbäute stark reizendes hygroskopisches Pulver von anfangs mildem, hinterher brennendem Geschmack, l. in W. zu einer sauer reagierenden, beim Schütteln stark schäumenden Fl., l. in den AA., fast unl. in Ä., Chlf., Bzl. u. PAe. Konz. H_2SO_4 löst die Cereinsäure mit intensiv rotbrauner Farbe, die allmählich in Rosenrot übergeht. FROEDE'S Reagens und rauchende HNO_3 lösen sie mit schwach gelbroter, später dunkler werdenden Farbe. Durch eine Lsg. von etwas Thymol in konz. H_2SO_4 wird eine gelbrote, beim Erwärmen intensiv rubinrot werdende, durch eine Lsg. von α -Naphthol in konz. H_2SO_4 beim Erwärmen eine dunkelrote, allmählich blaviolett werdende Färbung erzeugt. ERDMANN'S Reagens ruft eine orangegelbe Farbe hervor. Besonders schön tritt die LAFON'Sche (C. r. d. l'Acad. des sciences 100. 1463; O. 85. 629) Rk. und ROSOLL'Sche (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien 89. I. 143; C. 84. 457) Saponinprobe ein. Konz. HCl, HNO_3 und Essigsäure lösen die Cereinsäure farblos; beim Erwärmen trübt sich die salzsaure Lsg., und auf Wasserzusatz scheidet sie, ebenso wie die salpetersaure Lsg., weiße Flocken ab. Ätzende und kohlsaure Alkalien lösen die Cereinsäure mit gelber Farbe, die auf Säurezusatz wieder verschwindet. Eine wss. Lsg. der Cereinsäure erzeugt mit Barythydrat eine graue, in mehr W. l. Fällung, mit $CaCl_2$ einen weissen, im Überschuss des Fällungsmittels l. Nd., mit neutralem und basischem Bleiacetat graue Fällungen. $KMnO_4$ wird durch Cereinsäure reduziert, desgl. Silbernitratlsg. beim Erwärmen, FEHLING'Sche Lsg. in der Kälte und bei kurzem Kochen nicht. Durch Kochen der

wss. Lsg. der Cereinsäure mit verd. Mineralsäuren tritt Spaltung des Saponins in einen in W. unl. (Cereussapogenin?) und einen in W. l., FEHLING'sche Lsg. reduzierenden Körper ein. Die Cereinsäure ist also eine glucosidartige S. Die Elementaranalyse ergab im Mittel 58,416% C und 8,35% H. Eine quantitative Saponinbestimmung in *Cereus gummosus* nach der Barytmethode von CHRISTOPHSON ergab im Mittel 24% Saponin.

Die pharmakologische Unters. des Pilocereins und Pectenins wurde von Prof. HEFFTER in Bern, die der Cereinsäure durch Prof. ROBERT in Rostock ausgeführt, deren vorläufiges Ergebnis Vf. mitteilt. — Der vom Vf. gleichfalls behandelte botanische Teil der Arbeit ist durch Darst. der drei Kakteen in sieben verschiedenen Bildern vervollständigt. (Arch. der Pharm. 239. 451—73. 18/8. Darmstadt. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

J. Gadamer, *Über Dicytra spectabilis*. Nach BATTANDIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 114. 1122; C. 92. II. 47) soll Protopin (= Fumarin, Macleyin) in dem Kraute von *Dicytra formosa* und verschiedener *Corydalis*arten enthalten sein. — Während die Wurzel von *Corydalis cava* kein Protopin zu enthalten scheint, konnten in der Wurzel von *Dicytra spectabilis* reichliche Mengen dieser Base (ca. 1%) aufgefunden werden. Zwecks Darst. derselben extrahiert man die trockene, gepulverte Wurzel mit h. essigsäurehaltigem A., nimmt nach Abdestillieren des A. den Rückstand mit w. W. auf u. schüttelt das von abgeschiedenen Harzen befreite, mit NH_3 alkal. gemachte Filtrat mit Ä. aus. Das nach Abdestillieren des Ä. erhaltene Rohalkaloid enthält noch geringe Mengen anderer Basen (was aus den Farbkk. hervorgeht, welche geringe Abweichungen erkennen lassen) und wird durch wiederholtes Überführen in sein in W. wl. Chlorhydrat, Behandeln des letzteren mit Tierkohle u. Umkrystallisieren der wieder frei gemachten Base aus Chloroformessigäther gereinigt. Matte Krystallaggregate vom F. 201—202° (Protopin aus *Macleya cordata* schm. nach HOPFGARTNER — Monatshefte f. Chemie 19. 179; C. 98. II. 434 — bei 207°; Chlorhydrat soll mit $\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$ krystallisieren?), Zus. $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$. Salzsaures Protopin enthält kein Krystallwasser. Ein aus *Chelidonium majus* isoliertes Protopin hatte auch F. 201—202°. (Apoth.-Ztg. 16. 621. 4/9. Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Inst.) v. SODEN.

Leo Langstein, *Über die gerinnbaren Stoffe des Eierklars*. Da bisher weder die chemische Natur des Eierglobulins genügend aufgeklärt, noch auch die Frage entschieden ist, ob das krystallisierte Eieralbumin eine einheitliche Substanz ist und das einzige Albumin des Eierklars darstellt, hat Vf. die Eiweißstoffe des Eierklars einer erneuten Unters. unterzogen. 1. Eierglobulin. Das durch Halbsättigung des Eierklars mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gewonnene Gesamtglobulin geht beim Behandeln mit verd. Salzlg. nur teilweise in Lsg. Der l. Anteil besitzt einen etwas niedrigeren C- u. S-Gehalt als das Gesamtglobulin, was dafür spricht, daß das letztere ein Gemenge darstellt. Indessen verlief ein Vers., dies Gemenge durch fraktionierte Sättigung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aufzulösen, resultatlos; dagegen eignet sich das Kaliumacetat, welches FULD u. SPIRO vor kurzem (Ztschr. physiol. Ch. 31. 132; C. 1901. I. 128) zur Zerlegung des Serumglobulins in zwei Fraktionen benutzt haben, auch zur teilweisen Auflösung des Eierglobulins. Durch Versetzen von Eierklar mit dem gleichen Volum kaltgesättigter Kaliumacetatlg. wird nämlich aus dem ersteren ein Globulin — *Euglobulin* im Sinne von FULD und SPIRO — ausgesalzen, welches einen viel niedrigeren C- und N-Gehalt besitzt, als das durch Halbsättigung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ausfällbare Gesamtglobulin. Dies Euglobulin giebt alle Eiweißrkk., besonders stark jene von MOLISCH; bei der Zers. mit verd. HCl spaltet es ähnlich, wie bekanntlich das krystallisierte Eieralbumin, *Glucosamin* (ca. 11%) ab, das als Pentabenzoylglucosamin isoliert und analysiert wurde. Obzwar die Menge des Euglobulins nur ca.

$\frac{2}{3}$ von jener des durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aussalzbaren Gesamtglobulins beträgt, liefs sich aus dem Filtrat von Euglobulin doch durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kein Eiweiskörper — Pseudoglobulin im Sinne von FULD u. SPIRIO — mehr ausfällen. Wahrscheinlich bewirkt das Kaliumacetat eine derartige Veränderung des Eieoglobulins, daß neben dem Euglobulin ein durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nicht mehr aussalzbarer Eiweißstoff entsteht. — Eine Subsumierung des Eieoglobulins unter die Mucine (Ovomucin, EICHHOLZ, The Journ. of Physiol. 22. 163) lehnt Vf. ab.

2. Eieralbumin. Das krystallisierte Eieralbumin betrachtet Vf. als eine einheitliche Substanz, und zwar aus zwei Gründen: Dasselbe besitzt nämlich erstens sehr enge Fällungsgrenzen für $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (62—68% Sättigung) und zeigt zweitens auch bei sehr häufigem Umkrystallisieren, das sich nach einem vom Vf. beschriebenem Verf. leicht beliebig oft wiederholen läßt, dauernd eine konstante Zus. — Der nicht krystallisierende Albuminanteil, aus der Mutterlauge der Albuminkristalle durch Erhitzen gefällt, enthält etwas weniger C und bedeutend mehr N und S als das krystallisierte Albumin; er entspricht dem *Conalbumin* von OSBORNE und CAMPBELL (Journ. Americ. Chem. Soc. 21. 477 u. 22. 413; C. 99. II. 342 u. 1900. II. 539). So wie das krystallisierte Albumin und das Euglobulin des Eierklars, so spaltet auch das Conalbumin bei Zers. mit verd. HCl *Glucosamin* (ca. 9%) ab. Die Differenzen, welche verschiedene Untersucher in der Zus. des krystallisierten Eieralbumins gefunden haben, lassen sich zum Teil, aber nicht vollständig, durch wechselnde Beimengungen von Conalbumin erklären. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1. 83—104. 3/9. Straßburg. Physiolog.-chem. Inst.) BURIAN.

Physiologische Chemie.

H. Conradi, *Über die Beziehung der Autolyse zur Blutgerinnung*. Um zu ermitteln, ob die Prodd. des Gewebestoffwechsels an der Erhaltung des flüssigen Zustandes des Blutes im Körper mit beteiligt sei, untersuchte der Vf. die Einw. der Prodd. der Autolyse von Säugetierorganen auf die extra- und intravaskuläre Gerinnung von Hunde- u. Kaninchenblut, da die durch die Organautolyse erzeugten Stoffe nach Ansicht des Vf.'s regelmäfsig auch im Stoffwechsel der Organe entstehen. Zum Vergleiche mit den Autolysefl. dienten Presssäfte frischer Organe, deren Wirkung auf die Blutgerinnung gleichfalls studiert wurde. Die Presssäfte wurden mittels der BUCHNER'schen hydraulischen Presse aus den mit Quarzsand oder Carborundum verriebenen Organen hergestellt, die Autolysefl. dagegen entweder durch aseptische Autolyse der Organe in einer sterilen feuchten Kammer oder durch antiseptische Autolyse in Toluolw. oder Chloroformw. erhalten.

1. Extravaskuläre Wirkung der Presssäfte und Autolysefl. auf die Blutgerinnung. Die extravaskuläre Blutgerinnung wird durch die Presssäfte frischer — auch völlig entbluteter — Organe beschleunigt; zertrümmertes Protoplasma enthält also ein gerinnungsbeförderndes Agens. Dasselbe ist durch A. fällbar, wird durch Kochen zerstört, diffundiert nicht und geht nicht durch ein CHAMBERLAND-Filter, wird aber durch Tierkohle, Stärkepulver u. Lycopodium nicht adsorbiert. — Dagegen enthalten die bei der antiseptischen u. aseptischen Autolyse der Organe entstehenden Fl. eine gerinnungshemmende Substanz (*Antithrombin*); die Verzögerung der Gerinnung ist am stärksten bei schwach alkal. Rk. und kommt bei einer sauren Rk., welche 0,36% HCl entspricht, überhaupt nicht mehr zur Geltung. Das Antithrombin ist durch A. fällbar, wird durch Kochen nicht zerstört, ist diffusibel, geht unvollständig durch CHAMBERLAND-Filter und wird durch Tierkohle, Stärkepulver und Lycopodium nicht adsorbiert. Bei der Autolyse von Blut entsteht im Gegensatz zu der Autolyse aller übrigen Gewebe kein Antithrombin. —

Während die bei der Autolyse entstehende gerinnungshemmende Substanz leicht aus den Zellen in Lsg. geht u. daher in den Autolysesaft übertritt, wird die in den Organen enthaltende gerinnungsfördernde Substanz von den Zellen sehr energisch festgehalten; denn der Presssaft aus dem geformten Rückstand der autolysierten Organe wirkt noch ebenso gerinnungsfördernd, wie solche aus frischen Organen. Das gerinnungsbeschleunigende Agens tritt also (im Gegensatz zur gerinnungshemmenden Substanz) nicht bei der Autolyse der Organe, sondern erst bei vollständiger Zertrümmerung der zelligen Elemente aus, was für das Flüssigbleiben des Blutes im Körper von Bedeutung sein dürfte. — Das gerinnungsbefördernde Agens der frischen Presssäfte ist ungleich wirksamer, als das gerinnungshemmende der Autolysesäfte; selbst ein Gemisch von nur 0,5 ccm Presssaft mit 4,5 ccm Autolysesaft besitzt noch die gerinnungsbefördernde Wirkung des reinen Presssaftes.

2. Intravaskuläre Wirkung der Presssäfte u. der Autolysefl. Werden die Presssäfte frischer Organe Kaninchen oder Hunden intravenös injiziert, so erfolgt zumeist der Tod des Versuchstieres durch intravaskuläre Gerinnung; filtriert man die Presssäfte zuvor durch CHAMBERLAND-Filter, so tritt nur eine vorübergehende Steigerung der Gerinnbarkeit des Blutes, aber keine tödliche intravaskuläre Gerinnung ein. Intravenöse Injektion von Autolysefl. dagegen zieht die verschiedensten Vergiftungserscheinungen nach sich; doch tritt ziemlich regelmäßig ein anfängliches Stadium erhöhter Blutgerinnbarkeit mit einem nachfolgenden Stadium herabgesetzter Gerinnbarkeit ein. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1. 136—82. 3/9. Strafsburg. Physiol.-chem. Inst.)

BURIAN.

Karl Glaessner, *Über die Funktion der Brunner'schen Drüsen*. Wird Hunde- oder Schweineduodenum oberflächlich verbrüht, so werden die LIEBERKÜHN'schen Drüsen zerstört, und bloß die tieferliegenden BRUNNER'schen Drüsen bleiben intakt; bei der Autolyse von so behandeltem Duodenum mit Toluolw. (vgl. S. 738) resultiert eine Fl., die ein proteolytisches, aber kein diastatisches, invertierendes oder fettspaltendes Enzym enthält. Bei der Verwendung von nicht verbrühtem Duodenum dagegen, das außer den BRUNNER'schen auch die LIEBERKÜHN'schen Drüsen besitzt, findet sich in der Autolysenfl. neben dem proteolytischen noch ein diastatisches Ferment; bei der Autolyse der unteren, ausschließlich LIEBERKÜHN'sche Drüsen enthaltenden Dünndarmpartien endlich erhält man eine Fl., die bloß diastatische Eigenschaften aufweist. Das proteolytische Enzym der BRUNNER'schen Drüsen ist weder mit dem Trypsin, noch mit dem Pepsin identisch, da es ebensowohl in saurer, wie in alkal. Rk. wirkt, zur B. von Tryptophan führt und durch Uranylacetat (vgl. S. 739) nicht gefällt wird. Wahrscheinlich ist es demnach als Pseudopepsin anzusehen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1. 105—13. 3/9. Strafsburg. Physiol.-chem. Inst.)

BURIAN.

F. Siegert, *Das Verhalten des Fettes bei der Autolyse der Leber*. Aseptisch entnommene u. bei Brutwärme gehaltene Organe zeigen bekanntlich alsbald das makroskopische und mikroskopische Verhalten der fettigen Degeneration. Ob hierbei aber der äther. Extrakt der Organe wirklich eine Zunahme zeigt, darüber haben die bisherigen Verss. widersprechende Resultate ergeben. Vf. untersuchte deshalb diese Frage neuerlich, indem er nicht bloß die Menge des gesamten Ä.-Extraktes, sondern auch noch im besonderen jene der höheren Fettsäuren bestimmte. Es ergab sich, daß weder die erstere, noch die letztere durch die aseptische Autolyse vermehrt wird. Wenngleich also das autolysierte Lebergewebe mikroskopisch fast ganz aus den bei Osmiumfärbung sich schwarz färbenden Tropfen besteht, welche die Morphologen immer wieder als Fett bezeichnen, so fehlt doch jede entsprechende chemische Veränderung. Dies Fehlen einer postmortalen Fettbildung schließt aber natürlich nicht aus, daß bei der fettigen Degeneration lebender Organe eine vitale intra-

celluläre Fettneubildung statthaben könnte. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. I. 114—20. 3/9. Straßburg. Physiolog.-chem. Inst.)

BURIAN.

D. Kurajeff, *Über die koagulierende Wirkung des Papayotins auf Peptonlösungen.* Vf. hat vor kurzem in einer vorläufigen Mitteilung (Centr.-Bl. f. med. Wiss. 39. 145; C. 1901. I. 788) angegeben, daß ähnlich, wie das Labferment des Magens (vgl. besonders SAWJALOW, PFLÜGER's Arch. 85. 171; C. 1901. I. 1232), auch das labfermenthaltige Papayotin auf „Pepton“-Lsgg. eine koagulierende Wirkung besitzt. — Der in Wittepeptonlsg. durch Papayotin erhaltene Nd. ist in S. und Alkali l.; die alkal. Lsg. desselben gesteht beim Erwärmen rasch zu einer durchscheinenden Gallerte. Bei der peptischen Verdauung liefert der Nd. neben wenig primären hauptsächlich sekundäre Albumosen (Deuteroalbumose B. von PICK); der Papayotinverdauung dagegen leistet er lange Widerstand, um schließlic ganz langsam in sekundäre Albumosen überzugehen. — In der Lsg. primärer Albumosen erzeugt das Papayotin nur schwache, feinflockige Fällungen, die sich nicht wie die aus Wittepeptonlsg. gewonnenen Ndd. verhalten. — Hingegen entstehen in den Lsgg. sekundärer Albumosen durch Papayotin Ndd., welche sich hinsichtlich der Gallertbildung in alkal. Lsg. ganz wie die aus Wittepepton gewonnenen Ndd. verhalten. Bei der peptischen Verdauung liefern diese Ndd. bloß sekundäre Albumosen. Wahrscheinlich bildet sich also auch der Nd., den das Papayotin in Lsgg. von Wittepepton hervorruft, im wesentlichen aus den sekundären Albumosen des letzteren. — Die durch das Papayotin in Albumosenlsgg. erzeugten Ndd. sind den durch Labferment dargestellten „Plastein“-Ndd. (vgl. SAWJALOW, PFLÜGER's Arch. 85. 171; C. 1901. I. 1232) ganz ähnlich; ein Unterschied besteht nur rücksichtlich des Verhaltens der sekundären Albumosen, welche bei Labeinw. viel weniger reichliche Ndd. bilden als die primären Albumosen, während sie bei Papayotineinw. umgekehrt viel stärkere Ndd. liefern als die primären Albumosen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. I. 121—35. 3/9. St. Petersburg. Physiol.-chem. Lab. d. Milit.-med. Akad.) BURIAN.

Ivar Bang, *Zur Frage des Nukleohistons.* Vorläufige Mitteilung. Vf. hat bekanntlich (Ztschr. physiol. Ch. 30. 508; C. 1900. II. 1125) bestritten, daß LILLENFELD's Nukleohiston eine einheitliche Substanz darstelle, weil er zeigen konnte, daß der durch Essigsäure in wss. Thymusextrakt erzeugte Nd. Nukleoproteid, Nukleinsäure und Histon enthält. Vor kurzem hat nun aber HUISKAMP (Ztschr. physiol. Ch. 32. 145; C. 1901. I. 902) angegeben, daß durch CaCl_2 in dem wss. Thymusextrakte ein Nd. entsteht, der die Eigenschaften einer Ca-Verb. des Nukleohistons besitzt. Derselbe liefert nämlich bei der Zers. mit 0,8% HCl, wie LILLENFELD es für sein Nukleohiston angiebt, einerseits ein in der angewandten HCl l. Histon, andererseits ein darin unl. Nukleïn. Vf. weist indessen nach, daß es sich bei dem letztgenannten Spaltungsprod. nicht um ein Nukleïn, sondern vielmehr um eine oder mehrere Nukleinsäuren handelt, daß also ein Nukleoproteid im Sinne des LILLENFELD'schen Nukleohistons gar nicht vorliegt. Löst man nämlich den durch CaCl_2 im Thymusextrakte erzeugten Nd. in 5—10%ig. NaCl-Lösung, so hinterbleibt ein schmieriger Rückstand, und zersetzt man nunmehr die klare Lsg. mit 0,8% HCl, so erhält man neben dem gel. Histon einen Nd., der Xanthinbasen und Phosphorsäure enthält, aber keine Eiweißrkk. giebt. Die Eiweißrkk., die HUISKAMP bei seinem Nukleïn erhielt, waren also nur durch Verunreinigungen bedingt. — Vf. giebt ferner an, daß der nach HUISKAMP erzeugte Nd. wahrscheinlich zwei durch fraktionierte Fällung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ trennbare Nukleinsäuren enthält; er ist der Ansicht, daß die Nukleinsäuren und das Histon in jenem Nd. nicht als Gemenge, sondern als chemische Verbindung vorhanden sind. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. I. 189—92. 3/9. Christiania.)

BURIAN.

H. Lajoux, *Untersuchungen über das Kolostrum der Frauenmilch: das Laktomucin.* (Vgl. S. 726.) Die Unterss., namentlich aber die Viskosität des Frauenmilchkolostrums beweisen die Ggw. von Mucin in demselben. Letzteres muß seinem Verhalten zu Reagenzien zufolge als ein „wahres Mucin, d. h. als Glucoproteid“ angesehen werden. — Das durch A. im Kolostrum gebildete Koagulum läßt sich durch Dialyse von der mitgerissenen Laktose reinigen; während diese alkal. Cu-Lsg. schnell reduziert, erzeugt das Mucin langsam einen gelben und nach und nach einen roten Nd. Das im Alkoholnd. vorhandene Mucin hydrolysiert sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, ein Vorgang, den Vf. auf die Ggw. einer besonderen Diastase zurückführt. Der Nd., den A. in dem Kolostrum erzeugt, ist ein Gemenge von Mucin und Albuminoiden, wie Serumalbumin, Globulin und Casein, enthält aber keine Peptone. Bei der Bestimmung der quantitativen Zus. des Kolostrums hat man auf das *Laktomucin* bisher keine Rücksicht genommen hat. Die von BERT und SCHÜTZENBERGER in der Milch beobachtete „laktogene Substanz“ scheint ebenfalls Mucin zu sein. (J. Pharm. Chim. [6] 14. 197—203. 1/9.) PROSKAUER.

F. Siegert, *Über das Verhalten der festen und flüssigen Fettsäuren im Fett des Neugeborenen und des Säuglings.* LANGER und später KNÖPFELMACHER haben gezeigt, daß das Unterhautfett von Neugeborenen und Säuglingen eine niedrigere Jodzahl aufweist, also mehr feste Fettsäuren u. weniger Ölsäure enthält, als das Unterhautfett Erwachsener. Aus den Unterss. des Vf.'s im Zusammenhalte mit jenen von KNÖPFELMACHER u. THIEMICH (Ztschr. physiol. Ch. 26. 189; C. 99. I. 209) ergibt sich, daß die Jodzahl des Unterhautfettes im ersten Vierteljahr im Mittel 45,0, im zweiten Vierteljahr durchschnittlich 50,7, im dritten Vierteljahr im Mittel 50,85 beträgt, also nur wenig variiert, und daß erst im vierten Vierteljahr des Lebens, also mit dem Einsetzen der gemischten Nahrung, die Jodzahl allmählich bis zu der dem Erwachsenen zukommenden Größe (64—65) ansteigt. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1. 183—88. 3/9. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) BURIAN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. P. Barendrecht, *Die Agglutination von Hefe.* Aufschwemmungen von Hefe in aufsteigende Mengen von $\frac{1}{10}$ n. Schwefelsäure gebracht, zeigen die Erscheinungen der Agglutination; die Zeit derselben war abhängig von dem Säuregehalte. Bei 0,2 und 0,3 ccm $\frac{1}{10}$ n. S. und 15 ccm Hefeaufschwemmung war kein Unterschied mit den ohne Säurezusatz beobachteten Kontrollröhrchen. Dieselben Verss. mit HCl, H_3PO_4 , Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Valeriansäure ergaben, daß der gleiche Säuretiter nicht gleiche Wirkung hatte, aber daß, je schwächer die S., desto größer der Zusatz sein mußte, der am schnellsten agglutinierte. Die Salze der untersuchten Säuren waren gänzlich inaktiv. Die Zellen zeigten durch die Agglutination keine mkr. sichtbare Änderung. Man hat es wohl hier mit einem physiologischen, reversiblen Vorgange zu thun. Die durch H_2SO_4 vollständig agglutinierten Gläserchen hatten nach der Durchschüttelung wieder ganz dasselbe Aussehen, wie vor der Agglutination, und gaben wieder nach demselben Zeitverlaufe die gleiche Flockenbildung und Absetzung der Hefe. Jedoch zeigte sich die „Optimumkonzentration“ etwas schwächer, was der Vf. auf eine Umsetzung der aus der Hefe diffundierten Phosphate zu Sulfat unter Bildung der schwächer agglutinierenden freien H_3PO_4 zurückführt.

Vf. nimmt an, daß nicht der Säuretiter allein die Ursache der Agglutinationserscheinungen ist, sondern daß hier eine Eigenschaft von H-Ionen vorliege. H_2SO_4 und HCl waren in den benutzten Verdünnungen von $\frac{1}{100}$ n. zu etwa 90% disso-

ciert, Essigsäure aber nur zu 15%. „Die Aktivität der SS. war bereits proportional ihrer Dissociation.“ Dafs wirklich diese Hypothese zutrifft, sucht Vf. dadurch zu beweisen, dafs die Beimischung eines Salzes derselben S. einen in jedem Falle voraus zu bestimmenden Einflufs haben soll. Wo H_2SO_4 die agglutinierte S. war, wird also das Agglutinationsvermögen wenig oder gar nicht durch Na_2SO_4 verändert werden, da hier in den benutzten geringen Konzentrationen Salz und S. so weit dissociert sind, dafs das Gleichgewicht zwischen H_2SO_4 und ihren Ionen nicht merklich durch die zugefügten SO_4 -Ionen geändert werden kann. Der Vers. entsprach dieser Hypothese.

Das Agglutinieren ist an das Leben der Zelle gebunden. Den Zusammenhang zwischen dem physiologischen Zustande der Zelle und der spezifischen Wirkung von H-Ionen zeigt auch der Umstand, dafs die Art der N-Nahrung, die der Hefe dargeboten war, die Empfindlichkeit der Zelle beeinflusste. In Würze gezüchtete Hefe war nicht agglutinationsfähig, wohl aber dann, wenn man der Würze Ammonsalze, zugesetzt hatte. Die Konzentration der Hefe beeinflusste den Vorgang nur sehr wenig. — Nicht alle Hefen verhielten sich den H-Ionen gegenüber gleich.

Die Flockenbildung im Betriebe der Luftheffabrik hat eine ganz andere Ursache; der Säuregehalt hat hier gar keinen direkten Einflufs. Vf. isolierte aus schnell in Flocken sinkender Hefe ein Bakterium, welches sich als das wirksame Agens herausstellte. Das Bakterium erzeugt in Würze Milchsäure und bildet auf rohrzuckerhaltiger Würzegeatine einen schleimigen Tropfen, nicht aber bei Ggw. von Dextrose, Levulose, Maltose, Raffinose und Laktose. Vf. glaubt es mit *Leukonostoc mesenteroides* zu thun zu haben, bezeichnet aber den Mikroorganismus vorläufig als *Leukonostoc agglutinans*, da eine von KRAL erhaltene Kultur von Leuk. mesenter. weder Hefe zu agglutinieren, noch Schleim aus Rohrzucker zu bilden vermochte. Die Flockenbildung von Hefe in der Technik ist also als ein Zusammenkleben der Zellen mittels des von Leuk. agglut. erzeugten Schleimes aufzufassen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 7. 623—27. 29/8. Delft.)

PROSKAUER.

C. Gessard, *Studien über die Tyrosinase*. Das in verschiedenen Pilzen enthaltene, Tyrosin oxydierende Ferment, die Tyrosinase, hat bekanntlich die Eigentümlichkeit, Tyrosinlsgg. unter O_2 -Absorption rot zu färben. Bei Zusatz eines Tropfens des Glycerinauszuges der betreffenden Pilze zu 2 ccm einer 0,05%ig. wss. Lösung von Tyrosin tritt nach ca. einer halben Stunde Rosafärbung ein, die im Laufe eines Tages allmählich durch Granatroth in Havannabraun übergeht (Standardrk.). Bei Zusatz mehrerer Tropfen der Fermentlsg., oder aber bei Zusatz von Salzen zur Standardmischung stellt sich allmählich Schwarzfärbung und schliesslich unter Entfärbung der Fl. B. eines schwarzen Nd. ein; auch bei der Verwendung des Fermentüberschusses ist das Wirksame die Vermehrung der Salze. Beim Schütteln der roten Standardfl. mit Kreide-, Talk-, Stärkepolver oder dergleichen tritt Entfärbung der Fl. ein, indem sich auf diesen Körpern eine schwarze Substanz niederschlägt; dasselbe ist bei Anwendung von Seide der Fall, die dabei waschecht schwarz gefärbt wird. Der rote Farbstoff der Standardmischung geht durch CHAMBERLAND-Filter unverändert hindurch. Bei Zusatz eines Tropfens einer verd. Eisensalzlösung zur Standardmischung geht die Farbe durch Grün in Blau über, und schliesslich fällt ein blauschwarzer Nd. aus.

Die Rotfärbung tritt, wie erwähnt, nicht augenblicklich nach dem Zusatz der Fermentlsg., sondern erst nach Ablauf eines Latenzstadiums ein, welches für die Standardrk. ca. eine halbe Stunde beträgt. Verdünnung der Fermentlsg. mit W. bewirkt eine Verlängerung des Latenzstadiums; ebenso, wenngleich nicht in demselben Grade, Verdünnung der Fermentlsg. mit Kaninchenblutserum. Serum von Kaninchen, welche mehrmals mit subkutanen Injektionen sterilen Pilzextraktes behandelt wurden, verlängert das Latenzstadium in höherem Mafse als normales Serum, hemmt

also die Tyrosinasewirkung stärker als letzteres (B. einer *Antityrosinase*?). (Ann. Inst. PASTEUR 15. 593—614. 3/9. Lille. Inst. PASTEUR.) BURIAN.

Gerlach u. Vogel, *Über eiweißbildende Bakterien*. Nach den Unterss. der Vf. sind eiweißbildende Bakterien in der Natur recht verbreitet und entfalten unter gewissen Bedingungen eine rege Thätigkeit, so daß sie innerhalb verhältnismäßig kurzer Zeit, größere Mengen von Salpeter- und Ammoniakstickstoff sogar quantitativ in Eiweißstoff überführen können. Bakterien erwähnter Art kommen fast in allen Böden, sowie im Stalldünger vor; den Vf. gelang es bisher, sieben verschiedene Arten zu isolieren. Dieselben besitzen kurze Stäbchenform und sind lebhaft beweglich.

Die Eiweißbildner haben nicht die Fähigkeit, sich CO₂ u. N der atmosphärischen Luft nutzbar zu machen, dagegen verwandeln sie den N im Salpeter, in Ammoniumsalzen oder im Harnstoff bei Ggw. geringer Mengen von Mineralstoffen und als Kohlenstoffnahrung, bei Ggw. von Traubenzucker, Glycerin, milchsauren Salzen etc., zu Eiweißstickstoff. Alle sieben Arten bringen Milch zum Gerinnen; einige von ihnen bilden ein grünlich fluoreszierendes Pigment auf Agar und Gelatine. Fanden sich die Eiweißbildner neben ammoniakbildenden Bakterien (Bakt. ureae) in harnstoffhaltigen Nährslgg., so kamen Verluste an N vor; unter den gewählten Versuchsbedingungen waren also die Eiweißbildner nicht im stande, die Verflüchtigung von N zu verhindern. — Dieselben verbrauchten in Nitratslgg. im Vergleich zu den denitrifizierenden Bakterien den Nitrat-N recht langsam und konnten den letzteren nur sehr geringe Mengen von Nitrat entreißen. Wählte man Bedingungen, wie sie im Boden vorhanden sind, so zeigte es sich, daß der wasserlösliche Nitrat-N vollständig verschwand, ohne daß eine wesentliche Vermehrung des unl. N. stattgefunden hatte. Es war dabei gleichgültig, ob dem Inhalt der Kölbchen Eiweißbildner u. denitrifizierende Bakterien zusammen oder nur Bakterien ersterer oder letzterer Art zugeführt waren. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 7. 609—23. 29/8. Posen.) PROSK.

Hj. Jensen, *Bemerkungen zu „Stutzer: Neue Untersuchungen über ... salpeterzerstörende Bakterien...“*. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 7. 81; C. 1901. I. 588.) Die von STUTZER zuletzt (l. c.) veröffentlichten Unterss. stehen, nach Ansicht des Vf.'s, in größerer Übereinstimmung mit seinen Verss. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 5. 716; C. 99. II. 1061), als die früher von STUTZER publizierten (Mittl. Landw. Inst. Breslau 1899. Heft 1 u. 2; C. 99. II. 488). Dies geht hervor aus dessen jetzigen Angaben über die Denitrifikation von Bac. Hartlebi u. über die Rolle der Kohlehydrate bei der Ernährung der salpeterzerstörenden Bakterien. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 7. 637—39. 29/8. [14/4.] Buitenzorg.) PROSKAUER.

A. Stutzer, *Entgegnung auf vorstehende Angaben* (vergl. vorstehendes Referat). Vf. hält seine Angaben aufrecht, aber nicht in der Auffassung, wie sie ihnen JENSEN giebt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 7. 639—40. 29/8.) PROSKAUER.

Albert Maassen, *Die Zersetzung der Nitrate und Nitrite durch die Bakterien*. (Ein Beitrag zum Kreislauf des Stickstoffs in der Natur.) Die Arbeit beschäftigt sich mit dem Studium jener Zerss., welche wegen ihrer landwirtschaftlichen Bedeutung schon häufig Gegenstand von Unterss. waren, nämlich mit den Zerss. der Nitrate und Nitrite durch Bakterien, vsrfolgt aber den Zweck, verwertbare Hilfsmittel zur Unterscheidung der einzelnen Bakteriengruppen u. -arten zu schaffen. In den Kreis seiner Unterss. zog Vf. 109 verschiedene Arten von Mikroben.

In einer 0,5% KNO₃ u. 5% Pepton enthaltenden Nährlsg. reduzierten 85 von diesen Arten das Nitrat zu Nitrit, u. zwar in mehr oder minder starkem Grade.

Bei der vom Vf. gewählten Versuchsanordnung zeigten 50 Bakterienarten nitritzerstörende Eigenschaften, darunter zers. 4 die Nitrite unter Entw. von N, bei den

übrigen 46 verlief die Zers. sogar geringer Nitritmengen nur träge. Die Fähigkeit, Nitrite zu reduzieren, war auch einzelnen Bakterien eigen, welche Nitrate nicht oder nur in kaum merkbarer Weise angriffen. Der Reduktion der Nitrate zu Nitrit muß nicht notwendigerweise eine Zers. der Nitrite folgen. Waren in der Nährlsg. neben Nitriten noch Kohlehydrate oder mehrwertige AA. vorhanden, so vollzog sich die Reduktion des Nitrits bedeutend lebhafter. — Vf. verfolgte weiter die NH_3 -B. aus Nitraten und Nitriten in eiweißfreien Medien; seinen Resultaten zufolge bezeichnet er die Nitritbildung als die erste, die NH_3 -Produktion als die zweite Phase des N-Assimilationsprozesses durch Bakterien. Bei Ggw. von gut nährenden N-haltigen organischen Verbb. wird der Nitrat-N von den Bakterien nicht oder doch nur in ganz verschwindendem Maße zum Aufbau ihrer Leibessubstanz verwertet. Die Reduktion der Nitrate dient in der Regel nicht als ein Mittel zur Deckung des N-Bedarfes der Bakterien; sie ist vielmehr eine Umsetzung, die für die Energieentw. von Bedeutung ist und mehr zu dynamogenen, als zum plastischen Teil des Stoffwechsels gehört. Die Denitrifikation ist im Grunde genommen nichts anderes, als eine besondere Art von katalytischer Sauerstoffübertragung, die als Nitritvergärung bezeichnet werden darf, zumal da hierbei im Verhältnis zur gebildeten Pilzmasse beträchtliche Mengen Nitrit der Zers. anheimfallen. Es giebt Bakterien, wie *Bac. praepollens*, die nur in Symbiose mit anderen Mikroben unter Freiwerden von N und B. von K_2CO_3 Salpeter zerstören, u. zwar wirkte der genannte *Bacillus* in dieser Weise nur ausschließ-lich zusammen mit solchen Bakterien, die ihrerseits KNO_3 in KNO_2 überführten.

Außer von der Nährtüchtigkeit der C-Verbb. hing die Denitrifikation wesentlich ab von den äußeren Bedingungen, unter denen das Wachstum der Bakterien erfolgte, vor allem von den Temperaturverhältnissen und von dem Zutritt des Sauerstoffs.

Die Hauptergebnisse der Unterss. faßt Vf. wie folgt zusammen: 1. Die nitrat- oder nitritzersetzenden Bakterien wurden durch die Ggw. der Nitrate und Nitrite sowohl in ihrem Wachstum, als auch in ihrer sonstigen biologisch-chemischen Thätigkeit beeinflusst. — 2. Nicht alle Bakterien, die Nitrate in Nitrite überführten, waren befähigt, die Nitrite beim Wachstum in eiweißhaltigen Nährböden weiter zu zersetzen. — 3. Manche Bakterien, die Nitrate nicht oder doch nur in kaum merkbarer Weise angriffen, vermochten Nitrite zu reduzieren, ohne daß dabei ein Freiwerden von N zu beobachten war. — 4. Die Nitritzers. war bei den nicht denitrifizierenden Bakterien nur bei ganz geringem Nitritgehalt des Nährbodens (0,01 u. 0,005% NaNO_2) nachweisbar. — 5. Ein Zusatz von Kohlehydraten oder mehrwertigen AA. begünstigte die Nitrat- und die Nitritzers. — 6. Bei Abwesenheit organischer N-haltiger Verbb. in eiweißfreien Nährlsgg. mit Nitraten oder Nitriten als N-Quelle griffen auch solche Bakterien den Nitrat- und Nitrit-N an, die in eiweißhaltigen Nährlsgg. Nitrate oder Nitrite nicht zers. — 7. In eiweißfreien Nährlsgg. folgte auf die Nitritbildung die NH_3 -B. als zweite Phase der Stickstoffassimilation. — 8. In eiweißhaltigen Nährböden diente die Zers. der Nitrate u. Nitrite den Bakterien nicht als ein Mittel zur Deckung ihres N-Bedarfes. — 9. Der Zers. der Nitrate unter B. von N (Salpetervergärung) ging die Reduktion zu Nitrit voran. — 10. Die sogen. Denitrifikationsbakterien denitrifizierten unabhängig von dem jeweiligen Nährmaterial, die übrigen nur dann, wenn bestimmte Kohlenstoffverbb. (Kohlehydrate oder mehratomige AA.) im Nährboden zugegen waren. — 11. Der bei Ggw. von mehrwertigen AA. oder Kohlehydraten sich abspielende Denitrifikationsvorgang war nicht abhängig von der Fähigkeit der Bakterien, Kohlehydrate oder mehrwertige Alkohole zu vergären. — 12. Beide Arten der Denitrifikation wurden durch die Ggw. O-reicher Körper, wie Chlorate, gehemmt, ohne daß hierbei eine Schädigung des Wachstums eintrat. (Arbb. Kais. Ges.-A. 18. 1—77. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. W. J. Boekhout, *Über Kalf room*. BÖMER glaubt (Z. Unters. Nahr.-Genusm. 1901. I. 1173), daß zu Kalf room Baumwollsaatöl verwendet wird. Da die holländische Fabrik, welche Kalf room herstellt, Erdnüsse verarbeitet, so wird wahrscheinlich Erdnußöl genommen werden. Vf. stellte Kalf room her wie folgt: Man reibt einen Teil ungebrannte geschälte Erdnüsse mit 4 Teilen W. zusammen, läßt absitzen und gießt die überstehende milchige Fl. ab. In dieser der Mandelmilch ähnlichen Fl. kann man unter Erwärmen bis auf 50° die nötige Menge Zucker auflösen, und mit dieser Lsg. wird nun die gewünschte Menge Erdnußöl emulgiert. (Z. Unters. Nahr.-Genusm. 4. 781—82. 1/9. Hoorn. [Holland].) Woy.

Siro Grimaldi, *Über eine Verfälschung von Pfefferkörnern*. Eine dem Vf. zur Unters. überwiesene Probe enthielt nur 53,2% wirkliche Körner von echtem schwarzen Pfeffer; den Hauptbestandteil der anderen künstlichen Körner bildete *Lignin*, beim Pfeffer auch *Pepin*, *Pepolin* und dergl. genannt. Dasselbe wurde charakterisiert durch die Phloroglucinrk. von WIESNER (Rotfärbung), durch das Reaktiv von GILLET (Bull. Soc. Chim. Paris 50. 173) — eine Lsg. von 6,5 g Jod in 120 ccm 90-grädigem A. (Gelbfärbung) —, durch das Reaktiv von CHEVREAU [Repert. de Pharm. 45. 203 (1889)] — Gelbfärbung mit Anilinacetat — und besonders gut mittels Dimethyl-p-phenylendiamin, dem Reagens von PABST. Nach letzterem verfährt man bei der Bereitung des Reaktivs und der Ausführung der Rk. folgendermaßen: In einer Porzellanschale mischt man 10 g käufliches Dimethylanilin mit 20 g reiner konz. HCl, fügt 100 g gestoßenes Eis hinzu, dann allmählich unter Schütteln eine Lsg. von 7 g reinem NaNO₂ in 100 g W.; nach etwa 1/4 Stunde giebt man 30—40 g HCl und 20 g Zinnfolien hinzu, fällt nach etwa einer Stunde das Sn mittels Zinkstückchen, filtriert, versetzt mit Na₂CO₃(K₂CO₃) bis zur Entstehung einer bleibenden Trübung, die man mittels etwas Essigsäure wieder löst, fügt 10 g konz. Natriumdisulfitlg. hinzu, um Oxydation und damit Trübung des Reagenzes zu verhindern, und füllt mit W. zu 2 l auf. Behufs Ausführung der Rk. bringt man zu 1—2 ccm dieser Lsg. eine größere Menge des zu prüfenden Pfeffers; nach einigen Minuten färben sich die Oliventrester etc. karminrot, während echte Pfefferkörner farblos bleiben oder sich höchstens an der Oberfläche schwach rosa färben. Auf Zusatz von W. sinken dann die schwereren Trester zu Boden und sammeln sich, und gelingt es, sie so leicht zu unterscheiden. Alle Holzgewebe, Schalen von Wal- u. Haselnüssen, von Mandeln etc. färben sich ganz analog. — Auch mit dem vom Vf. früher angegebenen Reagens — ein Gemisch von 1—2 Tropfen Thiophen, 20—30 Tropfen A. und 20 Tropfen konz. H₂SO₄ — färbten sich die falschen Pfefferkörner besonders beim Erwärmen, dunkelgrün, während reiner gepulverter Pfeffer nur eine Gelfärbung zeigt. Nach der chemischen Analyse enthielten die verfälschten Körner: 10,152% W., 5,245% Asche, 5,015% Fett, 4,253% N-Substanz, 39,756% in Zucker überführbare Substanzen (Stärke etc.) u. 35,4% in verd. H₂SO₄ unl. Rückstand. Nach dem mikroskopischen Befunde bestanden die falschen Pfefferkörner aus Getreidemehl gemischt mit Pepin und mit Pulver von spanischem Pfeffer, wahrscheinlich mittels Kohlenpulver gefärbt. — Die unter dem unverfänglichen Namen „Insektenkörner“ (coccole insetticide) in den Handel gebrachten, aber zur Verfälschung von Pfeffer gebrauchten Körner enthielten ebenfalls Getreidemehl u. gut zermahlenes Pepin. (Staz. sperim. agrar. ital. 34. 705—13. [Juni.] Siena. Istituto d'Igiene della R. Università.) ROTH.

Mansfeld, *Fälschungen in Österreich. Bericht über die Thätigkeit des Laboratoriums des Österreichischen Apothekervereins im Jahre 1899/1900*. (Schluß von

S. 439.) Vf. teilt die Analysen folgender *Nährpräparate* mit: I. Hygiama, II. lösliche Kindernahrung von TEINHART, III. Eulaktol, IV. Plasmon, V. mineralische Milchpastillen, VI. Fersan, VII. Fersanacid, VIII. Fleischextrakt Toril, IX. und X. zwei Extrakte aus vegetabilischen Substanzen mit Fleischextraktgeschmack, XI. Sarassin.

	Wasser	Asche	Protein	Lösliche Kohlehydrate	Stärke	Cellulose	Fett	P ₂ O ₅	NaCl	Fe ₂ O ₃
I.	4,19	3,46	21,93	49,45	10,69	1,23	9,15	1,03	—	—
II.	4,60	3,39	17,24	53,24	15,77	0,70	4,06	0,99	—	—
III.	5,68	5,94	27,43	42,07	—	—	11,36	1,40	—	—
IV.	12,39	7,50	74,96	1,83	—	—	0,28	2,87	—	—
V.	9,60	6,56	10,06	13,07	57,14	—	3,57	—	1,85	—
VI.	1,17	5,31	82,14	—	—	—	—	0,25	—	0,4
VII.	3,42	6,68	86,60	—	—	—	—	0,84	—	0,41
VIII.	27,90	26,31	55,79	—	—	—	—	3,0	16,6	—
IX.	40,37	12,60	36,86	—	—	—	—	—	0,0	—
X.	44,83	9,06	41,59	—	—	—	—	5,79	0,0	—
XI.	7,4	1,14	9,26	Zucker 21,82	25,68	8,90	4,55	0,28	—	—

Konservierungsmittel. Ein solches war eine Mischung von Borax, gelöschem Kalk, Kochsalz, Natriumsulfat und -nitrat. Ein für Margarine angebotenes Konservierungsmittel war Salicylsäure mit 13% Kochsalz und etwas Benzoëharz. Eine zur Konservierung von Eiern bestimmte Fl. war eine Lsg. von 37 g Kochsalz und 1 g Torfasche zum Liter. *Farben.* Eine Farbe für Zuckerwaren bestand aus Eisenoxyd mit Spuren Arsen und Kupfer. Braune Farbe für Schokoladen enthielt 34,8% Mineralbestandteile, hauptsächlich Eisenoxyd. Eine Farbe für Himbeersirup war Orseille mit Beisatz eines Teerfarbstoffs. Ein Prod. zur Gelbfärbung von Stärke war eine Lsg. von 0,5% Chrysoidin in denaturiertem A. *Maiskleber*, ein Nebenprod. der Maistärkefabrikation, enthielt in feuchtem Zustand: 71,54% W. und 13,70% Protein, in trockenem Zustande 10,09% W., 2,98% Asche, 0,31% Fett, 78,03% Protein, 3,04% Holzfaser, eine andere Probe hatte 8,16% Wasser und 80,04% Protein, eine dritte 10,64% W. und 88,77% Protein. Die Stickstoffsubstanz bestand aus:

Verdaulichem Eiweiß	12,57%	28,15%	37,33%	72,08%
Löslichen Amiden	0,08 „	4,35 „	0,52 „	0,33 „
Nukleïn	1,05 „	45,53 „	42,19 „	16,36 „

Der Einfluss der Trocknungsart auf die Verdaulichkeit des Eiweißes ist hiernach ganz auffällig. *Gewürze.* In Pfeffer wurden gefunden Maismehl, Cerealien u. Sago-mehl, Reisschalen, feingemahlene Oliventrester. Safran enthielt 9% Asche, davon 5,3% Schwerspat. Vf. hält die Anwesenheit von Bariumsalzen in Gewürzen stets für eine Verfälschung, Schwerspat kommt bei geringeren Mengen oft mit zugesetzten Farbstoffen in die Gewürze. Fenchel war mit grünen Thonpulvern beschwert. Eine Probe koriander zeigte im Inneren jedes Kerns ein Quecksilberkügelchen, sie hatte zur Reinigung von Quecksilber gedient. *Vanillin* wird schon vielfach gefälscht z. B. mit Benzoësäure, Salicylsäure, Heliotropin, Cumarin, Acetanilid, Acetisoeugenol. Abgesehen vom F. kann eine Titration zur Prüfung der Reinheit dienen. Vf. versetzt 2 g Vanillin in 100 ccm W. mit 30 ccm $\frac{1}{2}$ n.-KOH, schüttelt etwa 2 Minuten und titriert, Phenolphthaleïn als Indikator, mit $\frac{1}{2}$ n.-Schwefelsäure zurück. 1 ccm $\frac{1}{2}$ n. = 0,076 g Vanillin. Diese Methode kann auch zur Bestimmung des Vanillins in Vanillezucker dienen. Zwei *Gewürzersatzmittel* bestanden aus 43% Seesalz u. 57%

Salpeter, mit Muskat u. Nelkenessenz aromatisiert, ferner aus 11,7% Seesalz, rotem Pfeffer, weißem Pfeffer und Muskat. Eine Probe *Tafelsenf* hatte 72,62% W., 3,60% Asche mit 2,42% NaCl, 6,37% Fett mit 0,4% Senfö1, 6,13% Protein, 2,30% freie S. als Essigsäure, 3,31% Rohrzucker, 5,67% alkoh. Extrakt. *Kaffee*. Eine Probe Kaffeeextrakt enthielt Salicylsäure, eine andere war völlig frei von Coffein, von welchem die meisten Kaffeeextrakte überhaupt nur sehr wenig enthalten. Hauptbestandteil ist gebrannter Zucker. Ein Prod. mit der Bezeichnung: „Neuer Kaffee“ war eine Mischung von Kaffee, Getreide und Cichorie. „Coffon“ ist ein Gemisch von Cichorie, Rüben und Feigen. „Magdeburger Mandelkaffee“ enthielt weder *Arachis hypogaea*, noch *Cyperus esculentus*, möglicherweise Rüben. *Speiseö1*. Olivenöl enthielt einmal 15% Sesamöl, in zwei Fällen Cottonöl. Zum Nachweis von Arachisöl verwendet Vf. die Methode von BELLES. Er verseift 1 ccm Öl mit 5 ccm alkohol. KOH von genau 8,5%, hält 2 Minuten im Kochen, giebt dann 1,5 ccm Essigsäure solcher Stärke zu, daß die Lauge genau gesättigt wird, kühlt schnell ab und giebt 50 ccm 70%ig. A. und 1 ccm konz. HCl zu. Man mischt gut und setzt in Wasser von 17–19° ein. Bleibt die Flüssigkeit eine halbe Stunde klar, so ist Arachisöl nicht vorhanden. *Thee*. Eine große Zahl Proben waren schon extrahiert und mit Casseler Braun gefärbt. Die Extraktionsmenge erreichte nicht 22%. *Wasser*. Wiener Friedhofsbrunnen gaben ein Wasser mit einem fettigen Rückstand, der, mit Petroleumäther ausgezogen, ein halbflüssiges, völlig verseifbares Fett darstellte. Vermutlich ist dieses Fett Leichenfett. Die Quellen von HERNUS bei Judenburg hatten im Liter 2,5845 g Gesamtrückstand, 1,2178 g CaCO₃, 0,3918 g MgSO₄, 0,2263 g Na₂SO₄, 0,5220 g NaCl, 0,0988 g KCl, 0,0952 g Na₂CO₃, 0,0015 g Fe₂O₃ + Al₂O₃, 0,0311 g SiO₂, 1,1704 g freie CO₂ = 592 ccm. Eine Probe *Japanweachs* hatte 13,3 Säurezahl, 213,3 Verseifungszahl, 10,6 Jodzähl, F. 54,5° und war mit Talg versetzt. *Wein*. Mehrfach wurden Weine mit auffallend hohem Phosphorsäuregehalt bei sonst geringem Körper angetroffen, sie wurden für Kunstweine erklärt. Ein Kunstwein bestand aus Glycerin, Citronensäure, Weinsäure, Karamel und Önanthyläther. An einem italienischen Weißwein mit 0,15 g Essigsäure in 100 ccm war diese nicht heraus zu schmecken. Eine Probe amerikanischer Zucker bestand aus Rohrzucker und Stärkezucker mit einer geringen Menge Weinsäure und 0,2% Gelatine. Das antiseptische *Tierfuttermittel* Krediblete vom arabischen Tierarzt MEZI HASCHA bestand aus Roggenabfall mit viel Brandsporen, etwas Weizen, Gerste, Leguminosen u. 20% Steinsalz. Während *Eier* in einer 1%ig. Steinsalzlsg. nach 2 Monaten teilweise gelitten hatten, waren sie in gleicher Lösung mit Zusatz von 1% Torfasche tadellos konserviert. (Rev. intern. falsific. 14. 82–88. Juli–August.) Wox.

Tem. Zammit, *Fälschungen auf der Insel Malta. Auszug aus dem Berichte der Sanitätskommission von Malta für das Jahr 1899.* (Vgl. C. 99. I. 994.) Untersucht wurden 4525 Proben von Nahrungsmitteln und Getränken. Mehrere unverfälschte Milchproben, welche Verdauungsstörungen verursacht hatten, enthielten den *Bacillus enteritidis sporogenes* Klein. Von 1776 Kaffeeproben waren zwei Proben gemahlener Kaffees mit gerösteten Bohnen (*Vicia faba*) verfälscht, 103 Proben waren ungeeignet zum Genuß. 1953 Proben *Olivenöl* waren frei von Cottonöl, sechs Proben für den Genuß bestimmter *Cottonö1e* waren nicht genügend raffiniert und wurden daher beanstandet. 605 Proben *Datteln* blieben unbeanstandet. (Rev. intern. falsific. 14. 88 bis 89. Juli–August.) Wox.

Agrikulturchemie.

W. Krüger und W. Schneidewind, *Zersetzungen und Umsetzungen von Stickstoffverbindungen im Boden durch niedere Organismen.* In einer größeren Reihe von

Feld-, Vegetations- u. Lagerungsverss. studierten Vff. die Bewegungen der N-Verbb. im Boden (und Stalldünger) und fassen die Ergebnisse ihrer Unterss. in folgender Weise zusammen: Durch eine Strohdüngung findet auch im freien Felde verminderte N-Aufnahme u. eventuell Ernteverminderung statt. Auch durch die Kohlenstoffverbb. der Kotarten werden den Pflanzen l. N-Verbb. entzogen; Verminderung der N-Aufnahme und der Ernte braucht infolge einer Kotdüngung nicht einzutreten, da mit dem Kot für die Pflanzen verwertbare l. N-Verbb. dem Boden zugeführt werden, die beim Vergleich mit ungedüngten Parzellen zu berücksichtigen sind.

Der schädigende Einfluß der frischen organischen Substanzen auf die N-Aufnahme seitens der Pflanzen ist zum großen Teil auf eine B. von Eiweiß, also auf ein Festlegen der l. N-Verbb. zurückzuführen. Hieran sind außer den salpeterzersetzenden Organismen auch alle anderen Bakterien u. Pilze beteiligt. Die bisher üblichen Bezeichnungen „Denitrifikation“ oder „Salpeterzersetzung“ sind nicht korrekt, die hierunter verstandenen Vorgänge sind richtiger mit einer Zers., bezw. Umsetzung von l. N-Verbb. zu bezeichnen, da im Boden nicht nur Zers. von Salpeter, sondern auch allgemein B. von Eiweiß stattfindet, an der auch andere N-Verbb., vorzugsweise NH_3 -Salze u. Amide, die für die meisten niederen Organismen bessere N-Quellen sind wie der Salpeter, beteiligt sind. Die Wirkung des Strobes war bei Feldverss. im zweiten Jahre noch eine negative, die der Kotarten eine schwach positive. Die durch niedere Organismen festgelegten, oder die schon vorher als unl. vorhandenen N-Verbb. kommen daher nur langsam, zum größten Teil vielleicht gar nicht zur Wirkung.

Bei einer Düngung mit schwefelsaurem Ammoniak wird auch ohne frischen organischen Dünger ein Teil des N als bessere N-Quelle für niedere Organismen durch diese in Eiweiß umgewandelt, bei einer Salpeterdüngung unter gleichen Verhältnissen nicht. Hieraus erklärt sich, daß aus dem Salpeter, wenn er nicht ausgewaschen wird, von den Pflanzen größere N-Mengen aufgenommen werden als aus dem schwefelsauren Ammoniak. (Landw. Jahrb. 30. 633—48. Halle a. S. Bakt. Abt. d. Agr. Chem. Vers.-Stat.) MACH.

Diedrich Meyer, *Wirkung verschiedener Kalk- und Magnesiaverbindungen*. Umfangreiche Vegetationsverss., bei denen der Kalk in verschiedenen Formen mit und ohne Beigabe von kohlenaurer Magnesia gegeben wurde, lieferten folgende Ergebnisse: 1. Bei Kleeertragsgemisch (50% Lolium perenne und 50% Medicago sativa) und Hafer wurde durch Gipsdüngung, wenn pro Gefäß mehr als 1 g CaO gegeben wurde, gegenüber ungedüngt erhebliche Ertragsverminderung hervorgerufen; bei höherer Gipsdüngung sank der Ertrag proportional. — 2. Kartoffeln waren unempfindlich gegen Gips, dessen Wirkung dabei der des kohlenaurer Kalkes völlig gleich kam. — 3. Gleichzeitige Beigabe von CaCO_3 , bezw. MgCO_3 , hob die schädliche Einw. des Gipses auf. Vermischen des Sandbodens mit Erde führte die durch Gips bewirkte Ertragsverminderung ebenfalls auf ein Minimum zurück; eine Bedenken gegen die meistens in relativ geringen Mengen stattfindende Anwendung des Gipses in der Praxis liegt daher nicht vor. — 4. Kohlenaurer Magnesia bewirkte bei Kleeertragsgemisch in geringen Mengen Steigerung, bei hohen Gaben Verminderung des Ertrages. Pferdebohnen und Wicken waren auch gegen reichliche Düngung unempfindlich. Kalkcarbonat konnte in seiner Wirkung durch MgCO_3 fast völlig ersetzt werden. Gleichzeitige Anwendung von CaCO_3 und MgCO_3 lieferte die höchsten Erträge. Auch bei überschüssiger Kalkdüngung steigerte die Magnesia den Ertrag noch erheblich. Demnach kann der dolomitische Mergel als reinem Kalkmergel mindestens gleichwertig angesehen werden. (Landw. Jahrb. 30. 619—31. Halle a. S. Agr. Chem. Vers.-Stat.) MACH.

J. König, A. Spieckermann und W. Bremer, *Beiträge zur Zersetzung der*

Futter- und Nahrungsmittel durch Kleinwesen. I. Die fettverzehrenden Kleinwesen. Die von den Vff. im großen Umfange angestellten Verss. haben den Zweck, einerseits zu ermitteln, in welcher Weise die einzelnen Kleinwesen unter verschiedenen Verhältnissen Zers. in den Futter- und Nahrungsmitteln hervorrufen, und andererseits festzustellen, ob die erzeugten Umsetzungsstoffe schädlich sind, u. wie sie sich nachweisen lassen. Als Material diente Baumwollsaatmehl. Vff. kommen zu folgenden Schlussfolgerungen: In den geprüften drei Sorten Baumwollsaatmehl waren nur allgemein verbreitete Kleinwesen, Mycelpilze sowie Bakterien aus der Gruppe der Heu- und Kartoffelbacillen vorhanden. Eine Vermehrung der Pilze trat erst bei einem Wassergehalt von über 14% ein. Bei einem Wassergehalt von 14–30% waltet das Wachstum von Mycelpilzen vor, erst von mehr als 30% Wassergehalt an gewinnen die Bakterien die Oberhand. Die Mycelpilzflora wechselt mit dem Steigen der Feuchtigkeit. Das Schimmeln wurde stets durch *Eurotium repens* eingeleitet, dem sehr bald *Eurotium rubrum* folgte. Bei ungefähr 20% Feuchtigkeit traten die als *Oidium*arten bezeichneten Schimmelpilze auf, bei 25% *Penicillium glaucum*.

Das Wachstum der Pilze ist stets mit einem Verlust an organischer Substanz, aber mit einer Zunahme an W., ohne Zweifel infolge der Atmung, verbunden. Dieser Verlust wird in den ersten Abschnitten der Schimmelung bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von rund 20% bei dem fettreichen Baumwollsaatmehl ausschliesslich durch das Fett gedeckt. Bei höherer Feuchtigkeit, besonders mit dem Auftreten von *Penicillium glaucum*, werden die Fette stark, aber auch die stickstofffreien Extraktstoffe, Raffinose etc. stark, die Pentosane in geringerem Grade verzehrt. Die Proteinstoffe werden durch die Mycelpilze nur in geringer Menge in wasserl. organische Stickstoffverb. übergeführt, aber nicht bis zu Ammoniak abgebaut. Ein kleinerer Teil der Stickstoffverb. wird anscheinend unter Entbindung elementaren Stickstoffs verbrannt. Die Bakterien decken ihren Bedarf an Kohlenstoff vorwiegend durch die stickstofffreien Extraktstoffe, Raffinose etc. und Pentosane u. nur in geringerem Grade durch das Fett. Dagegen führen sie eine tiefgehende Zers. der Proteinstoffe unter teilweisem Abbau bis zu Ammoniak herbei.

Die Verss. mit den Reinkulturen der aus dem Baumwollsaatmehl gezüchteten Mycelpilze, sowie anderer Arten auf sterilisiertem Baumwollsaatmehl, wie auf künstlichem, fetthaltigem Nährboden haben ergeben, dass die Mycelpilze Fette, sowie die höheren flüssigen wie festen Fettsäuren als Kohlenstoffquelle vorzüglich auszunutzen wissen. Mit der Fettverzehrung geht eine Spaltung des Fettes stets Hand in Hand. Doch erstreckt sie sich nie über die ganze Masse des vorhandenen Fettes und ist an Stärke bei den verwendeten Kleinwesen verschieden.

Aus den Kulturen von *Aspergillus flavus* und *Eurotium repens* auf sterilisierter Baumwollsaat konnten mit Glycerin Enzyme ausgezogen werden, welche aus Monobutyryn Buttersäure abspalteten. Auf Baumwollsaatöl selbst wirkten dieselben nach den bisherigen Verss. nicht. Dafs aber auch bei diesem eine vorherige Spaltung der höheren Glyceride stattgefunden haben mufs, geht ausser aus sonstigen Verss. über die Fettspaltung durch Enzyme auch daraus hervor, dass in vorstehenden Verss. im allgemeinen mit der Gröfse der Fettverzehrung auch die Menge der gebildeten freien Fettsäuren in Prozenten des noch rückständigen Fettes zunahm. Das Fett wird anscheinend zum grössten Teil direkt zu Kohlensäure und W. verbrannt. (Z. Unters. Nahr.-Genussm. 4. 721–44 u. 769–80. 15/8. u. 1/9. Münster i. W.) Wox.

Mineralogische und geologische Chemie.

G. Doelter, *Die Schmelzbarkeit der Mineralien und ihre Löslichkeit in Magmen.* Aus den vom Vf. zusammengestellten Resultaten sei folgendes hervorgehoben: Bei den Schmelzverss. wirken Hitze und lösende Kraft des Magmas, erstere allein bringt

Trübungen des Minerals, letztere randliche Korrosion u. Neubildung an den Rändern hervor. Im phonolithischen Magma lösen sich Orthoklas und Anorthit schwerer als Albit, also den FF. entsprechend, dagegen Labrador schwerer als Orthoklas, also den FF. nicht entsprechend. Augit schm. seinem geringen F. entsprechend zuerst, Biotit leichter als Muscovit; Orthoklas schm. trotz seines niedrigeren F. schwerer als Muscovit, Magnetit löst sich trotz höheren F. am leichtesten von allen angewandten Mineralien. Die Differenz der FF. von Leucit u. Orthoklas, Leucit u. Labrador, wird trotz beträchtlicher Größe durch die Löslichkeit aufgehoben. Bei Quarz wurde keine, bei Korund nur eine Spur von Lsg. beobachtet. Bei Orthoklas üben Magmatemperatur u. M. des Lösungsmittels einen deutlichen Einfluß aus. — Ähnlich sind die Verhältnisse beim Foyait. — In der schm. Vesuvlava lösen sich Pyroxen, Biotit, Muscovit, Magnetit leicht. Die Feldspate folgen der Schmelzbarkeit, ebenso Leucit, welcher aber relativ viel leichter gelöst wird als Olivin trotz geringer Differenz der FF. Am schwersten werden nächst Olivin wieder Quarz und Korund angegriffen. — Übereinstimmend sind die Resultate beim Leucitit. — Im Nephelin- wie Feldspatbasalt scheinen die Feldspate den FF. zu folgen. Biotit u. Augit sind ll., Olivin, Leucit, Korund lösen sich den hohen FF. entsprechend trotz ihrer chemischen Verschiedenheit nicht oder nur wenig. Bei Orthoklas sieht man den Einfluß der Temperatur der Schmelze. — Im Limburgit scheint bei den Feldspaten der eigene F. keine Rolle zu spielen, Augit, Biotit, Muscovit lösen sich leicht, Leucit, Korund, Olivin sind swl. oder unl. Im Obsidian und Granit werden Augit, Biotit leicht, Muscovit weit schwerer angegriffen, dagegen Enstatit, Hypersthen viel schwerer als diese und auch als Orthoklas, der nebst Anorthit seinem F. folgt.

Aus den Verss. geht hervor, daß Mineralien mit sehr hohem F. (Quarz, Korund, Olivin, Leucit) im allgemeinen schwerer l. sind als solche mit niedrigem F. (Feldspäte, Augit, Glimmer). Beim Leucit im phonolithischen und tephritischen Magma ist indessen die chemische Zus. maßgebender. Bei geringen Unterschieden der FF. kann zwar auch in vielen Fällen deren Reihenfolge eingehalten werden, doch wird hier leichter die chemische Zus. von größerem Einfluß. Schwer schmelzbare Augite (Hypersthen, Enstatit) werden auch schwerer vom Magma angegriffen als leichter schmelzbare monokline Thonerdeaugite. Im Phonolith-, Leucitit- u. Obsidianmagma wird der leichter schmelzbare Albit leichter gelöst als Anorthit. Biotit wird leichter als Muscovit, Orthoklas leichter als Leucit gelöst. In anderen Magmen (Limburgit) ist das umgekehrte Verhältnis möglich. Beim Korund kam Vf. wohl wegen anderer angewandter Temperatur zu von denen LAGORIO's abweichenden Resultaten.

Im allgemeinen hängt die Löslichkeit der Mineralien in Schmelzen ab: vom Druck, der chemischen Zus. des Magmas, der Magmatemperatur u. der Eigenschmelzbarkeit der Mineralien. Wie sich die FF. unter dem Einfluß des Druckes verschieben, ist bei weitem noch nicht genügend erforscht. Für den Einfluß der chemischen Zus. bieten die Na-haltigen Magmen, wie Phonolith, ein Beispiel, in denen die Feldspate den FF. entsprechend gelöst werden, während bei stark Ca- oder Mg-haltigen Verb. das Gegenteil auftreten kann. Die Dünflüssigkeit, also der physikalische Zustand, befördert die Lösungsfähigkeit. Bezüglich der Magmatemperatur dürfte keine Meinungs-differenz herrschen, da bei steigender Temperatur die Differenz der FF. des Magmas herabgedrückt wird. Während z. B. BRAUNS schließlic dem F. einer Verb. auf deren Löslichkeit im Magma jeden Einfluß abspricht, ist Vf. der Meinung, daß die schwerere Löslichkeit der Mineralien mit hohem F. in verschiedenen Magmen und der so häufige Parallelismus von Löslichkeit und Schmelzbarkeit die Bedeutung des F. zeigen. (TSCHERMAK's Mitt. 20. 307—30.) ETZOLD.

G. Wulff, *Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen.* (Z. Krystall. 34. 449—530. — C. 98. II, 899.) ETZOLD.

Z. Weyberg, *Studien über relative Wachstumsgeschwindigkeit der Krystallflächen*. Nach den von WULFF angegebenen Methoden und mit dessen App. ermittelte Vf. die Wachstumsgeschwindigkeiten der Flächen {111}, {100} und {110} des Eisenammoniumalauns, der auf Krystallen von Kaliumaluminiumalaun gezüchtet wurde, u. kam zu folgendem Resultat: „Krystalle des Eisenammoniumalauns wachsen in ihrer eigenen reinen, wss. Lsg. bei einer Übersättigung von ca. 2% und bei der Temperatur 8° C. doppelt so schnell senkrecht zu den Flächen des Rhombendodekaeders, als senkrecht zu den Flächen des Würfels.“ (Z. Krystall. 34. 531—38.) ETZOLD.

Ch. Palache, *Über einige Telluride von Colorado*. (Z. Krystall 34. 539—48. — C. 1901. I. 197.) ETZOLD.

F. Zambonini, *Mineralogische Mitteilungen*. Fortsetzung von C. 1901. I. 1243.) 1. *Natrolith* vom Langesundfjord. Vf. beobachtete folgende neue Flächen: {334}, {335}, {112}, {361}, {836}, {16.16.17}. — 2. *Pyrosmalith* aus der Bjelkegrube (Nordmarken). Die neue chemisch-krystallographische Unters. liefert zunächst die noch nicht beschriebene Pyramide {3034}. Die Analyse führt auf die Formel $RCl_2 \cdot 12RO \cdot 10SiO_2 + 8H_2O$, auf die auch die Analysen des mit dem Pyrosmalith isomorphen Friedelits passen.

SiO ₂	FeO	MnO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	H ₂ O	Cl	Summe	O äquiv. 2Cl	Summe
34,71	27,76	24,30	0,43	1,11	0,26	8,31	4,16	101,04	0,94	100,10

Das Eisen wurde nur als Ferrosalz nachgewiesen. — 3. *Apophyllit* von der Seiser Alpe. Eine zu {103} vicinale Fläche mit dem bisher unbekanntem Symbol (7.0.20) wurde an einem nach der Basis stark tafelförmigen Krystall gefunden. (Z. Krystall. 34. 549—62. Rom.) ETZOLD.

P. v. Susterschinsky *Über den Cölestin aus dem Cementsteinbergwerk Marienstein bei Tegernsee in Bayern*. Die Krystalle sitzen auf Spalten und in Drusenräumen eines grünlichgrauen unterkretaceischen Mergels, und zwar zunächst auf Kalkspat-skalenoedern. Sie sind meist farblos oder bläulich, mit (bis auf {100}) glänzenden Flächen und bilden Prismen, Pyramiden oder Domen ($a:b:c = 0,77918:1:1,2824$). D. 3,99. Zusammensetzung:

SO ₃	SrO	BaO	CaO	Summe
44,73	52,21	1,16	1,58	99,68.

(Z. Krystall. 34. 563—68.)

ETZOLD.

E. Cumenge, *Über ein neues Mineral, Diestit*. Das durch von DIEST entdeckte Mineral findet sich mit Kupfererzen und goldhaltigem Pyrit auf den Gruben Hamilton u. Little Gerald in der Sierra Blanca, Colorado. Die Analyse von KNIGHT ergab:

Ag	Bi	Te	Au	Pb	S	Unl.	Summe
40,25	16,31	34,60	4,30	2,25	0,54	0,54	98,79.

(Bull. Soc. franç. Minéral. 22. 31—32; Z. Krystall. 34. 620. Ref. GROTH.) ETZOLD.

A. J. Moses, *Mineralogische Notizen*. *Quecksilberjodid* von den Broken Hill Mines. Unreiner Limonit wies einen rötlichen Überzug auf, welcher aus kleinen Würfeln mit durch das Oktaeder abgestumpften Ecken bestand und die Rkk. für J und Hg liefert. Mit dem mexikanischen, spitze, rhombische Pyramiden bildenden Coccinit dürfte das Mineral kaum zu vereinigen sein. — *Pektolit* von Bergen Hill wies die beiden bis jetzt noch nicht beobachteten Domen (102) und (1.0.25) auf. — *Atacamit* von der Brilladoramine, Paposo (Chile) bildet an beiden Enden durch Krystallflächen begrenzte kurze Säulen und weist die beiden neuen Prismen (150) und (210) auf. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 12. 98—106. Columbia University.)

ETZOLD.

J. B. Hill und H. Kynaston, *Über Kentallenit und seine Beziehungen zu anderen Eruptivgesteinen in Argyllshire*. Das von TEALL als Olivinmonzonit beschriebene Gestein aus den Kentallensteinbrüchen erhält von den Vf. den besonderen Namen Kentallenit und wurde an vier verschiedenen Punkten gefunden. Es tritt stets als Intrusivkörper auf (Gänge, Linsen, ovale Massen), ist im frischen Zustande schwarz, grobkörnig, läßt makroskopisch leicht Biotit, Augit und Olivin erkennen, mikroskopisch außerdem noch Plagioklas, Orthoklas, Magnetit und Apatit. Die Feldspäte bilden mit kleinen Biotitmengen eine Art Grundmasse. POLLARD fand für das Vorkommen von Allt-an-Sithein folgende analytische Zahlen:

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	(Co, Ni)O	CaO
52,09	0,73	11,93	0,10	1,84	7,11	0,15	0,07	7,84
MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CO ₂	P ₂ O ₅	Cl	H ₂ O	Summe	D.
12,48	3,01	2,04	0,16	0,34	Sp.	0,35	100,24	2,94.

Chemisch steht hiernach der Kentallenit dem Shonkinit von Yogopeak so nahe u. bildet so unverkennbar den Übergang von Shonkiniten zu echten Olivinmonzoniten, daß seine Abtrennung wohl Anfechtungen erfahren wird. Davon abgesehen, ist der „Kentallenit“ ein basisches Glied der monzonitischen Tiefengesteinsfamilie, das als wesentlichste Gemengteile Augit und Olivin, in zweiter Linie erst Biotit, sowie Orthoklas und Plagioklas in etwas veränderlichem Verhältnis aufweist, sich durch hohen MgO-Gehalt von den Monzoniten, durch gänzlichen Mangel an Nephelin und hohen MgO-Gehalt von den typischen Shonkiniten unterscheidet und einen SiO₂-Gehalt von etwa 48—52% besitzt.

Bezüglich des Verhältnisses des Kentallenit zu den mit ihm auftretenden Graniten, Dioriten, Tonaliten und Ganggesteinen (Orthoklasporphyren, bis zu Camptoniten und anderen basischen Lamprophyren) ist zu bemerken, daß dasselbe zu den übrigen sauren Tiefengesteinen ein syngenetisches ist, daß Übergänge von den sauren zu den basischen Typen stattfinden, und daß alsdann die basischen stets randlich liegen. Auch in bezug auf die Ganggesteine kann ein Zweifel über die Abstammung aus einem ursprünglich gemeinsamen Magma nicht bestehen. Hinsichtlich des Alters erscheint der Kentallenit als das älteste Gestein, ihm folgen Lamprophyr und schließlich Granit, noch jünger sind wieder basische Gänge (Lamprophyre, u. zwar Camptonite). (*Quarterly Journal Geological Society* 56. 531—53; *N. Jahrb. f. Mineral.* 1901. II. 233—37. Ref. SALOMON.)

HAZARD.

J. H. L. Vogt, *Weitere Untersuchungen über die Ausscheidungen von Titan-eisenerzen in basischen Eruptivgesteinen*. (Fortsetzung von C. 1901. I. 1299.) Die auf Grund der Analysen entworfenen graphischen Darstellungen lehren, daß mit Abnahme des SiO₂-Gehaltes die Gehalte an Al₂O₃, Na₂O und K₂O sinken, die TiO₂-, Fe₂O₃- und FeO-Mengen steigen, daß der CaO-Gehalt zunächst keine derartige Regelmäßigkeit erkennen läßt, u. daß eine sehr weit fortgeschrittene Differentiation nicht durch einfache Additon, bzw. Subtraktion erklärt werden kann, weil der Differentiationsvorgang auf seinem Wege seine Richtung mehr oder minder ändert. Da die Differentiation aller Wahrscheinlichkeit nach eine Wanderung von „aufgelösten Bestandteilen“ in einem „Lösungsmittel“ ist, gilt es, die chemische Natur jener Bestandteile u. dieses Mittels herauszufinden. Ein Teil von TiO₂, Fe₂O₃, FeO, MgO hat offenbar den wandernden gelösten Bestandteilen angehört, während an den graphischen Darstellungen ersichtlich ist, daß ein Teil der SiO₂, hauptsächlich mit Al₂O₃ (namentlich im Anfang), CaO, Na₂O, K₂O, das Lösungsmittel gebildet hat, die übrige SiO₂ ist in die aufgelösten Bestandteile eingegangen. Das Vorkommen geradezu reiner Titaneisenoxyde berechtigt zu dem Schlufs, daß dieselben als solche konzentriert worden sind, wobei jedoch immer des chemischen Gleichgewichts wegen

noch ein wenig davon im Lösungsmittel geblieben ist. Aus dem letzteren Grunde ändert sich auch im ganzen Differentiationsvorgang fortwährend die chemische Beschaffenheit sowohl der gelösten Bestandteile wie des Lösungsmittels. Wie im allgemeinen, so sind auch bei den Erzausscheidungen die zuerst krystallisierenden Verbb. der magmatischen Konzentration unterworfen, es sind das hier: 1. Phosphorsäure (oder Apatitsubstanz), 2. Schwefel (oder Kiesssubstanz), 3. TiFe-Oxyde (nebst Spinell), 4. MgFe-Silikate. An verschiedenen Beispielen, wegen deren auf das Original verwiesen sei, wird gezeigt, daß die chemisch-physikalischen Faktoren, welche die magmatische Differentiation dieser Stoffe bewirken, nicht in jeder Beziehung mit einander identisch sind. Unter gewissen Umständen werden alle vier Bestandteile zusammen mit einander, und zwar annähernd in demselben Verhältnis konzentriert, unter anderen Umständen dagegen wird nur ein Bestandteil oder mehrere neben einander der Differentiationswanderung unterworfen. (Zeitschrift für praktische Geologie 1901. 289—96.)

ETZOLD.

A. Lacroix, *Der Granit der Pyrenäen und seine Kontakterscheinungen. II. Die Kontakthöfe der Haute-Ariège, der Aude des Pyrenées-Orientales und der Hautes-Pyrenées.* Ergänzung zu C. 1900. I. 313 und Beschreibung weiterer Kontakthöfe. Das gangförmige Magnetitlager im Hochthal von Boutadiol (südliche Kontaktzone des Massivs von Quérigut-Millas) dürfte nach Vf. nicht durch Metamorphose eisenreicher Sedimente entstanden sein, das Fe-reichwerden der sonst hellen Kontaktminerale (Melanit, Hedenbergit etc.) scheint vielmehr auf die Thätigkeit besonders eisenreicher Fumarolen hinzudeuten. Unter den Aplitgängen fallen neben diopsidführenden solche auf, die Wollastonit allgemein u. gleichmäÙig verbreitet enthalten, dieselben entspringen am Granitkontakt, fehlen dem Granit selbst und sind also offenbar nicht pyrogen, sondern Zeugen einer Stoffzufuhr im Kontakt. In den Kalken an der Südgrenze des Granits fallen Pseudomorphosen von Antigorit nach stark geprefstem Diopsid und häufiger Talk (auch als Einschlufs im Granit, dessen Feldspat dann fast stets in Pseudophit umgewandelt ist) auf. In quarzreichen, den Kalken eingeschalteten Lagen ist fast stets Wollastonit gebildet. Der Granit von Quérigut ist, abgesehen von seinen endo- und dynamometamorphen Facies, nach Zus. und Struktur sehr gleichförmig. Eine neue endomorphe Facies ist der olivinreiche Hornblendenorit und Olivindiorit. Im Kontakt mit den Kalken ist das Gestein vielfach durchaus nicht homogen, sondern reich an Einschlüssen, die Vf. als polygene den früher unterschiedenen homoeogenen u. enallogenen gegenüberstellt. Sie nehmen die Stelle von enallogenen Einschlüssen ein, welche entweder (endopolygene) vom Magma völlig eingeschmolzen sind oder (exopolygene) eine vollständige Metamorphose durch die agents minéralisateurs erfahren haben. Die ersteren erscheinen der Anordnung nach vielfach schliereaförmig, nach Zus. und Struktur erinnern sie an Amphibolite (Analyse 4), während der umschliessende Granit (Analyse 2) ebenfalls Hornblende in unregelmäßiger Verteilung enthält. Vf. glaubt, daß erstere den thonigkalkigen, letztere den schieferigen Lagen der eingeschmolzenen Sedimente entsprechen, eine Magmaspaltung scheint ausgeschlossen, da sie an den Kalkkontakt gebunden erscheinen und die Intensität der Endomorphose der der Exomorphose parallel geht. Endogene Kalkeinschlüsse findet man niemals im Granit, wohl aber im Diorit, auch in den endopolygenen Einschlüssen, Schiefereinschlüsse (fast stets hornblendefrei!) sind dagegen im Granit häufig. Durch die intensivste Metamorphose, nämlich die in Feldspathornfelse, wird hier eine Annäherung an die Zus. der Granite durch Aufnahme der „leichter transportablen“ Bestandteile desselben bewirkt, die Einschmelzung solcher beeinflusst daher die Zus. der Granite nicht erheblich, Kontaktminerale werden vielfach gar nicht gebildet, etwa entstehende entsprechen dem geringeren SiO_2 - und gröÙeren Al_2O_3 -Gehalt der Schiefer (Sillimanit, Andalusit, Korund). An-

ders ist es mit der Metamorphose der Kalke, dieselben scheinen von den Emanationen des Granitmagma andere Stoffe zurückzuhalten und sind selbst von so abweichender Zus., daß sie auch durch starke Stoffzufuhr nicht dem Granitmagma ähnlich werden können. Man kann hier von vornherein über die Zus. der Kontaktprodd. nichts sagen. Übrigens hat ein Eruptivgestein auch durchaus nicht die Zus. seines Magmas, sonst könnte der Lherzolith nicht Kalke unter B. von Albit, Orthoklas, Dipyr, Turmalin etc. metamorphosieren, dem fertigen Gestein fehlen die flüchtigen und die „leicht transportabeln“ Bestandteile des Magmas. Die Zus. der im Kontakt entstandenen Gesteine (Diorit, Gabbro etc.) wird erklärlich, wenn man sie als Mischungen des Magmas mit dem bereits metamorphosierten Kalk betrachtet. Nach den unten angegebenen Analysen haben die meisten Kontaktgesteine gegenüber den gewöhnlichen Eruptivgesteinen Al_2O_3 im Überschufs, gegenüber dem Granit ist Ca, Fe u. Mg überall gestiegen, reichliches Mg mag von eingeschmolzenem Talk herrühren. Analysen: 1. Granit, porphyrisch, fern vom Kontakt. Quérigut. 2. Hornblendegranit mit Streifen endopolygener dioritischer Einschlüsse, Thal von Barbouillère. 3. Mittel von 2 und 4 (mittlere Zus. des Granits mit Einschlüssen). 4. Endopolygener Einschluss aus 2. 5. Quarzführender Glimmerdiorit. Thal von Valbonne. 6. und 7. Glimmerdiorit, Thal von Valbonne. 8. Glimmerhornblendit. Thal von Valbonne. 9. Bronzithornblendeperidotit. Rand des Weihers bei Estagnet.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Glühverl.	Summe
1.	72,10	15,80	2,71		1,99	1,27	3,12	3,10	0,50	100,59
2.	60,50	20,40	1,49	2,93	6,20	2,91	1,32	3,48	0,50	99,77
3.	56,15	21,55	1,62	4,19	6,66	3,96	1,69	3,03	0,68	99,53
4.	51,80	22,70	1,74	5,45	7,12	5,01	2,07	2,58	0,87	99,34
5.	49,70	22,10	3,17	5,95	9,31	4,97	1,75	2,32	0,75	100,02
6.	48,80	20,50	4,20	6,35	8,15	8,65	1,40	1,52	1,00	100,57
7.	48,10	20,10	3,71	6,45	9,45	7,61	2,50	2,10	1,20	101,27
8.	46,40	10,80	5,90	5,60	3,72	22,20	1,21	0,30	3,85	100,18
9.	43,70	11,20	3,90	6,15	7,07	25,60	0,31	0,52	2,80	101,25.

In Gängen am Kontakt am See Caillaouas und am Glaciers des Gourgs Blancs, nämlich in zweiglimmerigen Mikroklinapliten u. Pegmatiten wurden zuweilen große rote Andalusite angetroffen, außer zu den gewöhnlichen Glimmer-, Andalusit-, Sillimanit- und Staurolithschiefern sind die dortigen wahrscheinlich untersilurischen oder vorcambrischen Sedimente auch zu komplizierten Gemengen mit Kordierit, Korund, Spinell, Turmalin und auch Gedrit (gleichfalls in Feldspathornfels) metamorphosiert worden. (Bull. d. serv. de la Carte géol. de la France etc. 71. 67 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. II. 228—33. Ref. MÜGGE.)

HAZARD.

V. Hackman, *Neue Mitteilungen über das Ijolithmassiv in Kuusamo*. Das Massiv wird von älteren krystallinischen Gesteinen (Gneifs, Granit, Syenit) umgeben. Der Ijolith ist ein hypidiomorphkörniges Gemenge von Nephelin, Pyroxen (Ägirinaugit mit Na₂O-reichem Rand), Titanit, Apatit, Jiwaarit (Zus. unter 9. nach DITTRICH), lokal Wollastonit. Die Struktur ist mittelkörnig-granitisch, die Altersfolge: Erze etc., Pyroxen, Nephelin, Jiwaarit; Nephelin überwiegt, nächst dem Pyroxen. Zus.: 1. (mittelkörnig), 2. (feinkörnig), 3. (besonders nephelinreich), 4. (mittelkörnig [nach RAMSAY und BERGHELL]). Aus 1., 2. und 4. berechnet Vf. ein Gemenge von 51,62 Nephelin, 39,17 Ägirinaugit, 4,32 Apatit, 2,09 Titanit, 0,72 Jiwaarit. Danach Ähnlichkeit mit dem Nephelinit vom Katzenbuckel. — Eine randlich gelegene Schliere von *Feldspatijolith* oder *Natronsussexit* enthält zwei Nephelinationen, reinen Ägirin, Natronmikroclin, meist in Verwachsung mit Albitorthoklasmikroperthit, zum Teil reinen Albit, im übrigen dieselben Gemengteile wie vorher, Titanit (ältester Ge-

mengteil) besonders reichlich. Analyse 5. entspricht 63,00 Nephelin, 16,95 Ägirin, 12,65 Albit, 2,01 Orthoklas, 4,31 Wollastonit, 1,63 Titanit. — Eine andere Schliere besteht aus einem essexitischen Gestein. Gemenge zusammengehäufter, stark korrodierter Individuen von Augit, überwiegendem Barkevikit und grüner Hornblende, Plagioklas, wenig Orthoklas. Der Barkevikit ist fast stets von grüner Hornblende, der Augit von beiden umwachsen, Nephelin fehlt, statt Titanit ist reichlich (sekundäres?) Titaneisen vorhanden. Analyse 6. entspricht einem Gemenge von 20,86 Barkevikit, 20,07 grüner Hornblende, 20,49 Augit, 9,83 Chlorit, 5,23 Ilmenit, 10,43 Anorthit, 6,59 Albit, 2,61 Orthoklas, 0,62 Apatit. — Am Ahenvaara sind Übergänge vom Ijolith in das ältere Gestein zu beobachten. Letzteres ist ein etwas geschieferter Granit, in dem sich anfangs in den Quarzspalten, dann, diese ringförmig umgebend, mikroskopischer Ägirinaugit einstellt, dann verschwinden Quarz u. Biotit allmählich, der Granit geht in *Pyroxensyenit* über. Derselbe besteht hauptsächlich aus grünem Feldspat (Mikroklin mikroperthitisch mit Albit verwachsen, Albiteilchen einer jüngeren Generation), wenig Ägirin u. Ägirinaugit, Titanit, Apatit, zuweilen Wollastonit. Aus Analyse 7. werden berechnet: 54,75 Albit, 34,69 Orthoklas, 6,76 Pyroxen, 1,72 Titanit, 0,38 Apatit (Ähnlichkeit mit Nordmarkiten und Pyroxensölvbergiten). In den Ijolith geht dieser Pyroxensyenit durch die mit Pyroxen angereicherte Randzone des letzteren über. Ein solches an Pyroxen u. Apatit besonders reiches, aber nephelinfreies Übergangsglied ergab die Zus. 8., ähnlich der eines Ijolithporphyrs von Ås. — Gegen das ältere Gestein hin folgt auf die pyroxenreiche Randzone des Ijoliths ein dichter, schwarzgrauer Diabashornfels (Hauptgemengteile: grüne Hornblende und Plagioklas, viel rötlichbrauner Biotit, Eisenerz, wenig Quarz), nach Vf. ein im Granit aufsetzender, durch den Ijolith veränderter Diabasgang.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO
1.	43,70	0,89	19,77	3,35	3,47	Sp.	10,30
2.	42,07	1,00	18,68	1,68	4,39	0,37	10,83
3.	43,02	0,63	24,63	3,59	2,17	Sp.	5,47
4.	42,79	1,10	19,89	4,39	2,33	0,41	11,76
5.	47,43	0,10	23,60	4,59	1,20	—	4,42
6.	45,66	2,75	11,64	3,57	10,61	—	9,11
7.	63,76	0,70	17,37	0,10	1,11	0,37	1,72
8.	49,57	0,65	9,61	5,59	4,59	0,57	13,91
9.	27,35	16,44	1,50	20,09	2,90	Sp.	30,99

	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O	CO ₂	Summe
1.	3,94	9,78	2,87	1,34	0,89	—	100,30
2.	3,53	11,00	1,87	2,44	1,20	0,60	99,66
3.	1,96	14,81	2,99	0,70	—	—	99,97
4.	1,87	9,31	1,67	1,70	0,99	—	98,81
5.	0,67	15,08	2,00	—	—	—	99,09
6.	11,08	2,60	0,44	0,26	—	—	97,72 ¹⁾
7.	0,93	6,69	5,97	0,16	0,40	—	99,28
8.	1,28	4,90	3,23	5,98	0,38	—	100,26
9.	0,82	—	—	—	—	—	100,09 ²⁾

¹⁾ H₂SO₄ vorhanden. — ²⁾ Die Analyse fehlt im N. Jahrb. f. Mineral.

(Bull. comm. géol. de Finlande 11. 45 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. II. 237—39. Ref. MÜGGE.)

HAZARD.

F. E. Wright, *Die foyaitisch-theralithischen Eruptivgesteine der Insel Cabo Frio, Rio de Janeiro, Brasilien.* (Schluß.) Zusammen mit dem Pulaskit und Eläolith-

syenit, den sauren Gliedern der Tiefengesteinsreihe, erscheint das basische Hauptglied, der Essexit, in einem grobkörnigen Typus mit D. 3,017 u. einem feinkörnigen Typus mit D. 2,915, ferner der Bostonit, bez. deren auf ROSENBUSCH verwiesen sei. Von dem gleichfalls durch ROSENBUSCH zuerst untersuchten *Nephelinaplit* von Capo Frio giebt Vf. die Analyse 1. Für den Tinguait ist die Unters. seiner Verwitterungskruste neu; dieselbe ist ein an die Bodenzcolithe erinnerndes Kaliumaluminiumsilikat, dessen Formel genau die des Orthoklases + 2aq. darstellt. Der Monchiquit wurde chemisch nicht wieder untersucht, wohl aber giebt Vf. vom *Limburgit* bei Kil. 37 des Santa Cruzweiges der Eisenbahn D. Petro II. die Analyse 2.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
1.	54,92	0,43	20,81	—	1,28	1,36	—	0,37	0,95	8,95	7,26
2.	38,34	1,64	9,67	0,13	4,28	6,37	0,14	17,41	10,27	2,87	2,13
	H ₂ O	P ₂ O ₅	CO ₂	Cl	SO ₃	Summe = O	Summe	D.			
1.	1,34	Sp.	0,12	1,28	0,58	99,65	0,29	99,36	2,581		
2.	3,61	0,24	1,58	—	0,54	99,22	—	—	2,989.		

(TSCHERMAK's Mitt. 20. 273—306.)

ETZOLD.

R. Beck, Über einige Eruptivgneise des sächsischen Erzgebirges. Die bisher noch nicht beschriebenen Gneisgesteine auf Sektion Fürstenwalde der geologischen Spezialkarte von Sachsen, deren Fortsetzungen nach Nord und West von ihm und DALMER früher in den Erläuterungen zu Sektion Berggiefshübel und Altenberg geschildert wurden, trennt Vf. in granitisch-körnige oder Granitgneise, mittel- bis grobkörnig-schuppige, mit den Freiburger nicht ohne weiteres gleichzustellende Biotitgneise, Muscovitgneise u. Amphibolite und kommt zu folgenden Resultaten: 1. Die „Granitgneise“ sind stark dynamometamorph beeinflusste Granite mit echten Einschlüssen eines älteren Sedimentgesteins. — 2. Die benachbarten Biotitgneise sind durch Übergänge mit den Granitgneisen verbunden, sind stärker dynamometamorphe Gebilde mit ausgesprochener Kataklaststruktur, somit wahrscheinlich auch Eruptivgneise im Sinne SAUER's. — 3. Die „Muscovitgneislager“ sind der Flaserung und Bankung der Biotitgneise parallel eingeschaltete Aplite, die zum Teil dynamometamorph stark entstellt sind. — 4. Die Amphibolite scheinen eingeschlossene Schollen innerhalb der Eruptivgneise darzustellen, weniger wahrscheinlich basische Ausscheidungen. (TSCHERMAK's Mitt. 20. 331—48. Freiberg.)

ETZOLD.

C. Zengelis, Über einen Retinit in Thessalien. Der Retinit ist gelbrot, fast undurchsichtig, hart, fest, D. 1,0023, leicht entzündlich, sehr gut mit Geruch von brennendem Elektron brennend, wird bei 290° weich und schmilzt dann unter Zers. Kochender A. löst 1, Ä. 4,13, CS₂ 10,84, Bzn. 17,4% auf. Aus diesen Lsgg. bleibt ein harziges, klebriges Prod. zurück. Aus Bzn. scheidet sich beim Erkalten eine bräunlichschwarze, schmutzige, feste Substanz aus. Terpentinöl bildet aus dem Retinit einen wohlschmeckenden, klebrigen Firnifs. Zus.:

Feuchtigkeit	Asche	C	H	S	O	Wärmeeffekt
0,214	1,47	78,47	9,23	0,39	10,616	9056 Cal.

Diese Zus. stimmt (ohne Feuchtigkeit und Asche) gut auf die Formel C₁₀H₁₄O, welche viele äth. Öle und auch Harze (Kolophonium sehr angenähert!) besitzen. (TSCHERMAK's Mitt. 20. 356. Athen.)

ETZOLD.

A. Rothpletz, Über die Jodquellen bei Tölx. Nach Vf.'s Angaben wurde durch einen Brunnenstolln eine neue Quelle angetroffen. Die bei diesen Arbeiten ermöglichte geologische Unters. führte zu folgenden Resultaten: Die Tölzer Jodquellen verdanken ihre Entstehung der Ansammlung von Untergrundwasser in steil nach

Süden einfallenden Schichtgesteinen der Tertiär- und Kreideperiode. Dies W. löst die ursprünglich in diesen Schichten zum Absatz gekommenen Meeressalze auf und bringt sie zu Tage, indem es auf einer Verwerfungsspalte durch hydrostatischen Druck aus einer Tiefe von wohl mehr als 200 m emporgetrieben wird. Während des Auftriebs findet in höheren Lagen eine Mischung mit absteigendem, gewöhnlichem Quellwasser u. damit eine entsprechende Abkühlung statt. Die Herkunft der freien CO_2 ist unbekannt, vielleicht aber eine selbständige aus größerer Erdtiefe. — HOBEIN fand, daß die neue Quelle enthält auf 1000 Teile:

NaJ	NaCl	NaHCO ₃	SiO ₂	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
0,0012	0,2810	0,4083	0,0089	0,0184	0,0043
CaH ₂ (CO ₃) ₂	MgH ₂ (CO ₃) ₂	FeH ₂ (CO ₃) ₂	H ₂ S	CO ₂	
0,0967	0,0303	0,0002	0,0014	0,0203.	

Wasserwärme im März 1901 8,37° C. (Stzgsb. Bayr. Akad. d. Wiss. 1901. 127—65.) ETZOLD.

St. Meunier, *Chemische und mineralogische Untersuchung des Meteoriten von Lançon*. Der am 20. Juni 1897 bei Lançon, Bouches-du-Rhône, gefallene Meteorstein ist im Inneren hell aschgrau mit schwarzen Adern und arm an Chondren. Das Nickeleisen zeigt Umrisse, welche an Krystalldurchschnitte erinnern, feine Körner von Schwefeleisen imprägnieren die ganze M. Mineralogische Zus.: Nickeleisen (mit 8,21% Ni) 8,80%, Schwefeleisen 6,35%, Chromeisen 0,54%, Enstatit mit etwas Plagioklas 52,21%, Olivin (a. d. Diff.) 32,10%. Vf. bezeichnet den Stein als Aumalit, da nur solche Adern vorkommen, welche er als „kosmische Linien“ bezeichnet, und welche sich dadurch auszeichnen, daß sie fein sind, geradlinig verlaufen und scharf begrenzt erscheinen. Breite und nicht scharf begrenzte Adern (wie sie z. B. in Chantonay vorkommen) könne man als Marmorierung bezeichnen, sie seien genetisch verschieden von den kosmischen Linien. (C. r. d. l'Acad. des sciences 131. 969—72; Geol. Centralblatt 1. 451. Ref. COHEN.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

J. T. Norton, *Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Salzlösungen bei hoher Temperatur und Druck*. Die mit Hilfe eines Digestors durchgeführten Experimente beweisen, daß Aluminium, Chrom, Zirkon u. Titan bei hoher Temperatur u. Druck durch Natriumthiosulfat vollständig als Hydroxyde gefällt werden. Unter den gleichen Bedingungen wird Beryllium nur unvollständig niedergeschlagen. Bloßes Kochen während nicht ungebührlich langer Zeit genügt bei Aluminium und Chrom nicht, wohl aber bei Zirkon u. Titan. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 12. 115—22; Kent. Chemical Laboratory of Yale University.) ETZOLD.

Auguste Nicolle, *Über die angebliche Fabrikation von käuflichem Wasserstoff-superoxyd mit Oxalsäure*. (Vergl. ARTH S. 445.) Zum Nachweis von Oxalsäure in H₂O empfiehlt Vf. folgendermaßen zu verfahren: Man verdampft 500 ccm H₂O₂ auf dem Wasserbade bei Ggw. reiner überschüssiger NaOH, löst den gut getrockneten Rückstand in verd. HNO₃ und etwa 50 ccm W., fügt Ca(NO₃)₂ oder CaCl₂, sowie stark überschüssiges NH₃ hinzu, erhitzt den gebildeten Nd. in der Lsg., wäscht ihn durch Dekantieren, bis das Waschwasser kein l. Salz mehr enthält, giebt zu dem vom W. möglichst befreiten Nd. noch 30 ccm reiner H₂SO₄ (25—40° Bé.) hinzu, erhitzt auf 50° und filtriert. Das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat dampft man im Vakuum im Wasserbade ein, bis das Volum nicht mehr als etwa 30 ccm beträgt, worauf sich beim Abkühlen die etwa vorhandene Oxalsäure abscheiden wird,

die man nach FRESSENIUS identifiziert. Nach diesem Verf., das Täuschungen ausschließt, hat Vf. im H_2O_2 , Oxalsäure nicht finden können. (Mon. scient. [4] 15. II. 576. September.)
ROTH.

Fernand Ranwez, Nachweis von Kokosfett in Butter. Seit einiger Zeit ist Kokosfett in Belgien ein beliebtes Fälschungsmittel für Butter. REYCHLER hat (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 143; C. 1901. I. 479) zu dessen Nachweis vorgeschlagen, das nach REICHERT-MEISSEL erhaltene Destillat von 110 ccm einmal wie bisher nach Filtration, einmal aber nach Zusatz von 50 ccm A. direkt zu titrieren. Der Unterschied beider Titrationen giebt die flüchtigen wasserl. Fettsäuren, welche im Kokosfett erhöht sind. Während die flüchtigen wasserl. Fettsäuren bei Butter durchschnittlich 90% der Titration der gesamten flüchtigen Fettsäuren ausmachen, betragen sie beim Kokosfett etwa 32%, bei Oleomargarine und Talg ca. 55%. WAUTERS (vergl. C. 1901. I. 1346) verseift 5 g Butter, löst die Seife in 150 ccm sd. W., giebt 50 ccm 5%ige Schwefelsäure zu u. destilliert 100 ccm in 30–35 Minuten ab, giebt darauf in den Destillationskolben 100 ccm W. und destilliert nochmals 100 ccm ab. Von den durchgeschüttelten Destillaten werden 50 ccm abfiltriert und direkt titriert. Darauf wäscht man die Filter mit 50 ccm neutralem A. in die übriggebliebenen 50 ccm Destillat aus und titriert abermals. Es verbrauchten:

	Flüchtige Säuren. Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ n.					
	Löslich			Unlöslich		
	1. Dest.	2. Dest.	Sa.	1. Dest.	2. Dest.	Sa.
Kokosfett	7,1	4,3	11,4	7,85	7,55	15,4
Kuhbutter	22,4	5,4	27,8	0,6	0,3	0,9
„	21,2	5,0	26,2	0,6	0,3	0,9
„	23,8	5,2	29,0	0,4	0,4	0,8
Margarine	0,2	0,2	0,4	0,5	0,05	0,55
Gemisch von 75% Butter mit 25% Kokosfett	18,4	5,8	24,2	2,8	2,2	5,0

Vf. hat jedoch für Butter höhere Zahlen gefunden. Bei 31,7 ccm $\frac{1}{10}$ n. Verbrauch für die gesamten wasserl. flüchtigen SS. fand er 4,5 für die wasserunl., an einer anderen Probe entsprechend 26,4 und 6,3. Große Vorsicht ist daher geboten, wenn man aus der Erhöhung des wasserunl. Anteils der flüchtigen Fettsäure einer Butterprobe Schlüsse auf einen Zusatz von Kokosbutter ziehen will.

VANDAM benutzt (Ann. de Pharm. 1901. 201) die in 60%igem A. l. Fettsäuren. Aus je 5 g Fett bei fünf Butterproben sättigten sie 10,9–11,8–10,3–10,9 u. 11,1 ccm $\frac{1}{10}$ n., während sie aus Margarine ebenso 3,6, aus Kokosfett aber 44,2 ccm verbrauchten. Noch größer werden die Unterschiede, wenn man den in W. unl. Teil der in 60%igem A. l. Fettsäure bestimmt. Dieselben Proben hatten bei Butter 4,6–5,2–5,0–4,7, bei Margarine 3,1, bei Kokosfett aber 42,0 ccm $\frac{1}{10}$ n. Laugeverbrauch.

MERCIER schüttelt in einem Reagensglas 1 ccm des filtrierten Butterfettes mit 30 ccm 90%igem A. bei 50–55°, setzt dann bei gleicher Temperatur noch 15 bis 20 Minuten in ein Wasserbad ein, dekantiert die alkoh. Fl., läßt sie auf 30–40° abkühlen, filtriert und läßt das Filtrat offen in einem Reagensglas stehen. Die Glyceride der Margarine krystallisieren in 2–3 Stdn. aus, die der Butter etwas langsamer, während diejenigen des Kokosfettes sich ganz allmählich abscheiden, und zwar in Form von Nadeln und Krystallbüscheln. Die Glyceride von Butter und

Margarine haben keine deutlichen Krystallformen. Vf. hat jedoch mit dieser Methode Zusätze von 20% Kokosfett zu Butter u. Margarine nicht herausfinden können. Von den bisher veröffentlichten Methoden hält Vf. die von VANDAM für die aussichtsvollste. (Annales de Pharmacie de Louvain durch Rev. intern. falsific. 14. 89 bis 94. Juli-August.) Woy.

Charles Annatò, *Zum Nachweis der Margarine in Butter*. Um die Frage, ob durch eine Fütterung der Kühe mit Sesamkuchen eine sesamöhlhaltige Milch erzeugt wird oder nicht, zur Entscheidung zu bringen, hat Vf. drei Kühe je 3 Tage (neben dem gewöhnlichen Futter) mit je 2, 3, 4 und 5 Pfund Sesamkuchen füttern lassen und die Milch der drei Tiere untersucht. Bereits in der dritten Fütterungsperiode liefs sich Sesamöl in der Milch durch die Furfurolrk. nachweisen. Es lassen sich daher aus diesen Fütterungsverss. folgende Schlüsse ziehen: 1. Das Vorhandensein von Sesamöl in der Butter kann von der Fütterung der Kühe mit Sesamkuchen herrühren. In diesem Falle liegt eine Fälschung nicht vor. — 2. Wenn Sesamkuchen nicht gefüttert sind, so liefert der Nachweis von Sesamöl in Butter den Beweis, daß eine Fälschung mit Margarine oder einer Mischung von Sesamöl mit Talg od. dergl. vorliegt. Ein alleiniger Zusatz von Sesamöl ist durch die Konsistenz der Butter ausgeschlossen. Da eine im Inlande hergestellte Mischung von Butter mit Margarine durch den vorgeschriebenen Gehalt der letzteren an Sesamöl leicht festzustellen ist, so sind gesetzgeberische Mafsnahmen gegenüber der vom Auslande eingeführten Butter zum Schutze der deutschen Landwirtschaft dringend notwendig. (Pharm. Ztg. 46. 693. 31/8. Naumburg a. S.) DÜSTERBEHN.

Alfons Bujard, *Zur Bestimmung des Glykogens*. Das Verf. von LEBBIN (Z. öffentl. Ch. 6. 325; C. 1900. II. 880) beruht in der Hauptsache darauf, daß Glykogen durch alkal. A. gefällt wird, die Eiweifsstoffe dabei gel. bleiben. Das MAYRHOFER'sche Stärkebestimmungsverf. beruht auf demselben Prinzip. Vf. hat es bereits Forsch.-Ber. über Lebensm. u. ihre Ber. z. Hyg. etc. 4. 47; C. 97. I. 671 empfohlen. Der LEBBIN'schen Abänderung ist das angegebene Verf., weil es noch einfacher ist, vorzuziehen. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. 4. 781. 1/9. [Juli.] Städtisches chem. Lab. Stuttgart.) Woy.

Technische Chemie.

E. Zschimmer, *Beobachtungen über die Zersetzung verschieden zusammengesetzter Gläser unter Einwirkung von Luft und Staub*. Vf. hat ca. 200 plangeschliffene Glasstücke verschiedener Glasarten aus der optischen Werkstätte von ZEISS-Jena, welche bis zu 7 Jahren in einem lose verschlossenen Blechkasten an trockenem Orte aufbewahrt worden waren, mkr. auf Zersetzungserscheinungen untersucht und teilt seine Beobachtungen unter Beigabe von sechs Photographien mit. (Chem.-Ztg. 25. 730—32. 28/3.) Woy.

A. Herzfeld, *Die ätherlöslichen Säuren der Melasseschlempe*. Um die Zus. der Nichtzuckerstoffe in der Melasse aufzuklären, untersuchte Vf. die Schlempe von Strontianenzuckerungsanstalten, die als eine konzentrierte, von Zucker befreite Lsg. der Nichtzuckerstoffe angesehen werden kann, und zwar zunächst in bezug auf die in Ä. I. Bestandteile. Vf. referiert die einschlägige Litteratur und berichtet über seine umfangreichen Unterss., die mit dem im Kleinen und im Grofsen gewonnenen, sauren Ätherextrakt angestellt wurden. Die äufseren Eigenschaften und das Verhalten der Extrakte u. die bei den verschiedenen Verf. (Fraktionierung, Veresterung, Krystallisation) zur Trennung der einzelnen SS. erhaltenen Resultate werden ausführlich beschrieben. Die zu den quantitativen Trennungen dienende Schlempe (aus

Dessau) besafs im allgemeinen dieselbe Zus. wie eine zweite Schlempe (aus Mochbern). Es gelang Vf. festzustellen, dafs die in Ä. I. Verbb. der Dessauer Schlempe, die 20,6% der Trockensubstanz ausmachen, zu 4,92% aus Ameisensäure, zu 20,88% aus Essigsäure, zu 20,9% aus Milchsäure u. zu ca. 3% aus Propion-, Valerian- u. Buttersäure bestehen. In dem Rest der in Ä. I. Verbb. wurde Bernsteinsäure ziemlich sicher nachgewiesen, die Ermittlung der quantitativen Zus. dieses Restes ist bisher nicht gelungen. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1901. 720—45. Aug. Vereinslab.) MACH.

H. Will, *Die Farbe des Bieres und die Hefe. (In Anlehnung an einen Fall aus der Praxis.)* (Fortsetzung von S. 714.) Die Verss. erstreckten sich nun auf das Entfärbungsvermögen durch wilde Hefen, Mycoderma und Torula, wobei es sich zeigte, dafs die vorliegenden wilden Hefen die Würze stärker entfärbten, als die zum Vergleich benutzten Kulturhefen, und dafs bei den ersteren nach der Hauptgärung eine teilweise nicht unbedeutende Nachwirkung auf die Farbe der Würze sich geltend machen kann. — Als Hauptresultat der Unters. mit Reinkulturen von wilder Hefe aus Gölager hatte sich ergeben, dafs dieselben die Würze innerhalb 14 Tagen etwa in demselben Grade entfärbten, wie die wilde Hefe aus einer Betriebshefe, dafs sich also mäfsig stark entfärbende Hefenarten unter denselben befanden.

Das Entfärbungsvermögen der wilden Hefen ist für die gleiche Würze unter den gleichen Bedingungen ein sehr verschiedenes. Die stark entfärbenden Hefen sind zwar den übrigen immer etwas voraus, aber jedenfalls spielt hier die Qualität und Quantität der färbenden Prinzipien eine bedeutsame Rolle. Eine stark entfärbende wilde Hefe mufs nicht Mifsstände in Beziehung auf die Farbe des Bieres hervorrufen, solange nicht alle begünstigenden Umstände zusammentreffen.

Der Einflufs der Torulaarten auf die Farbe des Bieres ist ein auferordentlich verschiedener. Diese, sowie die Mycodermaarten, werden aber im allgemeinen bei der Haupt- und Nachgärung meist sehr zurückgedrängt und kommen daher nicht in dem Mafse zur Geltung, wie die wilden Hefen. In dem hohen Entfärbungsvermögen mancher wilder Hefen während der Nachgärung liegt wohl ein Beweis für den direkten Einflufs der Hefen auf die Farbstoffe der Würze, da eine Ausscheidung gefärbter Eiweifsstoffe, wenn man von dem Absitzen der Glutinkörperchen u. gewisser feinflockiger Eiweifskörper abzieht, bei der Nachgärung nicht mehr stattfindet. (Fortsetzung folgt.) (Z. ges. Brauw. 24. 537—42. Wissensch. Stat. f. Brauerei München.)

PROSKAUER.

M. Metzger, *Verbessertes Verfahren zur Trennung der Öle von ihren flüchtigen Lösungsmitteln.* (Aus Les Corps gras industriels.) (Schluss von S. 665.) Ein anderes Verf. besteht darin, dafs man die Öllsg. erst für sich erhitzt und dieselbe dann in einen anderen Kessel überführt, wo sie Wasserdämpfen und Luftströmen bei möglichst grofser Oberfläche ausgesetzt wird. Durch direkte Berührung mit h. W. und Durchblasen von Luft werden dann die letzten Spuren des Lösungsmittels beseitigt und das Öl zugleich gewaschen. — Die Arbeit enthält die genaue Beschreibung des bei diesem Verf. benutzten App. und seiner Arbeitsweise. und kann der Prozess für animalische und pflanzliche Öle Anwendung finden. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 8. 182—84. September.)

ROTH.

A. Rossel u. A. Landriset, *Analyse des rohen Acetylgases und seine Reinigung zu Beleuchtungszwecken.* Die Arbeit enthält nichts wesentlich Neues gegenüber den früheren Veröffentlichungen der Vf. (Z. f. angew. Ch. 1901. 77; C. 1901. I. 597). Dieselben verlangen, dafs das für öffentliche Beleuchtung verwendete Acetylen nur durch Einfallen des Carbids in W. erzeugt, in dem Entwickler selbst in der von ihnen beschriebenen Weise gereinigt und so vom NH_3 , H_2S , Thioverbb. und Phosphorwasserstoff befreit wird. Zum Schluss teilen Vf. die Bilanz einer Acetylen-

zentrale in Worb bei Bern mit. (Mon. scient. [4] 15. II. 569—76. September. Soleure u. Genf). РОТН.

Bibliographie.

- Billon, F., Le Bois. Structure et composition chimique du bois, utilisation du bois comme combustible et des cendres comme source de sels de potasse, distillation du bois etc. Paris 1900. 12. 150 pg. av. 32 figures. Mark 1,40.
- Caubet, F., Liquéfaction des Mélanges gazeux. Paris 1901. gr. in-8. 179 pg. av. 9 planches.
- Erlwein, G., Trinkwasserreinigung durch Ozon nach dem System von SIEMENS & HALSKE. Leipzig (Gesundheit) 1901. gr. 8. 28 SS. mit 4 Tabellen, 6 Tafeln und Abbildungen. Mark 1.
- Fedotjew, P. P., Physiko-chemische Tafeln und technische Analyse. Ein Handbuch für Chemiker, Elektrochemiker, Ingenieure, Fabrikanten u. Studierende. Teil I. Physiko-chemische Tafeln. (Russisch.) St. Petersburg 1901. 8 461 SS. Mark 13.
- Fitzgerald, H. P., Analysis of a single Salt and of simple Mixtures. 2. edition, enlarged. London 1901. obl. 8. cloth. Mark 2,20.
- Gessmann, G. W., Kurze Entwicklungsgeschichte der Alchemie. München 1901. gr. 8. 22 SS. Mark 1.
- Goldschmidt, F., Der Wein von der Rebe bis zum Konsum, nebst einer Beschreibung der Weine aller Länder. 2. Auflage. Mainz 1901. gr. 8. IX u. 504 SS. mit 7 Tafeln u. 312 Abbildungen. Leinenband. Mark 10.
- Goppelsroeder, F., Kapillaranalyse, beruhend auf Kapillaritäts- und Absorptionserscheinungen; mit Schlufskapitel: Das Emporsteigen der Farbstoffe in den Pflanzen. (Basel, Verhandl. Naturf. Ges.) 1901. 8. 546 SS. mit 59 Tafeln. Mark 10.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 121. Nr. 123 609 vom 15/2. 99. [14/9. 1901].

The Clayton Aniline Co. lim., Clayton-Manchester, *Verfahren zur kontinuierlichen Konzentration von Schwefelsäure in gußeisernen Gefäßen.* Die zu konzentrierende S. beliebiger D. läßt man in kontinuierlichem Strome ungefähr auf die Mitte der Oberfläche einer bedeutenden Menge von erhitzter, in einem großen gußeisernen Gefäße befindlicher und nicht unter 90—93% H_2SO_4 enthaltender starker S. fließen, wobei gleichzeitig vom Boden des Gefäßes aus kontinuierlich konz. S. in einer solchen Menge abgezogen wird, daß das Niveau des Konzentrationsgefäßes gleich oder nahezu gleich bleibt.

Kl. 121. Nr. 123 908 vom 6/6. 99. [16/9. 1901].

Kelvin of Largs (William Thomson), Glasgow, *Apparat zur Elektrolyse von Alkalisalzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode.* Der Apparat besteht aus zwei nebeneinander angeordneten Kammern, von denen die eine den Elektrolyten, die andere die zur Zerlegung des Amalgams dienende Fl. enthält. Der wagerechte Boden beider durch eine Scheidewand getrennten Kammern stellt eine Zickzackrinne vor, welche unter der Scheidewand hindurch geht, und in welcher das Quecksilber von einem Ende hin und her unter der trennenden Scheidewand jedesmal hindurch bis zum anderen Ende des Apparats die Kammern durchfließt, wobei

es sich in der einen Kammer mit Natrium beläd, und in der anderen Kammer dieses an die Zersetzungslüssigkeit abgiebt. Unter der Scheidewand besitzt die Rinne je eine Vertiefung, bezw. Aushöhlung, u. alle diese nebeneinander liegenden Aushöhlungen besitzen je eine Ablassöffnung, welche im Arbeitsgange durch je einen von unten her eingeschobenen Stöpsel verschlossen sind. Alle Verschlussstöpsel sind an einer gemeinschaftlichen Stange befestigt, welche senkrecht am Apparat geführt wird. Durch Herabdrücken dieser Stange werden sämtliche Ablassöffnungen der Rinne gleichzeitig geöffnet, wodurch das Quecksilber aus allen Zweigen der Rinne zwecks Reinigung gleichzeitig entfernt wird.

Kl. 12 o. Nr. 123886 vom 22/6. 1900. [16/9. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 122286 vom 6/12. 99.; vgl. C. 1901. II. 380.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von freie Hydroxylgruppen enthaltenden unsymmetrischen Thioharnstoffsulfo-säuren der Naphtalinreihe. Behufs Gewinnung unsymmetrischer Thioharnstoffsulfo-säuren der Naphtalinreihe behandelt man an Stelle der gemäß dem Hauptpatent verwendeten Amidonaphtolsulfo-säuren ein Gemisch zweier dieser Substanzen in molekularen Mengenverhältnissen mit Schwefelkohlenstoff. Die Prodd. sind identisch mit den gemischten Thioharnstoff des Patents 123693 (C. 1901. II. 749). Ausführlich beschrieben ist die Darst. der Säure $(\text{SO}_3\text{H}_3)^+(\text{OH})^-\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH})^2\text{CS} \cdot (\text{NH})^2\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})^2$. $(\text{SO}_3\text{H})^0$ aus β_1 -Amido- α_2 -naphtol- β_4 -sulfo-säure, β_1 -Amido- α_1 -naphtol- β_3 -sulfo-säure und Schwefelkohlenstoff, ferner der S. $(\text{SO}_3\text{H})^+(\text{OH})^-\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH})^2\text{CS}(\text{NH})^1 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})^2(\text{SO}_3\text{H})^1$ aus β_1 -Amido- α_3 -naphtol- β_4 -sulfo-säure, α_1 -Amido- α_3 -naphtol- β_4 -sulfo-säure und Schwefelkohlenstoff.

Kl. 18 b. Nr. 123699 vom 2/2. 1900. [20/9. 1901].

Albrecht Storek, Stahlhütte Storek b. Brünn (Mähren), Verfahren zur Entkohlung von flüssigem Roheisen im Vorherde eines Kupolofens. Nachdem das Roheisen im Schacht niedergeschmolzen ist und sich im Vorherd gesammelt hat, wird der Schacht durch einen Deckel geschlossen, der Wind bei den am unteren Ende des Schachtes befindlichen Formen abgestellt, dagegen durch am oberen Ende des Schachtes unter dem Deckel befindliche Düsen eingeblasen, wodurch die h. Gase gezwungen werden, durch den Ofenschacht nach abwärts in den Vorherd zu streichen, wo sie verbrannt und zur Wärmeabgabe benutzt werden. Hierdurch wird der Koks vollkommen ausgenutzt, und die Gase werden viel höher erhitzt, als es bei der gewöhnlichen Verbrennung geschieht. Die hochgradig erhitzten Gase werden nämlich im Vorherd mit durch eine in der Decke des Vorherds befindliche Düse eingeprefster Luft zu einer oxydierenden Flamme vollständig verbrannt und geben ihre Wärme an das Bad ab, indem sie letzteres zugleich vor Abkühlung durch die auf seine Oberfläche auftreffenden Luftstrahlen, welche im Verein mit der oxydierenden Flamme das Eisen entkohlen, schützen. Durch eine in der Decke des Vorherdes angebrachte Öffnung entweichen die abziehenden Gase in den Kamin.

Kl. 53 e. Nr. 122191 vom 25/10. 99. [16/8. 1901].

Anna Sidoli Maffei, Ferrara (Italien), Verfahren zur Gewinnung eines im Casein- und Fettgehalt der Muttermilch nahekommenden Produkts aus Kuhmilch. Kuhmilch enthält fast ebenso viel Fett und Milchzucker, aber doppelt so viel Casein und andere Eiweißstoffe wie Muttermilch. Das Verf. bezweckt nun, in einer bestimmten Menge Kuhmilch, ohne die Menge der Fl. zu ändern, den Gehalt an Casein und den übrigen Eiweißstoffen auf die Hälfte zu erniedrigen, dabei aber den vorhandenen Fettgehalt unverändert zu lassen, um so ein der Muttermilch im Casein- u. Fettgehalt nahekommendes Prod. zu erhalten. Verdünnt man eine Menge Kuhmilch mit 4% Casein-, 3,78% Fett- u. 4% Milchzuckergehalt mit dem gleichen Vol. W., so erhält man eine Mischung, deren Casein-, Fett- u. Milchzuckergehalt um die Hälfte niedriger ist. Läßt man aber die Mischung zwei Stunden ruhig stehen, so wird sich das gesamte Fett an der Oberfläche abscheiden, so daß die obere Flüssigkeits-

schicht das ganze Fett der ursprünglichen Milch, aber nur die Hälfte Casein und Milchzucker enthält, während sich in der unteren Hälfte der Fl. die andere Hälfte der zuletzt genannten Stoffe, aber kein Fett vorfindet. Läßt man daher jetzt die untere Hälfte der Fl. abfließen und setzt der übrig bleibenden oberen Hälfte 2% Milchzucker zu, so erhält man eine Milch, deren Gehalt an Fett, Eiweißstoffen (Casein und dergl.) und Milchzucker dem der Muttermilch an diesen Stoffen gleichkommt. Um aus jeder Milch, sei deren Fettgehalt 3 oder 3,5 oder 4 oder 4,5% stets eine Milch zu bekommen, deren Fettgehalt 3,78% beträgt, benutzt man ein Mischgefäß, welches oben eine Einfuß- u. am Boden eine Abflußöffnung besitzt u. 2 Skalen zeigt, von denen die eine mit größeren Teilungen die ganze Höhe des Gefäßes mißt, während die andere mit kleineren Teilungen, welche sich nur an dem oberen Teile des Gefäßes befindet, den Zweck hat, die Höhe der Sahne nach der Ruhe von 2 Stdn. zu messen. Muttermilch, welche, wie die Kuhmilch, ca. 3,78% Fett enthält, scheidet, wenn sie einige Stunden steht, 14% Sahne an der Oberfläche ab, welche den gesamten Fettgehalt der Milch darstellt. Kuhmilch, welche mehr oder weniger Fett enthält, als der normale Durchschnittsgehalt beträgt, scheidet natürlich dementsprechend höhere oder geringere Mengen von Rahm aus. Gelingt es also, den Fettgehalt der verwendeten Kuhmilch in dem Gefäß stets so zu regeln, daß dieser 14% der ganzen Fl. beträgt, so erhält man eine Milch, welche ebensoviel (3,78%) Fett, wie die Muttermilch enthält. Daher verhält sich jeder Teilstrich der größeren Skala zu jedem Teilstrich der kleineren Skala wie 100 : 14. Findet man z. B., daß die Fettschicht der Fl. in dem Gefäß 7 Grad der kleineren Skala mißt, so darf die ganze Flüssigkeitsschicht nur 7 Grad der größeren Skala messen, wenn der Fettgehalt 3,78% betragen soll; ist es nicht der Fall, so läßt man an der unteren Öffnung des Gefäßes so viel Fl. abfließen, bis die in dem Gefäß befindliche Flüssigkeitsschicht nur noch 7 Grad der größeren Skala entspricht. Da der Fettgehalt der zu behandelnden Milch zumist unbekannt ist, so füllt man die Milch in das Gefäß (etwa bis zum Grad 9), füllt ebensoviel W. zu (also bis zum Grad 18) und läßt aufrahmen, dann wird die obere Hälfte das ganze Fett, aber nur die Hälfte an Casein und Milchzucker (je $\frac{1}{2}$ %) enthalten, während die untere Hälfte gar kein Fett und den gleichen Casein- und Milchzuckergehalt wie die obere Hälfte (je $\frac{1}{2}$ %) enthält. Zeigt nun die Sahneschicht, welche an der kleinen Skala gemessen wird, z. B. 10 Grad, so läßt man den unteren Teil der Fl. abfließen, bis von derselben nur noch 10 Grad der größeren Skala übrigbleiben. Man setzt dann 2% Milchzucker zu und erhält so eine Milch, welche, wie Muttermilch, 3,78% Fett, 2% Casein u. 4% Milchzucker enthält und daher nach dem Sterilisieren direkt als Kindermilch verwandt werden kann.

Kl. 531. Nr. 123927 vom 8/3. 98. [18/9. 1901].

Finkler, Bonn, *Verfahren zur Darstellung von Albumosen*. Der Gehalt an Leim u. leimgebenden Stoffen in den in Albumose (l. Eiweiß) zu verwandelnden eiweißhaltigen Materialien ist in jeder Hinsicht für die Darst. der Albumose nachteilig (Mangel an Nährkraft des Leims, Übergang in Pepton während der Überführung des Albumins in Albumose, da Leim schneller albumosiert wird, als das Eiweiß, und während der Albumosierung des Eiweißes aus der Leimalbumose Leimpepton gebildet wird etc.). Nach vorliegender Erfindung werden daher die in Albumose überzuführenden albuminhaltigen Stoffe vom Leim und den leimgebenden Stoffen befreit, und zwar durch fortgesetztes Auswaschen mit angesäuertem W., bis das Waschw. keine Gerbsäureerk. mehr zeigt. Erst dann wird das Albumin der eiweißhaltigen Stoffe, denen noch genügende S. anhängt, und in denen das Albumin in Acidalbumin übergeführt ist, entweder durch mehrstündiges Kochen an Rückflußkühler unter Zusatz von W. oder durch Behandeln mit einer Säurelsg. oder Soda-, bezw. Alkalilsg. bei einem Druck von 1—2 Atm. für kurze Zeit (1—1 $\frac{1}{2}$ Stdn.) in Albumose übergeführt.