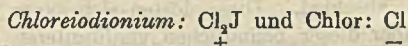


Anorganische Chemie.

Ch. Soret, *Über die Bildung rechter und linker Krystalle optisch aktiver Substanzen.* Guanidincarbonat lieferte in 16 Krystallisationsverss. etwas mehr rechte Krystalle als linke. — Kaliumsilicowolframat liefs sich nur in rechten Krystallen darstellen, auch bei Umkehrung des terrestrischen magnetischen Feldes durch passend angebrachte Magnete und bei Verminderung jedes Einflusses atmosphärischer Partikel. — Natriumchlorat, in freier Luft krystallisiert, zeigte einen Überschufs von linken Krystallen, im geschlossenen Rohr setzten sich 433-mal nur rechte, 411-mal nur linke und 94-mal beiderlei Krystalle ab. Nach dem Wiederauflösen zeigte die nächste Krystallisation etwas häufiger das gleiche Vorzeichen als das entgegengesetzte. Bewegung der Lsg., Ummagnetisierung des Feldes u. Zufügung kleiner Mengen von Tartraten liefsen keinen merkbaren Einflufs erkennen. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 7. 80—82; Z. Krystall. 34. 630. Ref. GROTH.) ETZOLD.

O. Brunck, *Die Krystallform der Tellursäure.* Während man früher annahm, dafs die Tellursäure, $H_2TeO_4 + 2H_2O = H_6TeO_6$, aus W. monoklin krystallisiere, wiesen MUTHMANN u. STAUDENMAIER (Z. anorg. Ch. 10. 189; C. 96. I. 11) darauf hin, dafs die Form der Krystalle vermutlich trigonal sei, und kürzlich gab GUTBIER (S. 389) an, dafs die S. im hexagonal-rhomboidischen System krystallisiere. Letzteres wird jetzt von WEISBACH bestätigt: Tellursäure scheidet sich aus W. in grofsen, gut ausgebildeten, hexagonalen Krystallen von lang prismatischem Habitus ab, welche die Kombination eines stumpfen Rhomboeders mit dem Deutero-prisma darstellen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2735—36. 28/9. [25/7.] Chem. Lab. d. Kgl. Bergakademie. Freiberg i. S.) STELZNER.

G. Oddo, *Über das Jodtrichlorid.* Wie Goldchlorid, Eisenchlorid u. Platinchlorid erweist sich auch das Jodtrichlorid bei der Molekulargewichtsbestimmung in $POCl_3$ -Lsg. als dissociert. Aus den dabei beobachteten Werten leitet Vf. die Annahme ab, dafs diese Dissociation eine ionische sei und in



stattfinde. Die Analogie des Jodtrichlorids mit den oben genannten Metallchloriden erstreckt sich wohl auch auf die B. von Doppelsalzen. Es sind Verbb. von Jodtrichlorid mit $RbCl$, $NaCl$, $LiCl$, $CsCl$ und KCl bekannt, welche etwa mit den entsprechenden Chloroauraten vergleichbar sind. Die Zers., welche Jodtrichlorid durch W. erleidet, führt Vf. zu der Ansicht, dafs das Jodtrichlorid, $Cl_3J \cdot Cl$, ein Salz sei, ebenso wie das Diphenyljodoniumchlorid, $(C_6H_5)_2J \cdot Cl$, u. vielleicht auch das Chlorjodür von WILLGERODT, $C_6H_5Cl > J \cdot Cl$. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 10. 116 bis 121; Gaz. chim. ital. 31. II. 151—58. 1/9. [28/5.] Cagliari. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

H. L. Wells u. F. J. Metzger, *Über ein Salz des vierwertigen Antimons.* Wie Vf. feststellten, besitzt das von SETTERBERG 1882 beschriebene Cäsiumantimonsalz V. 2.

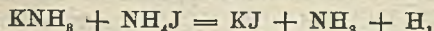
die Zus. $2\text{CsCl}\cdot\text{SbCl}_4$, krystallisiert in Oktaedern und ist isomorph mit dem Salz $2\text{CsCl}\cdot\text{PbCl}_4$. Wenn auch die Ansicht experimentell nicht bestätigt werden konnte, so weist doch die dunkelblaue Farbe der Verb. darauf hin, daß sie ein Doppelsalz des Antimontetrachlorids, SbCl_4 , ist, sich also vom vierwertigen Antimon ableitet. Analog wurde, allerdings nicht in reinem Zustand, das Salz Cs_2SbBr_6 erhalten, nicht dagegen das entsprechende Jodid und Fluorid. (Amer. Chem. J. 26. 268—71. 22/9. [April.])

FARENHORST.

B. F. Weinland u. Fr. Schlegelmilch, *Über Doppelsalze des Antimonpentachlorids*. Zinn und Antimon, welche im periodischen System benachbarte Plätze inne haben, besitzen u. a. auch die gemeinsame Eigenschaft, daß ihre höchsten Chlorierungsstufen mit positiven Metallchloriden leicht zu gut krystallisierten Doppelsalzen zusammentreten. Während vom Zinntetrachlorid jedoch bereits zahlreiche derartige Doppelsalze bekannt sind, wurde vom Antimonpentachlorid bisher nur ein Doppelsalz mit Cäsiumchlorid der Formel $\text{SbCl}_5\cdot\text{CsCl}$ (SETTERBERG, Oefversigt k. Vetenskaps Akad. Förhandlingar 1882. 6. 27; WELLS, METZGER, Am. J. Science, SILLIMAN II. 451; C. 1901. II. 166) beschrieben. Die Vff. beobachteten, daß man ebenso leicht Doppelverb. des SbCl_5 mit K-, NH_4 -, Ca- und Mg-Chlorid darstellen kann, wenn man 1 Mol.-Gew. des Metallchlorids zu $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. SbCl_5 fügt und dann unter Erwärmen ca. 15%ige Salzsäure hinzutropft, bis alles gel. ist. Die tiefgelbe Fl. scheidet beim Erkalten die neuen Doppelverb. in blafsgrünlichgelben Krystallen ab, welche in W. mit saurer Rk. l. sind. Diese Lsgg. scheiden in der Kälte erst innerhalb 24 Stunden, beim Kochen momentan das gesamte Sb als Antimonsäure ab. Beim Erhitzen geben die Doppelchloride W., HCl und Antimonchlorid ab, während Antimoniate und Chloride im Rückstande bleiben. — *K-Verbindung*, $\text{SbCl}_5\text{K}\cdot\text{SbCl}_5(\text{OH})\text{K}$. Unregelmäßig sechsheitige, dicke Blättchen oder ungleichseitige Pyramiden; hygroskopisch. — *NH_4 -Verbindung*, $\text{SbCl}_5(\text{NH}_4)\cdot\text{SbCl}_5(\text{OH})\cdot\text{NH}_4$. Sechsheitige Täfelchen oder sargdeckelartige Krystalle. — *Ca-Verb.*, $\text{Cl}_6\text{Sb}\cdot\text{Ca}\cdot\text{SbCl}_5(\text{OH}) + 9\text{H}_2\text{O}$. Lange Prismen; zerfällt an der Luft. — *Mg-Verb.*, $\text{SbCl}_5\text{Mg}\cdot\text{SbCl}_5(\text{OH})\text{Mg} + 17\text{H}_2\text{O}$. Sehr hygroskopische Prismen oder Blättchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2633—35. 28/9. [4/8.] Lab. f. angew. Chem. d. Univ. München.)

STELZNER.

Otto Ruff, *Über die Existenz des Ammoniums*. Um die Frage, ob das Ammonium analog den Alkalimetallen in freiem Zustande existieren kann, ihrer Lösung näher zu bringen, hat Vf. zunächst eine konz. KJ-Lsg. in fl. NH_3 bei -70° durch einen Strom von 110 Volt und 0,4—0,7 Amp. zers. Hierbei entstand am positiven Pol neben Jodammonium festes Jod, am negativen Kalium, welch' letzteres sich als *Kaliumammonium*, $\text{K}\cdot\text{NH}_3$, in kupferfarbenen, metallisch aussehenden, aber sehr dünnflüssigen Tröpfchen abschied. Diese lösten sich, spez. leichter als die konz. KJ- NH_3 -Lsg., in der über dieser befindlichen verdünnteren Lsg. mit der charakteristischen blauen Farbe der Metallammoniumlsgg., die indessen bald wieder verschwand, da sich das $\text{K}\cdot\text{NH}_3$, wahrscheinlich nach der Gleichung:



mit dem in der verdünnteren Lsg. befindlichen NH_4J umsetzte. Bei der Wiederholung dieses Vers. mit einer gesättigten Lsg. von Jodammonium in fl. Ammoniak an Stelle der KJ- NH_3 -Lsg. entstand jedoch das erwartete Ammonium NH_4 weder in Substanz, noch war seine B. durch das Auftreten einer blauen Färbung zu erkennen. Es entwickelte sich, selbst bei -95° und selbst unter einem Druck von 60 Atm. lediglich H.

Es erscheint dem Vf. angebracht — falls man nach diesen Verss. das Ammonium nicht als abstrakten Begriff gebrauchen will —, der Auffassung, als sei das Ammo-

nium ein wirkliches Analogon der Alkalimetalle, entgegen zu treten und das Ammonium den leicht dissociierenden Alkali ammoniumverb. $K \cdot NH_3$, $Na \cdot NH_3$, $Li \cdot NH_3$ als *Wasserstoffammonium*, $H \cdot NH_3$, an die Seite zu stellen. — Im Original findet sich eine Abbildung des vom Vf. benutzten Apparats. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2604—7. 28/9. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

H. L. Wells, *Über die Reinigung von Cäsiummaterial*. Das früher zur Fällung des Cäsiums empfohlene Salz $2CsCl \cdot PbCl_4$ eignet sich sehr gut bei Ggw. kleiner, nicht aber für große Mengen Cs. Vf. empfiehlt daher jetzt GODEFFROY's Methode. Man fällt zuerst aus der salzsauren Lsg. des Cäsiums durch Hinzufügung einer salzsauren Lsg. von $SbCl_3$ die Hauptmenge als $3CsCl \cdot 2SbCl_3$. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Hinzufügen von 2—3 g Bleinitrat pro Liter und Einleiten von Cl den Rest des Cs als Cs_2PbCl_6 .

Das Antimonsalz zers. man am besten durch siedende Ammoniaklsg., fällt etwas in Lsg. gegangenes Sb durch H_2S , dampft ein und zerstört die Ammoniumsalze durch Erhitzen mit konz. HNO_3 . Das Cäsiumnitrat befreit man durch Erhitzen bis zum Schmelzen von S. Das Salz ist viel leichter l. in h. W. als in k. und eignet sich daher gut zur Reinigung durch Umkrystallisieren. Will man Material von höchster Reinheit haben, so erhält man es durch Umkrystallisieren des Salzes $CsCl_2J$, welches durch Auflösen des Nitrats (1 Teil) mit einem Atom Jod in 10 Teilen HCl (1:1) nahe der Siedehitze dargestellt werden kann. Es krystallisiert leicht aus h. HCl (1:1) und liefert beim Erhitzen reines Cäsiumchlorid. (Amer. Chem. J. 26. 265—68. 22/9. [April.])
FAHRENHORST.

H. L. Wells u. F. J. Metzger, *Über die sauren Nitrate*. Die von DITTE (Ann. Chim. Phys. 18. 320) beschriebenen *Nitrate des Rubidiums und Thalliums*, $2RbNO_3 \cdot 5HNO_3$ und $TlNO_3 \cdot 3HNO_3$, entsprechen nicht der von letzterem Autor gegebenen Zus. Bei analogen Verss. erhielten Vf. durch Sättigen von HNO_3 (D. 1,42) mit den normalen Nitraten bei gelindem Erhitzen die einfach sauren Nitrate $RbNO_3 \cdot HNO_3$, F. 62° , und $CsNO_3 \cdot HNO_3$, F. 100° , kleine, farblose, parallel verwachsene Oktaëder. Die zweifach sauren Salze $RbNO_3 \cdot 2HNO_3$, F. $39-46^\circ$, $CsNO_3 \cdot 2HNO_3$, F. $32-36^\circ$, und $TlNO_3 \cdot 2HNO_3$ entstehen beim Sättigen von HNO_3 (D. 1,50) mit den normalen Nitraten und Abkühlen der Lsg. unter 0° . Das Rubidium- u. Thalliumsalz bilden farblose Nadeln, das Cäsiumsalz dünne Platten. Das Thalliumsalz schm. unterhalb der gewöhnlichen Temperatur. Alle sauren Nitrate geben an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur HNO_3 ab; die einfach sauren Salze sind aber weit beständiger, als die zweifach sauren. (Amer. Chem. J. 26. 271—75. 22/9. [April.])
FAHRENHORST.

H. L. Wells u. H. P. Beardsley, *Untersuchungen über Doppelnitrate*. Doppelnitrate von Alkalimetallen mit zweiwertigen Metallen sind bisher nicht beschrieben worden, und es gelang den Vf. auch nicht, solche des Cäsiumnitrats mit Blei-, Kobalt- und Quecksilbernitrat darzustellen. Die in Lösung jedenfalls existierenden Doppelsalze sind zu ll., um krystallisiert erhalten werden zu können. Dagegen glückte es, mit Nitraten dreiwertiger Metalle Doppelnitrate des Cäsiumnitrats darzustellen. — *Cäsiumferrinitrat*, $CsNO_3 \cdot Fe(NO_3)_3 \cdot 7H_2O$, bildet hellgelbe zerfließliche, prismatische Krystalle, F. $33-36^\circ$. — *Cäsiumwismutnitrat* (bearbeit von G. S. Jamieson) entsteht durch Abdampfen der Lsg. der beiden Nitrate in verd. HNO_3 , doch darf das Verhältnis von Cäsium- zu Wismutnitrat nicht unter 1,5 u. nicht über 2,5 Molekül des ersteren auf 1 Molekül des letzteren liegen, da dann im ersten Fall reines Wismutnitrat, im zweiten reines Cäsiumnitrat erhalten wird. Das Salz $2CsNO_3 \cdot Bi(NO_3)_3$ bildet prismatische Krystalle, F. 102° , beständig an der Luft. — *Thallothallinitrat*, $2TlNO_3 \cdot Tl(NO_3)_3$ (bearbeitet von F. J. Metzger) entsteht beim Auflösen von Thallo-

nitrat in konz. HNO_3 (D. 1,5) u. Erhitzen durch teilweise Oxydation. Durchsichtige, prismatische Krystalle, F. 150° , ist in trockener Luft beständig, schwärzt sich aber bei Einwirkung von Feuchtigkeit. (Amer. Chem. J. 26. 275—78. 22/9. [April.])

FAHRENHORST.

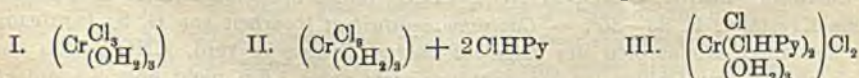
H. L. Wells, *Über Cäsiumperjodat und -jodatperjodat*. Bei Einw. von Cäsiumcarbonat auf Überjodsäure entsteht nur normales Perjodat. Die Überjodsäure wurde dargestellt durch Auflösen von 12,7 g Jod in einer 10%ig. Lsg. von 60 g NaOH, Einleiten von Cl in die siedende Lsg. und Zersetzen des gebildeten Natriumperjodats, $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$, in wss. Lsg. mit AgNO_3 . Die wss. Suspension des entstehenden Ag_3JO_5 wird durch Einleiten von Cl zers. und das Filtrat vom AgCl zur Krystallisation eingedampft. — *Cäsiumperjodat*, CsJO_4 , bildet weiße Platten, wl. in k. W. Beim allmählichen Abdampfen einer Lsg. des Salzes in verd. Überjodsäure krystallisiert saures *Cäsiumjodatperjodat*, $\text{HCsJO}_3\text{JO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welches auch beim Auflösen von Cäsiumjodat u. -perjodat in verd. Überjodsäure entsteht. Es bildet weiße Prismen. (Amer. Chem. J. 26. 278—81. 22/9. [April.])

FAHRENHORST.

O. Brunck, *Über einige krystallisierte, metallische Verbindungen des Aluminiums*. Schm. man gleiche Gewichtsteile Kupfer und Aluminium zusammen, so entsteht ein spröder, silberweißer Regulus, der mit großen, spiefsigen Krystallen von silberweißer Farbe u. starkem Glanz durchsetzt ist. Das entstandene *Kupferaluminium*, Cu_3Al_9 , besitzt die D. 4,118 und wird von Salpetersäure nur schwer angegriffen; Salzsäure zers. es unter Zurücklassung von Kupfer; Königswasser löst es leicht u. vollständig. — *Eisenaluminium*, FeAl_3 , gewinnt man in derben, spiefsigen Krystallen, die an der Luft bläulich anlaufen, ihren Glanz aber behalten, durch Verschmelzen von 1 Tl. Fe mit 3 Tln. Al und Behandeln des krystallinischen Regulus mit 2%iger Salzsäure; D. 3,734; ll. in konz. SS. — *Nickelaluminium*, NiAl_3 , aus 1 Tl. Ni und 6 Tln. Al; glänzende, federförmig verwachsene Krystalle von der Farbe des Nickels, D. 3,681; l. in stärkerer Salzsäure. — Das analog dargestellte *Kobaltaluminium*, Co_3Al_9 , bildet federförmige Krystallaggregate, welche sich von der Ni-Verb. durch größere Struktur und mehr bläuliche Farbe unterscheiden; D. 3,492. — Beim Verschm. von 1 Tl Mn und 6 Tln. Al unter einer Kochsalzdecke entsteht ein krystallin. Regulus, der bei Behandlung mit 2%iger Salzsäure das *Manganaluminium*, Mn_2Al_7 , als zinnweiße, in stärkerer Salzsäure ll. Blätter hinterläßt. — Platin wird von schm. Al nur langsam gel. Der aus 1 Tl. Pt u. 6 Tln. Al nach zweistündigem Erhitzen auf helle Rotglut erhaltene Regulus hinterließ beim Behandeln mit 2%iger Salzsäure das *Platin-aluminium*, $\text{Pt}_3\text{Al}_{10}$, in derben, bronzeglänzenden Krystallen von undeutlicher Struktur, aus welchen stärkere Salzsäure fast alles Al herauslöst; D. 6,688. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2733—35. 28/9. [25/7.] Chem. Lab. der Kgl. Bergakademie. Freiberg i. S.)

STELZNER.

P. Pfeiffer, *Über die Existenz des Trichlorotriquoichroms*. Vf. versucht den Beweis zu erbringen, dafs das erste Glied der einfachen Chromchloridhydrate, das *Trichlorotriquoichrom* (I.) ebenfalls existiert. — In dem von ihm kürzlich (Z. anorg. Chem. 24. 284; C. 1900. II. 421), beschriebenen, gelbbraunen Doppelsalz $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{ClHPy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, liegt, wie Vf. ausführt, eine Anlagerung von salzsauerm Pyridin an Trichlorotriquoichrom (II.) vor. Diese zerfällt in wss. Lsg. in das Hydrat I. und



PyHCl , welch' letzteres sofort in die Ionen $(\text{PyH})^+$ u. Cl^- gespalten wird, während das Hydrat I., nur vorübergehend in Lsg. beständig, über das Dichlorotetraquoichromchlorid allmählich in das Hexahydrat, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{Cl}_3$, übergeht. Aus den diesbezüglichen Verss. des Vf.'s geht hervor, dafs nur 2 Cl-Atome des Doppelsalzes sofort

nach der Auflösung in der wss. Lsg. als Ionen vorhanden sind, während die übrigen drei zunächst in nichtionogener Bindung am Cr sitzen, ferner, daß von den letzteren Cl-Atomen eines mit relativ großer Geschwindigkeit Ionencharakter (B. von Dichlorotetraquochromchlorid) annimmt. Die weitere Hydratation verläuft langsamer. In Übereinstimmung mit diesen Verss. steht die Thatsache, daß sich das Doppelsalz bei 0° in reinem oder salpetersäurehaltigem W. im ersten Augenblick mit einer charakteristischen grüngelben Farbe löst, die aber bald in die grüne der wss. Dichlorotetraquochromchloridlsg. übergeht.

Auf Grund der WERNER'schen Theorie läßt sich für das Doppelsalz, $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{ClHPy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, auch die Formel III. entwickeln, die gleichfalls den oben erwähnten Zerfall des Salzes richtig wiederzugeben gestattet. — Das analoge, rotbraune Bromosalz, $\text{CrBr}_2 \cdot 2\text{BrHPy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dürfte die gleiche Konstitution wie das Chlorosalz besitzen. Dem *Tribromotriaquochrom* scheint in Lsg. eine gelbbraune Farbe zuzukommen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 2559—64, 28/9. [Juli.] Zürich.) DÜSTERBEHN.

W. Manhot und O. Wilhelms, *Über Superoxyde des Eisens und die katalytische Wirkung der Eisensalze*. Vor kurzem (S. 331) hat W. MANHOT gezeigt, daß bei der Oxydation von Ferroverb. durch freien O auf 1 Atom Fe 1 Atom O verbraucht wird, was am einfachsten durch die Annahme eines primär entstehenden Superoxyds FeO_2 zu erklären ist. Vf. haben nunmehr untersucht, ob dieses Superoxyd FeO_2 auch sonst auftritt, wo Anzeichen für die intermediäre B. eines Eisensuperoxyds vorhanden sind, oder ob in solchen Fällen die Oxydationsstufe des Zwischenprod. mit dem oxydierenden Agens wechselt. Als besonders geeignet für diese Unters. erschien die von SCHÖNBEIN angegebene Einw. von H_2O_2 auf FeSO_4 bei Ggw. von KJ. — 1. Einwirkung von H_2O_2 auf FeSO_4 bei Gegenwart von KJ in neutraler Lösung: Die Rk. ist keine katalytische, sondern der scheinbar katalysierende Stoff wird verbraucht. Eisenhydroxyd (oder basisches Sulfat) scheidet sich aus, und damit erreicht die Jodabscheidung ihr Ende. Das intermediäre Eisensuperoxyd liegt höher als FeO_2 , und zwar werden auf 1 Fe"-Atom 2 Äquivalente O zur Oxydation von KJ verbraucht. Da noch 1 Äquivalent O für den Übergang von Eisenoxydul in Oxyd hinzukommt, ergibt sich für das Superoxyd die Formel Fe_2O_5 oder ein Hyperjodid FeJ_6 . Man kann statt der B. eines Eisensuperoxyds auch eine Anlagerung von H_2O_2 an Eisenoxydul oder -oxyd ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}_2$) annehmen, doch bedarf es dann noch der speziellen Hypothese, daß das angelagerte H_2O_2 besonders befähigt sei, Jod in Freiheit zu setzen.

2. Einwirkung von FeSO_4 auf H_2O_2 : Den Schlussfolgerungen von BRODE u. TRAUBE, daß H_2O_2 u. FeSO_4 nicht nebeneinander existieren können, steht die Beobachtung der Vf. entgegen, nach der, wenn man FeSO_4 in H_2O_2 (nicht umgekehrt) bei Zimmertemperatur eintropfen läßt, selbst wenn mehr als 0,5 (bis gegen 1,4) Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. FeSO_4 angewendet werden, am Ende des Prozesses je nach den Versuchsbedingungen größere oder kleinere Mengen von Ferrosalz und, wenn man bei 0° arbeitet, FeSO_4 u. H_2O_2 nebeneinander nachweisbar sind.

3. Einwirkung von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ auf H_2O_2 : Ferrisalz zerstörte das H_2O_2 weit langsamer als Ferrosalz. Unter Bedingungen und innerhalb Zeiten, wo Ferroammoniumsulfat mehr als nur die zum Übergang in Oxyd erforderliche Menge H_2O_2 verbrauchte, blieb mit Ferriammoniumsulfat versetztes H_2O_2 noch unverändert.

4. Verhalten in saurer Lösung: Die zwischen H_2O_2 , Eisensalz und KJ in saurer Lsg. verlaufende Rk. ist eine katalytische. Die Jodabscheidung wird in saurer Lsg. verzögert, u. zwar beruht die verzögernde Wirkung der freien S. darauf, daß diese die Oxydation der Ferroverb., sowie auch die Anlagerung von O oder H_2O_2 an die Ferriverb. verlangsamt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 2479—90, 28/9. Göttingen. Chem. Instit. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

L. Schmidt, *Daten über die alten Goldwäschereien in der Máramaros.* Zu Karls VI. Zeit 1712—1724 wurde allgemein die Inbetriebnahme der Goldwäschereien angeordnet, 1730 wurden von zwei Leuten 977,8 g Waschgold gewonnen, im ganzen dürften mindestens 45,5 kg Gold gewonnen worden sein. Ein Waschgoldstück wog 5,2 g. Das gelbe, ins Rötliche spielende Waschgold von Lonka kommt mit krystallinen Schiefen vergesellschaftet vor, so dafs sein Muttergestein wahrscheinlich im krystallinischen Schiefergebirge zu suchen ist. (Bány. és koh. Lapok **32.** 277—79; Z. Krystall. **34.** 710. Ref. SCHMIDT.) ETZOLD.

Organische Chemie.

A. Brun, *Über die optischen Eigenschaften einiger Substanzen. Harnsäure.* Die gereinigte Substanz krystallisiert in rektangulären Tafeln parallel der Ebene der optischen Axen; Krystalle aus Urin sind rhombische Tafeln nach derselben Ebene. Richtung der längeren Diagonale negativ. Die aus Urin oder aus einer mit Safranin oder Anilingelb versetzten Lsg. entstehenden gefärbten Krystalle sind stark pleochroitisch. — *Cystin.* Hexagonale Tafeln nach der Basis. Einaxig negativ. Ziemlich starke Doppelbrechung. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **7.** 284—85; Z. Krystall. **34.** 630. Ref. GROTH.) ETZOLD.

P. Duplitzky, *Krystallform der Dextrocamphersäureacetonverbindung:* $2C_{10}H_{16}O_4 \cdot (CH_3)_2CO$. Zu POPÉ'S Formen (Z. Krystall. **28.** 128) fand Vf. neu {001}, {101}, {121}. Axenverhältnis: 0,8561 : 1 : 1,2378. (Proc. verb. d. I. Soc. Imp. d. Natur. d. Moscou 1899. Nr. 10—11. 8—11; Z. Krystall. **34.** 701. Ref. WOROBIEFF.) ETZOLD.

W. Vernadsky, *Über die Krystallform des Dibenzolsulfonbenzylamids, $(C_6H_5SO_2)_2 \cdot NCH_2C_6H_5$* (SOLONINA Darsteller, C. **99.** II. 868). Monoklin-hemimorph, 0,6888 : 1 : 1,2031, $\alpha c = 99^\circ 2'$. Tafeln. (Journ. phys. chim. **31.** 654—55; Z. Krystall. **34.** 704. Ref. WOROBIEFF.) ETZOLD.

Carl Boettinger, *Über die Veresterung des Glycerins.* Zu den Versa. diente ein durch Erhitzen bis auf 250° möglichst entwässertes Glycerin. Die SS. wurden mit dem Glycerin ohne weiteres zusammengebracht, oder dem Gemisch nachträglich 1—2 Tropfen konz. HCl zugefügt, oder auf bestimmte, nicht zu hohe Temperaturen erhitzt. Da die Einwirkungsprodd. des Glycerins auf SS. in den Löslichkeitsverhältnissen dem Glycerin nahe stehen und nicht krystallisieren, so wurde zu ihrer Charakterisierung die Titration der wss. Lsg. mit n. Natronlauge benutzt unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator. Bei Zugabe der Lauge in die k. Lsg. der Prodd. liefs sich der Neutralisationspunkt leicht feststellen, wurde die Lauge hierauf in die schwach sd. Lsg. getropft, so konnte, mit wenigen Ausnahmen, der Verseifungspunkt direkt ermittelt werden, ohne dafs zunächst übertitriert werden mußte. In manchen Fällen, z. B. bei der Weinsäure, liefsen sich die so ermittelten Werte kontrollieren, indem man die Kalisalze in die CaO-Salze umsetzte und diese wog. Vf. schildert in der vorliegenden Arbeit das Verhalten des Glycerins zu Weinsäure, Bernsteinsäure und Äpfelsäure.

Der Schlufs der Arbeit enthält Beobachtungen, welche Vf. über die Einw. von Glycerin auf Malein- und Fumarsäure, auf Citronensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Monochloressigsäure, Glykolsäure, Glyoxylsäure, Oxalsäure, Gallussäure und Tannin angestellt hatte. Über die Isolierung bestimmter Ester sind dabei keine Angaben gemacht worden. (Chem.-Ztg. **25.** 795—97. 18/9. 811—12. 21/9.) PROSKAUER.

Hans Verwer, *Über die Bildung von Kohlenstoff bei der Elektrolyse von Ammoniumoxalatlösungen.* Das Ammoniumoxalat hat nach CLASSEN als Zusatz bei

der Elektroanalyse einer großen Anzahl von Metallen den Vorzug, daß sich aus seiner Lsg. C-freie Metallniederschläge erhalten lassen, im Gegensatz zur Verwendung von weinsauren und citronensauren Salzen (HEIDENREICH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1585; C. 96. II. 316). Dem gegenüber beobachteten AVERY u. DALES (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 64; C. 99. I. 503), daß auch aus Ammoniumoxalatlg. das Eisen C-haltig ausfällt. In Gemeinschaft mit GROLL vom Vf. ausgeführte Verss. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 806; C. 99. I. 1049) haben aber gezeigt, daß die von ihnen erhaltenen Eisenniederschläge niemals C enthielten. AVERY u. DALES (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2233; C. 99. II. 697) führten dieses Resultat auf die Verschiedenheit der Versuchsbedingungen zurück. Verfasser, der gelegentlich diese Frage experimentell wieder aufnahm, erhielt in der That unter Umständen auch aus Oxalatlösung C-haltige Niederschläge, und zwar, wie es schien, bei höherer Kathodenstromdichte. Vf. beobachtete, daß das Eisen, so hoch auch die Stromdichte, bezw. Spannung gewesen sein mochte, niemals die allergeringste Spur C aufwies, wenn der Vers. unterbrochen und die Elektrolytlf. entfernt wurde, bevor alles Eisen aus der Lösung abgeschieden war. Jedesmal aber, wenn nach vollständiger Ausscheidung des Eisens die metallfreie Lsg. noch weiter elektrolysiert wurde, wobei der erzielte Eisenniederschlag als Kathode fungierte, ergab sich ein mehr oder minder bedeutender C-Gehalt des Eisens. Als Ursache für letztere Erscheinung liefs sich durch Verss. eine Reduktion des CO_2 -Restes in wss. Lsg. feststellen, so daß — wie CLASSEN richtig vermutete — der CO_2 -Rest der Träger des C war. Diese Beobachtungen stimmen mit einer Angabe von AVERY und DALES (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 67; C. 99. I. 503) überein, daß bei der Eisenelektrolyse nach MOORE aus einer Lsg. von Ammoniummetaphosphat u. Natriumcarbonat die Eisenniederschläge neben P auch C enthielten. Immerhin ist die C-Ausscheidung bei der CLASSEN'schen Methode für das Resultat der Analyse insofern belanglos, als man es nach dem Gesagten in der Hand hat, bei aufmerksamem Arbeiten C-freie Ndd. zu erhalten.

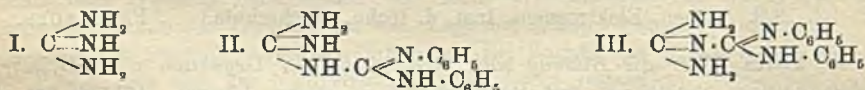
Aus Tartratlg. niedergeschlagenes Eisen erwies sich schon als C-haltig, wenn erst ein kleinerer Anteil des in Lsg. gegebenen Eisens aus derselben elektrolytisch ausgeschieden war; indessen war in der abgegossenen Lsg. keine CO_2 zu finden.

Bei der C-Abscheidung ist jedenfalls auch die Natur des Kathodenmaterials von Bedeutung; aufer Fe können unter ähnlichen Umständen auch Cu, Zn, Co und Ni C-haltig werden. Ob es sich hier um reinen C oder hoch kohlenstoffhaltige KW-stoffe handelt, läfst Vf. noch dahingestellt sein; der KW-stoffgeruch beim Auflösen der C-haltigen Fe-Ndd. scheint auf eine Carbidbildung hinzuweisen. (Chem.-Ztg. 25. 792–93. 18/9. Aachen. Elektrochem. Inst. d. techn. Hochschule.) PROSKAUER.

W. Falta, *Über die Bildung von Harnstoff bei der Oxydation physiologischer stickstoffhaltiger Substanzen mit Permanganat in saurer Lösung.* JOLLES hat in einer Reihe von Abhandlungen mitgeteilt, daß es ihm gelungen sei, durch Oxydation gewisser Aminosäuren, Eiweißstoffe etc. mit KMnO_4 in schwefelsaurer Lsg. teils sämtlichen Stickstoff, teils einen bestimmten Bruchteil ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ etc.) des Gesamtstickstoffs dieser Verb. quantitativ in Form von Harnstoff herauszuspalten. Dem Vf. erschien es nicht wahrscheinlich, daß der Harnstoff unter den von JOLLES innegehaltenen Bedingungen (zehnstündiges Kochen in anfangs bis 4% Schwefelsäure enthaltender, später auf das halbe Volum eingedampfter Lsg.) vor einer Verseifung zu CO_2 und NH_3 bewahrt bleiben sollte; er prüfte deshalb die Angaben von JOLLES nach und ermittelte folgendes: Allerdings wird der Harnstoff in verd. schwefelsaurer Lsg. von KMnO_4 nicht oxydiert, wohl aber werden bei zehnstündigem Kochen mit der verd. S. rund 70% unter B. von Ammoniak zers. Bei den Verss. mit Hippursäure, Asparagin und Glykokoll gelang es nach der Vorschrift von JOLLES nicht, ein Bestehenbleiben der roten Farbe des KMnO_4 zu erzielen, sobald die zur B. des Harn-

stoffs erforderliche Menge des Oxydationsmittels zugesetzt war. Es begann sich Braunstein abzuschcheiden, u. es mußten 10—20 ccm KMnO_4 -Lsg. mehr als theoretisch notwendig hinzugegeben werden, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Alsdaun waren bei der Hippursäure 91,2 u. 88,5, beim Glykokoll 32,6—63,2 u. beim Asparagin 95,64 u. 96,07% des Gesamtstickstoffs in Ammoniak umgewandelt. Das, was JOLLES für *oxalsauren Harnstoff* gehalten u. als solchen mit gutem Resultat analysiert hat, konnte demnach nur zum allergeringsten Teil aus oxalsaurem Harnstoff bestanden haben. Der Vf. hat die von ihm gewonnenen Oxydationsprodd. nach JOLLES mit äth. Oxalsäurelsg. gefällt und genau analysiert. Die bei der Oxydation der Hippursäure erhaltene Substanz enthielt nur 0,34—0,63% N, hinterließ dagegen 54,5% feuerbeständigen Rückstand mit 6,91% MnO . — Ähnlich waren die Resultate in den anderen Fällen. — Auch die Oxydation der *Harnsäure* führt nicht, wie JOLLES (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1246; C. 1900. I. 1246) behauptet, quantitativ zur B. von Harnstoff; es ließen sich vielmehr 14,9 u. 17,7% des Stickstoffs der Harnsäure im Oxydationsprod. als Ammoniak nachweisen, u. in dem Oxalatnd. fanden sich 8,67 (16,22%) Gesamt- und 1,47 (1,55%) Ammoniakstickstoff; einer der Ndd. hinterließ beim Glühen 31,64% Rückstand und 1,78% MnO . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2674—79. 28/9. [7/8.] Med.-chem. Inst. d. Dtsch. Univ. Prag.) STELZNER.

W. Cramer, *Über α -disubstituierte Biguanide und Guanamine*. Von α -disubstituierten Biguaniden sind zwei isomere Reihen bekannt: die β -Reihe, bei welcher beide Substituenten in einer endständigen Aminogruppe sitzen, und die α -Reihe, bei welcher sie an einer endständigen Amino- und an der benachbarten Iminogruppe haften (EMICH, Monatshefte f. Chemie 12. 5). In der α -Reihe ist bisher nur das Nitrat des α -Diphenylbiguanids von BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 13. 1580) dargestellt worden, welcher den Guanylphenylthioharnstoff (aus Guanidincarbonat u. Phenylsenfö) bei Ggw. von Anilin mit Silbernitrat entschwefelte. — Der Vf. beobachtete, daß man durch Anlagerung freier disubstituierter Carbodiimide an Guanidin, sowie durch Entschwefelung der betreffenden disubstituierten Thioharnstoffe in Ggw. von Guanidin ebenfalls α -disubstituierte Biguanide erhält; von den beiden letzt-erwähnten Verff. erwies sich das zweite als das bequemere. — Für das aus Guanidin (I.) und Sulfocarbanilid, $\text{SC}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$, bezw. $\text{HS}\cdot\text{C}(:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, entstehende α -Diphenylbiguanid sind die Formeln II. und III. möglich, zwischen wel- zu entscheiden, jedoch auch die Bildungsweise aus Carbodiphenylimid, $\text{C}(:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$, und Guanidin nicht gestattet. Für Formel III. spricht, daß nur das Biguanid, so-

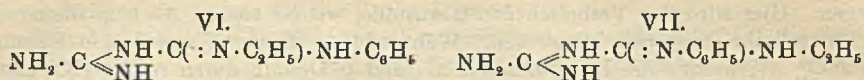


wie dessen Mono- und β -Disubstitutionsprodd. Kupfersalze liefern, nicht aber die α -Disubstitutionsprodd., in denen (bei Annahme dieser Formel) das H-Atom der NH-Gruppe des Guanidins, bezw. Biguanids bereits substituiert erscheint. — Für den Guanylphenylthioharnstoff BAMBERGER's sind die Formeln IV. und V. möglich; die

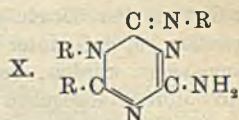
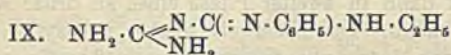
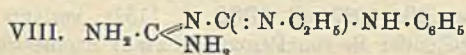


Entschwefelung in Ggw. von Anilin führt von der ersteren zu Formel II., von der letzteren zu Formel III. des α -Diphenylbiguanids. Für Formel V. wäre anzuführen, daß sich nur Guanidin und dessen symm. Diphenylderivat, nicht aber symm. Triphenylguanidin, in welchem das H-Atom der Imidgruppe des Guanidins ebenfalls

substituiert ist, mit Phenylsenföl vereinigen. — Sind die beiden Substituenten der α -Dialkylbiguanide verschieden, so erhöht sich die Zahl der möglichen Formeln auf 4; für das Phenyläthylbiguanid z. B. kommen die Formeln VI. bis IX. in Betracht.



— Durch Kondensation mit Fettsäuren gehen die Biguanide nach NENCKI in Guanamine über; bei den α -Dialkylbiguaniden führt die Reaktion analog zu Guanaminabkömmlingen vom Typus X.



Darstellung des α -Diphenylbiguanids, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_6$ (II. oder III.). Man l. Guanidinchlorhydrat in A., zerlegt das Salz mit der berechneten Menge Na-Äthylatlg., filtriert vom NaCl ab, vermischt das Filtrat mit 2 Teilen Sulfo-carbanilid und entschweifelt mit gefällttem HgO ; glitzernde, mikr. Prismen aus verd. A.; F. 167°; ll. in A.; sehr verd. SS.; unl. in W., Alkalien. — Chlorhydrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_6 \cdot \text{HCl}$, F. 234 bis 235°; wl. in k. W. — Pt-Salz, $(\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_6 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Gelbe Prismen aus W. — Das Nitrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_6 \cdot \text{HNO}_3$, schied sich aus W. in Nadelchen von blumenkohlartiger Gruppierung ab und schm. bei 216° unter heftiger Zers., während BAMBERGER 231° angiebt. — Durch einstündiges Kochen mit wasserfreier Ameisensäure ging das α -Diphenylbiguanid in *Diphenylformoguanamin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_5$, über; Krystalle aus verd. A.; F. 206°; ll. in verd. SS.; kl. in W. — Pt-Salz, $(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_5 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Gelbe Prismen aus W. — Mit Essigsäureanhydrid entstand dagegen *Acetyldiphenylacetoguanamin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ON}_5$; glitzernde Blättchen aus verd. A.; F. 217°; ll. in A., SS.; unl. in W., Alkalien. — Erwärmen mit Benzoësäureanhydrid in A. führte das α -Diphenylbiguanid lediglich in die Dibenzoylverb., $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_5$, über; gelbe Krystalle aus Bzl. + A.; F. 162°; wl. in A.; sl. in Bzl.; unl. in W., SS., Alkalien. — *α -Di-o-tolylbiguanid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_5$, durch Entschwefeln von Di-o-tolylthioharnstoff in Ggw. von Guanidin erhalten; prismatische Krystalle aus verdünntem A.; F. 178°. — Chlorhydrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_5 \cdot \text{HCl}$. Schm., aus W. umkrystallisiert, bei 245°. — *Di-o-tolylformoguanamin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_5$. Krystalle aus verd. A.; F. 255°. — *Acetyldi-o-tolylacetoguanamin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{ON}_5$. Krystalle aus A.; F. 191°. — *Di-p-tolylbiguanid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_5$. Kleine, in W. kl. Prismen mit $1\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ aus A., die bei 90° alkoholfrei werden, dann wieder erstarren und bei 140° von neuem schm. — Nitrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_5 \cdot \text{HNO}_3$. Nadeln aus W.; F. 218°. — *Di-p-tolylformoguanamin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_5$. F. 222°. — *symm.-Di-as-m-xyllylthioharnstoff*, $\text{CS}[\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2]_2$, aus *as-m-Xylidin* und CS_2 ; F. 152°. — Das *Di-as-m-xyllylbiguanid* liefs sich nur als zäher, grauweißer Sirup erhalten; das aus A. umkrystallisierte Chlorhydrat besafs die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_5 \cdot \text{HCl}$; das Nitrat schm. bei 203°. — *α -Phenyläthylbiguanid* (VI. bis IX.) wurde aus Phenyläthylthioharnstoff dargestellt; prismatische Krystalle aus verd. A.; F. 131—132°. — Der *Guanylphenylthioharnstoff* (IV. oder V.) läfst sich am leichtesten durch Zufügen der berechneten Menge Phenylsenföl zu einer alkoh. Lsg. von freiem Guanidin bereiten. — Bei der Entschwefelung mit Ag-Nitrat in Ggw. von *as-m-Xylidin* liefert er *α -as-m-Xyllylphenylbiguanid* als halb feste M. — Nitrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_5 \cdot \text{HNO}_3$. Nadelchen aus Wasser; F. 204°. — *α -o-Anisylphenylbiguanid* entstand aus Guanylphenylthioharnstoff durch Entschwefelung in Ggw. von o-Anisidin; das aus Wasser umkrystallisierte Nitrat, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ON}_5 \cdot \text{HNO}_3$, schm. bei 206°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2594—2603, 28/9. [24/7.] Chem. Abteil. d. pharmakolog. Inst. d. Univ. Berlin.)

STELZNER.

Richard Meyer, *Zur Theorie der Ringschließung*. (Schluß von S. 846.) Vf. führt in dem vorliegenden Schlufsaufsatz die neueren Stützen der BAEYER'schen Spannungstheorie vor und kommt dann zu den Spannungen in heterocyclischen Ringen. Hier wird das Verhalten der Harnstoffe, welche aus o-, m- u. p-Diaminen der Benzolreihe entstehen, verglichen. Während der Harnstoff aus dem o-Diamin beständig ist, werden die Harnstoffe aus m- und p-Diamin durch rauch. HCl glatt gespalten. (Naturwiss. Rdsch. 16. 493—96. 26/9. Braunschweig.) FROMM.

C. Engler u. W. Frankenstein, *Über Aktivierung des Sauerstoffs. VII. Mitteilung: Autoxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe*. Wie ENGLER schon früher gezeigt hat (s. Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1097; C. 1900. I. 1153), verläuft die *Autoxydation* so, daß unter vorübergehender B. von Peroxyden zwei Atome Sauerstoff angelagert werden, von denen dann in zweiter Phase eines an dritte Körper (sog. Acceptoren) abgegeben werden kann. Der Nachweis solcher Peroxyde gelang direkt beim Triäthylphosphin, indirekt durch quantitative Sauerstoffbestimmungen bei zwei Amylenen und einem Hexylen. Die von THELE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 666; C. 1900. I. 807) entdeckten *Fulvene* liefern direkt faßbare Peroxyde, besonders glatt in benzolischer Lsg.

Autoxydation des Dimethylfulvens, $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{C}_6\text{H}_4$. Diese Verb. liefert in 6 bis 7%ig. Benzollsg. mit Luft oder Sauerstoff geschüttelt nach 24 Stunden einen zuerst schleimigen, später körnigen, explosiven Nd. Licht und Wärme beschleunigen die Sauerstoffaufnahme stark. Bei Temperaturen über 35° erhält man aber nicht mehr das ursprüngliche explosive Prod., sondern sekundäre harzige Umsetzungsprod. (vgl. das ähnliche Verhalten des Terpentins, C. ENGLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1091; C. 1900. I. 1153). *Diperoxyd*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$. Aus der oxydierten Benzollsg. des Dimethylfulvens mit Ä. gefällt. Ausbeute 92%. Weißer, körniger Nd. Wird an der Luft staubtrocken. Explodiert bei 130° heftig, etwas gelinder beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure. In Bzl. und seinen Homologen, in A., Ä., Lg. etc. unl., in w. Nitrobenzol und w. Eg. l. unter Umsetzung. In k. Alkalien langsam unter Zers. l. Wirkt auf Titansäure oder Vanadinsäure nicht direkt oxydierend wegen seiner Unlöslichkeit, wohl aber beim Schütteln in Ggw. von Ä., Eg., A. oder Chlf., indem sich wahrscheinlich intermediär Hydrate (mit der Gruppe $\cdot\text{O}\cdot\text{OH}$) bilden. Wird beim Aufbewahren, besonders am Licht, gelb; verliert die explosiven Eigenschaften und wird in A., k. Eg. und in Alkalien l. (B. von Laktosen?). Schüttelt man das Peroxyd tagelang mit Ä., so zeigt dieser mit sehr verd. Chromsäure und Schwefelsäure deutlich Blaufärbung. Reagiert mit Jodkalium erst nach Zusatz von SS.

Methyläthylfulven, $\text{C}_9\text{H}_{12} = (\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C} : \text{C}_6\text{H}_4$. Darst. Aus Cyclopentadien und Methyläthylketon durch Natriumäthylat. Orangefarbene Fl. Kp. 185° ohne wesentliche Zers. Reagiert ganz analog dem Dimethylfulven. Das Diperoxyd entsteht etwas langsamer, hat aber dieselben Eigenschaften wie das der Dimethylverb.

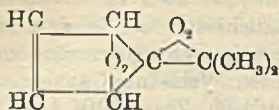
Die *Autoxydation des Methylphenylfulvens*, $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C} : \text{C}_6\text{H}_4$, verläuft noch langsamer, so daß eine Ausscheidung aus der Bzl.-Lsg. erst nach Wochen erfolgt. *Diperoxyd*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Weißes Pulver. In den meisten Mitteln unl. Verpufft beim Erhitzen. Wird durch Natronlauge allmählich gelöst. — *Dibenzylfulven* oxydiert sich so langsam, daß die Darst. des Peroxyds noch nicht gelang.

Die glatte *Autoxydation des Cyclopentadiens* wird durch die rasche Verharzung gehindert; ob ein oder zwei Mol. Sauerstoff aufgenommen werden, steht noch dahin.

Hälftige Abgabe des gebildeten Peroxydsauerstoffs an Acceptoren. Die reinen Peroxyde lassen sich aus Amylenen und Hexylen nicht gewinnen. Der Nachweis der Übertragung des hälftigen Sauerstoffs an Acceptoren liefs sich folgendermaßen führen: Hexylen wird in Bzl. mit indigoschwefelsaurem Natrium unter wiederholtem Nachgeben von Sauerstoff geschüttelt, bis keine Entfärbung mehr ein-

trat. Verbraucht wurden 99% der Menge Indigo, die erforderlich ist unter der Voraussetzung, daß primär gebildetes Peroxyd, $C_8H_{12}O_2$, ein Atom Sauerstoff abgibt. — Dimethylfulven verbrauchte unter ähnlichen Bedingungen die doppelte Menge Indigo; ein Beweis für die B. des Diperoxyds.

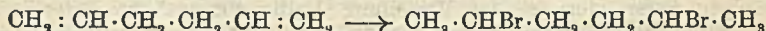
Von den möglichen Formeln des *Dimethylfulvendiperoxyds* halten Vff. die nebenstehende für die wahrscheinlichste; dabei legen die amorphe Beschaffenheit, Unlöslichkeit und relative Indifferenz den Gedanken nahe, daß man es mit einem polymeren Molekül zu thun hat. Nach den Beobachtungen von KRONSTEIN stehen Oxydations- und Polymerisationsvorgänge häufig in nahem Zusammenhang. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 2933—41. 28/9. [12/8.]) RASSOW.



Johannes Wislicenus, *Über die 2,5-Dimethyl-1,1-di-u.-1-monocarbonsäuren des Cyclopentans*. (Nach Versuchen von Kurt Peters, Otto Schramm u. Otto Mohr.) Das 2,5-Dibromhexan, welches entweder aus Methylbutallylcarbinol durch Anlagerung von HBr u. Ersatz von OH durch Br:

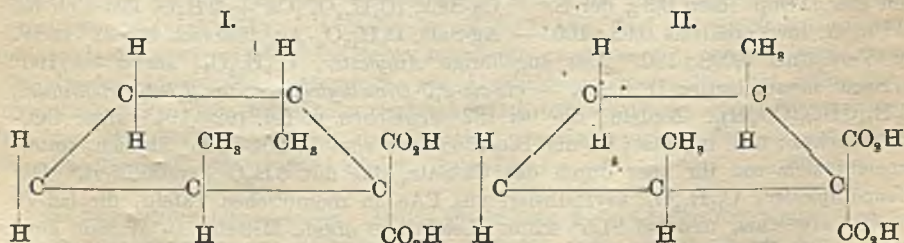


oder aus Diallyl durch Anlagerung von 2HBr:



darstellbar ist, wurde von PETERS (Dissertation, Leipzig 1892) mit Dinatriummalonester zu 2,5-Dimethylcyclopentan-1,1-dicarbonsäureester, $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ | \\ CH_2 \cdot CH(CH_3) \end{matrix} > C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$,

kondensiert. Bei der Verseifung lieferte dieser Ester 1. eine Dicarbonsäure vom F. 204—205°, welche beim Erhitzen in eine Monocarbonsäure vom F. 49—50° übergeht, und 2. eine Estersäure vom F. 81,5°, die durch CO_2 -Abspaltung zunächst zu einem Monocarbonsäureester (Kp. 187—188°) u. durch Verseifung desselben zu einer der unter 1 genannten isomeren Monocarbonsäure, F. 75—77°, führt. Diese Isomerie erklärte PETERS, voraussetzend, daß bei beiden SS. die Methylgruppen des Dimethylcyclopentans auf derselben Seite der Ringebene liegen, durch die Annahme, daß einmal CO_2 auf der Methylseite der Ringebene, das andere Mal auf der Wasserstoffseite abgespalten würde. Für das Vorhandensein von Derivaten des cis-trans-2,5-Dimethylcyclopentans fand PETERS keine Andeutungen. Als jedoch die Versuche von SCHRAMM (Dissertation, Leipzig 1895) in größerem Maßstabe wiederholt wurden, wurden in den Verseifungsprodd. außer den beiden PETERS'schen SS. noch 1. eine Monocarbonsäure vom F. 75—77° u. 2. eine Dicarbonsäure vom F. 192—194° aufgefunden. Die Konstitution der einzelnen SS. ergab sich nach SCHRAMM aus folgenden Thatsachen: 1. Die PETERS'sche Dicarbonsäure (F. 204—205°) liefert beim Abspalten von $1CO_2$ stets nur eine einzige Monocarbonsäure (F. 49—50°); diese S. ist daher als Dicarbonsäure des cis-trans-Dimethylcyclopentans (I.) anzusehen. 2. Die



SCHRAMM'sche Dicarbonsäure (F. 192—194°) liefert unter denselben Bedingungen

zwei isomere Monocarbonsäuren (F. 75–77° u. 26–30°); in dieser S. muß also die cis-cis-Modifikation (II.) vorliegen. 3. Aus der bereits von PETERS aufgefundenen Estersäure (F. 81,5°) entsteht durch CO₂-Abspaltung u. nachfolgende Verseifung die bei 75–77° schm. Monocarbonsäure; demnach leitet sich diese Estersäure von der cis-cis-Dimethylcyklopentandicarbonsäure ab.

Eine Erklärung für das Auftreten sowohl von cis-trans-, als auch von cis-cis-Dimethylcyklopentanderivaten findet SCHRAMM in der Möglichkeit, daß in dem zur Kondensation verwendeten Dibromhexan ein Gemisch stereoisomerer Dibromüre vorgelegen hat, die nach ihren Raumformeln den verschiedenen Weinsäuren analog zusammengesetzt sein müssen. Nun war es DEMJANOFF (Chem. Ztg. 1890. 145; C. 90. 521) gelungen, durch Ausfrieren aus Dibromhexan eine kristallinische Modifikation vom F. 38–39° abzuscheiden, und man konnte in dem festen u. dem flüssig bleibenden Dibromhexan die Meso- und die Racemform dieses Körpers vermuten. Nun muß aber, wie am Modell leicht ersichtlich, das Mesodibromhexan bei der Kondensation mit Dinatriummalonester zu Derivaten des cis-cis-Dimethylcyklopentans, die Racemform dagegen zu solchen des cis-trans-Dimethylcyklopentans führen. Deswegen stellte MOHR (Dissertation, Leipzig 1901) die Meso- u. die Racemform des Dibromhexans dar u. kondensierte jede einzelne mit Dinatriummalonester. Hierbei wurden die Voraussetzungen vollständig bestätigt. Das feste Dibromhexan (F. 38,2°) lieferte einen Ester, der bei der Verseifung 1. die PETERS'sche Estersäure vom F. 81,5°, 2. die Monocarbonsäure vom F. 75–77°, 3. die SCHRAMM'sche Dicarbonsäure F. 192–194°, also alles von cis-cis-Dimethylcyklopentan derivierende SS. lieferte. Das feste Dibromhexan hat also die Mesoformel zu erhalten. Das flüssige Dibromhexan liefert einen Ester, der bei der Verseifung fast ausschließlich die PETERS'sche Dicarbonsäure, F. 204–205°, ergibt. Da diese S. ein cis-trans-Derivat ist, so ergibt sich für das fl. Dibromhexan die Racemformel.

Hinsichtlich des experimentellen Ganges der Unters. muß auf das Original verwiesen werden, und es seien nur die Eigenschaften der dargestellten Verbb. hier angegeben: *Festes 2,5-Dibromhexan*, C₆H₁₂Br₂ (*Mesomodifikation*). Monokline Krystalle; F. 38,2°; K_{P16–17}. 98–100°; D⁶⁰. 1,5315; ll. in org. Mitteln. — *Fl. 2,5-Dibromhexan*, C₆H₁₂Br₂ (*Racem. Modifikation*). Stark lichtbrechendes Öl. K_{P13–14}. 94°. D^{11,0}. 1,5822; D⁶⁰. 1,5256. Der Geruch beider Modifikationen erinnert an Orangen und Pfefferminze. — *cis-trans-2,5-Dimethylcyklopentan-1,1-dicarbonsäure*, C₆H₈(CH₃)₂(CO₂H)₂. Schuppige Krystalle aus W. Erweicht bei 194° u. schm. bei 204–205° unter CO₂-Entw. Unl. in PAe.; in 300 Tln. W. von gew. Temp. l. Die Salze der Alkalien, Erdalkalien und des Kupfers sind ll., Pb- und Ag-Salz wl. — Ca-Salz, C₈H₁₀O₄Ca + 1/2 H₂O. Durch Veresterung der S. mit A. und HCl entstehen der *Monoäthylester*, C₁₁H₁₈O₄ (F. 54° ll. in PAe., l. in 500 Tln. W. bei gew. Temp.), und der *Diäthylester*, C₁₃H₂₂O₄ (Öl; K_{P20}. 133°; D. 1,022). — *cis-trans-2,5-Dimethylcyklopentan-1-monocarbonsäure*, C₆H₇(CH₃)₂·CO₂H. B. Aus der bei 204–205° schm. Dicarbonsäure durch Erhitzen. Sechsstellige Tafeln aus PAe. F. 49–50°; 100 Tle. W. von gew. Temp. lösen 0,3 g der S. — Ca-Salz, (C₈H₁₃O₃)₂Ca + 2H₂O, löst sich bei 21° in A. im Verhältnis 0,98 : 100. — Ag-Salz, C₈H₁₃O₃·Ag, löst sich bei 22° in W. im Verhältnis 0,098 : 100. Der zugehörige *Äthylester*, C₁₀H₁₆O₃, siedet bei 190° u. riecht mentholartig; D. 0,926. — *cis-cis-2,5-Dimethylcyklopentan-1,1-dicarbonsäure*, C₆H₈(CH₃)₂(CO₂H)₂. Nadeln, die bei 182° erweichen u. bei 192–194° unter CO₂-Entw. schm.; unl. in PAe.; ist der Dicarbonsäure vom F. 204–205° ähnlich, unterscheidet sich von ihr aber durch das Ca-Salz, das mit 6H₂O kristallisiert. Der *Monoäthylester*, C₁₁H₁₈O₄, kristallisiert aus PAe. in rhombischen Tafeln, die bei 78 bis 79° erweichen und bei 81,5° schm. Leichtl. in organ. Mitteln; in W. von gew. Temp. l. im Verhältnis 0,081 : 100. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Alkali und Erdalkalisalze sind ll. in W., Cu-, Pb-, Ag-Salz wl. Der *Diäthylester*, C₁₃H₂₂O₄, ist ein ge-

würzig riechendes Öl von Kp_{20} , 138°. D. 1,019. — *cis-cis-2,5-Dimethylcyclopentan-1-monocarbonsäure*, $C_6H_7(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Sechs- oder vierseitige Tafeln aus PAe.; erweicht bei 73°, schm. bei 75–77°; flüchtig mit Wasserdämpfen; ll. in organ. Mitteln; in kaltem W. l. im Verhältnis 1 : 1000. Ca-Salz, $(C_6H_{13}O_2)_2Ca + 2H_2O$, in A. von 21° l. im Verhältnis 2,82 : 100. Ag-Salz, $C_6H_{13}O_2 \cdot Ag$, in W. von 21° l. im Verhältnis 0,13 : 100. Der *Äthylester*, $C_{10}H_{18}O_4$, ist eine campher-mentholartig riechende Fl. vom Kp. 187–188°; D. 0,920. — Die *isomere cis-cis-2,5-Dimethylcyclopentan-1-monocarbonsäure*, $C_6H_7(CH_3)_2 \cdot CO_2H$, vom F. 26–30°, ist infolge ihrer grossen Löslichkeit in organ. Mitteln schwer zu reinigen und konnte nicht genauer untersucht werden. 100 Tle. W. von gew. Temp. lösen ca. 0,25 g der Säure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2565–83. 28/9. [22/7.] Leipzig. Univ.-Lab.) PRAGER.

A. Werner, *Über Acetylacetonverbindungen des Platins*. Der Vf. hat eine Reihe von Acetylacetonderivaten der Platinelemente dargestellt, deren Konst. aus dem Verhalten der Verb. gegen Eisenchlorid abgeleitet wurde. In den im folgenden angeführten Konstitutionsformeln bedeutet Ac den Rest $(CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3)$. *Verbindung* $C_6H_7O_2Cl_2KPt = (KCl)PtCl(Ac)$. B. Eine sd. Lsg. von K_2PtCl_4 wird mit Acetylaceton und Kalilauge versetzt; nach kurzer Zeit scheidet sich die Verb. in orangefarbenen Tafeln aus; sie ist in W. zll., in organ. Mitteln unl. Die wss. Lsg. wird durch Salzsäure nicht gefällt. Mit $FeCl_3$ entsteht keine Rotfärbung. *Verbindung* $C_{10}H_{14}O_4ClKPt = (K \cdot Ac)PtCl(Ac)$ krystallisiert aus der Mutterlauge der vorigen Verb. bei längerem Stehen in hellgelben, derben Krystallen. Das Salz ist in W. ll., in organ. Mitteln unl.; beim Schütteln der alkal. Lsg. mit Methylsulfat scheint ein Methylderivat zu entstehen. Die konz. Lsg. des Salzes giebt mit $FeCl_3$ einen braunen Nd., der in W. mit rotbrauner Farbe l. ist. Salzsäure schlägt aus der wss. Lsg. die *freie Säure* $C_{10}H_{16}O_4ClPt = (H \cdot Ac)PtCl(Ac)$ nieder. Die letztere tritt in zwei Modifikationen auf, einer in W. leichter löslichen, durch Mineralsäuren in hellgelben Schuppen fällbaren (Enolform), und einer schwerer löslichen, nicht fällbaren Form (Ketoform). Die Substanz ist in Chlf. und Bzl. ll., weniger in A., fast unl. in Ä.; reichlich l. sie sich in Alkalien. — *Verbindung* $C_{10}H_{14}O_4ClPtRb = (Rb \cdot Ac)PtCl(Ac)$. Bildung. Aus der ammoniakalischen Lösung der vorigen Verbindung mit Rubidiumchlorid. Goldgelbe Nadeln aus Alkohol. — *Verbindung* $C_{10}H_{14}O_4Cl_2Na_2Pt + 5H_2O = (NaCl)PtCl(Ac) \cdot (Ac \cdot Na) + 5H_2O$. Bildung. Ein warmes Gemisch von K_2PtCl_4 -Lösung und Acetylaceton wird mit Natronlauge versetzt. Goldgelbe, langgestreckte Säulen, die im Exsikkator verwitern. Die wässrige Lösung giebt mit $FeCl_3$ eine dunkelrote Färbung. Erhitzt man die wässrige Lösung des Salzes, so färbt sie sich dunkel und es erfolgt Zerfall in $NaCl$ und eine *Verbindung* $C_{10}H_{20}O_6Cl_2NaPt$. Um letztere zu isolieren, kühlt man die Flüssigkeit, bevor Schwarzfärbung eingetreten ist, ab, salzt aus und extrahiert den getrockneten Niederschlag mit Chloroform. Aus letzterem krystallisiert die Verb. in seidglänzenden, grünlich gelben Nadeln, welche die Zus. $(Na \cdot Ac)PtCl(Ac) + 2H_2O + CHCl_3$ haben. Das Salz ist in W. sl. mit gelber Farbe; aus der wss. Lsg. wird durch Salzsäure die freie S. gefällt. — *Platinacetylacetonat*, $C_{10}H_{14}O_4Pt = Pt(Ac)_2$. B. K_2PtCl_4 -Lsg. wird mit Kalilauge versetzt und so lange erwärmt, bis die Farbe braungelb geworden ist; hierauf setzt man Acetylaceton hinzu und erwärmt bis zur Abscheidung eines gelben Nd. Aus Bzl. krystallisiert die Verb. in schönen, wahrscheinlich benzolhaltigen, gelben Krystallen; in organ. Mitteln ist sie l.; mit $FeCl_3$ reagiert die Verb. nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2584–93. 28/9. [19/7.] Zürich. Univ.-Lab.) PRAGER.

H. Ley, *Über Oxyamidine*. (Dritte Mitteilung über Acylhydroxylamine.) Als Oxyamidine bezeichnet der Vf. Verb., welche sich von der tautomeren Form der Amidoxime, $R \cdot C(:NR') \cdot NH \cdot OH$, dadurch ableiten, dass das H-Atom der Gruppe

NH·OH durch Alkyl ersetzt ist. Die Verb. entstehen durch Einw. von β -Benzylhydroxylamin auf die betreffenden Imidchloride:



Möglicherweise muß die Konstitution der Oxyamide durch die tautomere Formel $R \cdot C \cdot NHR^I$ $\begin{matrix} \diagup \\ O-NR^{II} \end{matrix}$ ausgedrückt werden, worüber noch Unterss. angestellt werden sollen. Die Oxyamide besitzen sehr schwach saure und sehr schwach basische Eigenschaften. Sie bilden wahrscheinlich zwei Reihen von Metallverb., in denen das Metall entweder an O oder an N gebunden ist, entsprechend den Formeln $R \cdot C(:NR^I) \cdot NR^{II} \cdot OMe$ und $R \cdot C \cdot NMeR^I$ $\begin{matrix} \diagup \\ O-NR^{II} \end{matrix}$; zum ersten Typus gehören die durch W.

völlig hydrolysierten Alkalisalze, zum letzteren die Merkurisalze, welche in alkoh.-wss. Lsg. selbst in der Hitze durch NaOH nicht verändert werden. Charakteristisch sind auch die Cu-, Co- u. Ni-Salze der Oxyamide, über deren Konstitution aber nichts Bestimmtes ausgesagt werden kann. Mit $FeCl_3$ geben die Oxyamide in alkoh. Lsg. eine blaue, in äth. Lsg. eine bordeauxrote, mit Manganacetat in alkoh. Lsg. eine braune bis braunschwarze Färbung. Werden die Oxyamide in Chlf.-Lsg. mit Pikrylchlorid erwärmt, so entsteht eine gelbe Lsg. mit grüner Fluoreszenz. Ammoniakalische $AgNO_3$ -Lsg. wird in der Wärme durch Oxyamide sogleich reduziert.

1,2-Diphenyl-3-benzylxyamidin, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$. B. Man versetzt 9,6 g salzsaures β -Benzylhydroxylamin mit einer aus 1,4 g Natrium bereiteten alkoh. Natriumäthylatlg. und fügt in kleinen Portionen unter Kühlung einer äth. Lsg. von 6,6 g Benzanilidimidchlorid hinzu; nach 10 Stdn. wird das Lösungsmittel im Vakuum bei 25–30° verdampft und der Rückstand mit 50 ccm W. versetzt. Beim Ausäthern geht ein Teil des Oxyamidins in den Ä.; der Rest scheidet sich aus der wss. Lsg. beim Stehen als Chlorhydrat aus. Das Oxyamidin krystallisiert aus Essigäther + Lg. in langen, stark lichtbrechenden Nadeln vom F. 150°. Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{10}ON_2Cl$, bildet Nadeln vom F. 194°; die wss. Lsg. reagiert sauer; die Bestimmung der Leitfähigkeit ergibt, daß das Oxyamidin eine viermal schwächere Base als Anilin ist. Das Pt-Doppelsalz bildet braune, anscheinend oktaëdrische Krystalle (aus A.). Das Kobaltsalz des Oxyamidins, $Co(C_{20}H_{17}ON_2)_2$, bildet olivgrüne, unl. Nadelchen. Merkurisalz, $Hg(C_{20}H_{17}ON_2)_2$. B. 1,5 g Oxyamidin werden in alkoh. Lsg. mit einer wss. Lsg. von 0,7 g Sublimat versetzt u. zu dem h. Gemisch 7,5 ccm n. Natronlauge gegeben. Glänzende, gelbe Nadeln; wl. in W., l. in verd. A. — Doppelsalz, $Hg(C_{20}H_{17}ON_2)_2 + Hg(C_2H_3O_2)_2$. B. Bei Zusatz von 1,6 g Hg-Acetat zur Lsg. von 1,5 g Oxyamidin in A. Hellgelbe Nadeln aus A.; durch überschüssiges Natron wird nur die dem Acetat entsprechende Menge Hg gefällt. — *o-Benzyläther des 1,2-Diphenyl-3-benzylxyamidins*, $C_{21}H_{24}ON_2$. B. Man erhitzt 3 g Oxyamidin mit der berechneten Menge Natriumäthylat und 0,9 g Benzylchlorid in A. am Rückfluskühler. Weiße Nadeln. F. 99°. Daneben scheint der N-Benzyläther (Blättchen, F. 163°) zu entstehen. — *Pikryläther des 1,2-Diphenyl-3-benzylxyamidins*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot N(C_7H_7) \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2)_3$. Orangerote, grünschimmernde Krystalle; F. 130–131° (unter Zers.); ll. in Chlf., wl. in A.; die Chlf.-Lsg. fluoresziert grün. — *1-o-Tolyl-2-phenyl-3-benzylxyamidin*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$, bildet ein bronzefarbiges, in A. wl. Cu-Salz, $Cu(C_{21}H_{19}ON_2)_2$. — *1-m-Nitrophenyl-2-phenyl-3-benzylxyamidin*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot N(C_7H_7) \cdot OH$. B. Aus Benzenitroanilidimidchlorid (Tafeln, F. 80–82°) u. β -Benzylhydroxylamin. Goldblonde Nadeln; F. 171°; l. in h. Bzl., A., Essigäther, wl. in Ä. Cu-Salz, braunrote Blättchen. Co-Salz, $Co(C_{20}H_{16}O_3N_3)_2$, braune Nadeln, wl. in A. Ni-Salz, $Ni(C_{20}H_{16}O_3N_3)_2$, orangegelber Nd.; wl. — *1- β -Naphthyl-2-phenyl-3-benzylxyamidin*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_{10}H_7) \cdot$

$N(C_2H_5)_2 \cdot OH$. Gelbliche Nadeln aus A.; F. 175°. Cu-Salz, $Cu(C_{10}H_{19}ON_2)_2$, rotbraune Blättchen, wl. in A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2620—31. 28/9. [5/7.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) PRAGER.

Ralph H. Mac Kee, *Über die Sauerstoffäther der Harnstoffe: Methyl- und Äthylisoharnstoff*. Die Arbeit, welche sich an die Unterss. über Isocarbamilide von DAINS (J. Chem. Soc. London 21. 136; C. 99. I. 828) und STIEGLITZ (Amer. Chem. J. 21. 101; C. 99. I. 737) anschließt, bringt im wesentlichen eine Zusammenfassung und teilweise Erweiterung der schon früher in vorläufigen Mitteilungen veröffentlichten Resultate (vgl. STIEGLITZ und MAC KEE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1494; 33. 807. 1517; C. 99. II. 111; 1900. I. 848; II. 40).

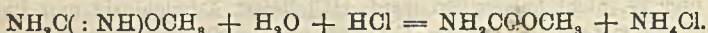
I. Die Sauerstoffäther der Monoalphyliarnstoffe. Sie entstehen aus substituierten Cyanamiden durch Behandlung mit Alkohol und HCl. *Äthylphenylisoharnstoff*, $NH : C(NHC_6H_5)OC_2H_5$, aus Phenylcyanamid, A. und HCl. Chlorhydrat, $C_6H_{13}N_2OCl$, weiße Krystalle, F. 110° u. Entw. von Äthylchlorid, l. in W., A., Chlf., unl. in Bzl., Lg., Ä. Kann ohne Zersetzung aus W. krystallisiert werden. Chloroplatinat, F. 160° unter Zers. Der Äthylphenylisoharnstoff wird durch Einw. von Luft und W. nicht angegriffen, verd. HCl liefert Äthylchlorid und Phenylharnstoff; NH_3 wirkt nicht ein. Beim Erhitzen mit Anilin entstehen Monoäthylanilin, Äthylamin, Monophenylharnstoff und Diphenylharnstoff. Der Phenylisoharnstoff-äthyläther läßt sich leicht benzoylieren. Es entsteht eine Mischung der beiden isomeren Benzoylderivate $C_6H_5NHC(: NCOC_6H_5)OC_2H_5$ u. $C_6H_5CO(NC_6H_5)C(: NH) \cdot OC_2H_5$, welche sich nicht trennen ließen. Das Hauptprod. in der Kälte ist die erste symmetrische Verb. Zu Vergleichszwecken wurden ferner dargestellt: *Monophenylguanidin*, $C_6H_5NHC(: NH)NH_2$, aus Cyanamid und Anilinchlorhydrat in absol. A. Krystalle aus Bzl., F. ca. 66°, l. in W., A., Ä., h. Chlf. u. h. Bzl. Ist hygroskopisch und zieht an der Luft CO_2 an, zers. sich bei Dest. im Vakuum. Chloroplatinat, $(C_7H_9N_3)_2H_4PtCl_6$, F. 197—198°, l. in W. und h. A. — *Dibenzoylphenylguanidin*, $C_6H_5CONH \cdot C(: NCOC_6H_5)NHC_6H_5$, aus dem Phenylguanidin und Benzoylchlorid in verd. KOH-Lsg. Krystalle aus A., F. 183,5°.

Methylphenylisoharnstoff. Chlorhydrat, $C_8H_{11}ON_2Cl$, Krystalle, welche an der Luft zerfließen. F. 90° unter Gasentw. und Zurücklassung von Monophenylharnstoff. L. in W. und den meisten Lösungsmitteln außer Ä., Lg. und Bzl. Die wss. Lsg. ist neutral zu Lackmus. Sulfat, $(C_8H_{11}N_2O)_2SO_4$, Platten aus Aceton. F. 139°. Bei der Benzoylierung des Methylphenylisoharnstoffs entstehen zwei isomere Benzoylderivate. Der *symmetrische Methylbenzoylphenylisoharnstoff*, $C_6H_5CONHC(: NC_6H_5) \cdot OCH_3$, bildet ein Öl, welches sich mit HCl in Methylchlorid u. Benzoylphenylharnstoff zers. Er bildet Salze sowohl mit SS. als auch mit Basen. — *Asymmetrischer Methylbenzoylphenylisoharnstoff*, $(C_6H_5CONC_6H_5)C(: NH)OCH_3$. Krystalle aus Lg. F. 64—65°. Liefert beim Erhitzen im HCl-Strom *asymmetrischen Benzoylphenylharnstoff*, $C_{14}H_{17}N_2O_2 = C_6H_5CONC_6H_5CONH_2$, Krystalle aus A. F. 146°. Aus Methylphenylisoharnstoff und Phenylisocyanat in absol. äth. Lsg. entsteht *Methylsym.-diphenylisobiuret*, $C_{15}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(OCH_3) : NCONHC_6H_5$. Krystalle aus Ä. + Lg., F. 111°, l. in Chlf., A., Ä., unl. in Lg. Liefert bei Einw. von HCl Methylchlorid und α -Diphenylbiuret.

Äthyltolylisoharnstoff (o-Tolylimidocarbaminsäureäthylester), $C_{10}H_{14}N_2O = NH_2 \cdot C(: NC_7H_7)OC_2H_5$, aus o-Tolylcyanamid (1 Mol.), A. (10 Mol.) und HCl (2 Mol.). Öl, Kp_{10} , 144°. Beim Erhitzen im HCl-Strom entsteht Mono-o-tolylharnstoff (F. 190°) und Äthylchlorid. Chloroplatinat, $(C_{10}H_{16}N_2O)_2PtCl_6$, orangegelbe, hexagonale Prismen, F. 177° unter Gasentw. — *Äthyl- α -methyl- α -diphenylisobiuret*, $C_{17}H_{19}O_2N_2 = C_6H_5NCH_2 \cdot C(OC_2H_5) : N \cdot CONHC_6H_5$, entsteht aus Äthylmethylphenylisoharnstoff und Phenylisocyanat. Krystalle aus A., F. 115—116°. HCl bei gewöhnlicher oder

höherer Temperatur bewirkt Zers. in Äthylchlorid und das *Biuret* $C_6H_5 \cdot N \cdot CH_3 \cdot CONH \cdot CONHC_6H_5$. Ein Teil des letzteren wird dabei verseift zu Anilin u. Methyl-anilin, welche dann wieder zum Teil durch das anwesende Äthylchlorid äthylirt werden. — *Methyl-as-methylphenylisoharnstoff* (*Imidophenylmethylcarbaminsäuremethylester*), $C_6H_5 \cdot NCH_3C(:NH)OCH_3$, Öl, $K_{p_{11}}$, 120°. Pt-Salz, $(C_6H_5N_2O)_2PtCl_6$. — *Methyl-as-äthylphenylisoharnstoff* zers. sich mit HCl analog der Äthylmethylverb. Chlorhydrat, $C_6H_5NC_2H_5C(:NH)OCH_3 \cdot HCl$, F. 107° unter Entw. von Methylchlorid, unl. in Bzl., Lg., Ä., l. in W. Die wss. Lsg. ist neutral zu Lackmus.

II. Die Sauerstoffäther des Harnstoffs. *Methylisoharnstoff*, $NH_2C(:NH) \cdot OCH_3$. Das Chlorhydrat entsteht am besten beim Einleiten von 1 Mol. HCl in eine Lsg. von 1 Mol. Cyanamid in 25 Mol. Methylalkohol. Aus dem Chlorhydrat erhält man den freien Harnstoff durch Einw. von KOH in großem Überschufs. An der Luft unter H_2O - u. CO_2 -Aufnahme zerfallende, starke Base. F. aus Ä. krystallisiert 44–45°, K_p , 82°, zers. sich bei 100° unter gewöhnlichem Druck. Besitzt rüsigen Geruch, ist mit A. u. Ä. flüchtig. Beim Erhitzen mit verd. wss. HCl entsteht Harnstoff u. Methylchlorid, daneben aber tritt noch eine Zers. in geringerem Grade unter B. von Methylurethan und Chlorammonium auf nach der Gleichung:



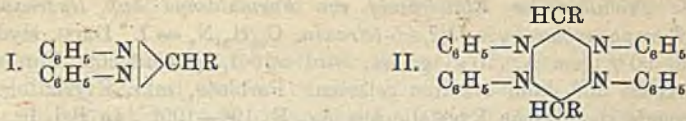
Benzoylmethylisoharnstoff, $C_6H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CONH \cdot C(:NH)OCH_3$, monokline Prismen, F. 120°, ll. in A. und Ä., reagiert sowohl als Base, als auch als S. und bildet Salze mit Metallen, welche wahrscheinlich die Konstitution $C_6H_5C(OM):N \cdot C(:NH) \cdot OCH_3$ besitzen. Beim Erhitzen mit HCl entsteht Methylchlorid und der Harnstoff $C_6H_5CONHCONH_2$. — *Methylphenylisobiuret* (*Phenylureidoimidoameisensäuremethylester*), $C_6H_{11}O_2N_3 = (C_6H_5NHCON:)COCH_3 \cdot NH_2$, entsteht aus Methylisoharnstoffchlorhydrat u. Phenylisocyanat in stark alkal. Lsg. Vierseitige Prismen, F. 89,5–90°. Chlorhydrat, $C_6H_{13}N_3O_2Cl$, F. 133° unter Gasentw. Beim Kochen des Methylphenylisobiurets mit verd. HCl entsteht Methylchlorid und *α-Phenylbiuret*, $C_6H_5NHCONHCONH_2$, Krystalle aus W., F. 156–156,5°, l. in A., unl. in Ä.

Analog dem Methylisoharnstoff entsteht *Äthylisoharnstoff* (*Imidoäthylcarbamat*), $NH_2C(OC_2H_5)NH$, stärkere Base als Ammoniak, F. 42°, $K_{p_{10}}$, 89°. Zers. sich mit HCl analog dem Methylharnstoff. Chlorhydrat, $NH_2C(:NH)OC_2H_5 \cdot HCl$, rhombische Platten, F. 123–124° unter Entw. von Äthylchlorid. Die wss. Lsg. ist neutral. Chloroplatinat, $(NH_2 \cdot COC_2H_5 : NH)_2PtCl_6$, vierseitige, dunkelgelbe Platten aus A., welche bald infolge von Verlust von Krystallisationsalkohol hellgelb und undurchsichtig werden. F. 178,5° unter Zers., l. in W., A., Chlf., unl. in Ä. — *Äthylphenylisobiuret* (*Phenylureidoimidoameisensäureäthylester*), $C_6H_5NH \cdot CO \cdot NH \cdot COC_2H_5 : NH$, entsteht analog der Methylverb. Monokline Prismen, F. 85,5–86°. Mit HCl entsteht Phenylbiuret und Äthylchlorid. Chlorhydrat, $C_{10}H_{11}N_3O_2Cl$, F. 141° unter Zersetzung.

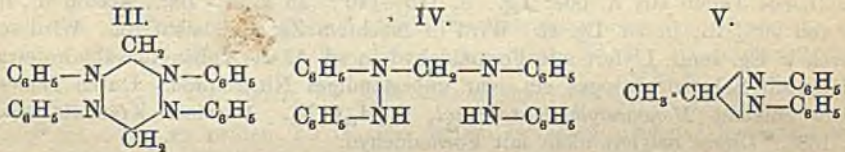
III. Die Hydrolyse des Chlorhydrats des Imidobenzoësäureäthylesters und des Chlorhydrats des Äthylphenylisoharnstoffs. Da sich die Chlorhydrate der Imidoäther, $RC(:NH)OR$, und diejenigen der Harnstoffäther, $RNHC(:NH)OR$, gegen W. verschieden verhalten, hat Vf. die Hydrolyse der Chlorhydrate der beiden oben erwähnten Verb., als Repräsentanten der beiden Klassen von Verb., quantitativ verfolgt. Er fand, dass das Chlorhydrat des Imidobenzoësäureäthylesters in ca. $\frac{1}{12}$ n.-Lsg. zu fast 1%, das des Äthylphenylisoharnstoffs überhaupt nicht hydrolysiert wird. Imidobenzoësäureäthylester ist eine ziemlich starke Base, welche leicht ionisiert wird, Äthylphenylisoharnstoff dagegen ist eine noch stärkere Base, deren Affinitätskonstante nahe der des Kalium- oder Natriumhydroxyds ist. (Amer. Chem. J. 26. 209–64. 22/9. University of Chicago. Kent. Chemical Laboratory.)

FAHRENHORST.

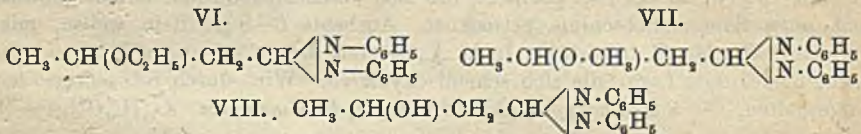
Berthold Basso, *Studien über Hydrazoverbindungen*. II. Über die Einwirkung von Hydrazobenzolen auf Aldehyde. Bei der Einw. gleicher Moleküle Hydrazobenzol und Aldehyd aufeinander können entweder Derivate des *Hydrazimethylens* (I.) oder, indem je 2 Mol. in Rk. treten, Derivate des *Hexahydro-tetrazins* (II.) entstehen. Die



bisher beschriebenen Derivate dieser beiden Klassen sind durchweg farblos mit Ausnahme der *Hydrazoine*, die HOMOLKA und CORNELIUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 2239) aus Hydrazobenzol und Aldehyden der aromatischen Reihe gewonnen haben. Vf. hat mit LUMMERZHEIM und RÜLKE die *Hydrazoine* nicht wieder bekommen können, sondern immer nur gelb bis rot gefärbte Gemenge von Azobenzol mit Benzaldehyd. Sehr leicht reagiert dagegen *Formaldehyd* mit *Hydrazobenzol*, man erhält *1,2,4,5-Tetraphenylhexahydro-1,2,4,5-tetrazin* (III.) und unter anderen Temperaturbedingungen *Methenbishydrazobenzol* (IV.).



Acetaldehyd giebt mit *Hydrazobenzol* einerseits *3-Methyl-1,2-diphenylhydrazimethylen* (V.), andererseits Prodd., die sich von Kondensationsprodd. des Acetaldehyds mit sich selbst und den zur Verdünnung gewöhnlich angewandten Alkoholen bilden. So erhält man in Äthylalkohol ein Derivat des β -Äthoxybutyraldehyds, $\text{CH}_3\text{---CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{---CH}_2\text{---CHO}$, das *3- α -Äthopropyl-1,2-diphenylhydrazimethylen* (VI.), in Methylalkohol das entsprechende *Methoxylderivat* (VII.) und in PAe.-Lsg. das Aldolderivat, *3- α -Oxypropyl-1,2-diphenylhydrazimethylen* (VIII.).



Alle diese Verb. haben das einfache Molekül, sind krystallinisch, farblos und in reinem Zustand beständig.

Propylaldehyd liefert mit *Hydrazobenzol* zwei Verb. vom F. 193° und 152°, *Önanthol*, eine Verb., F. 133°; alle drei sind nach ihrem Molekulargewicht keine Hydrazimethylderivate.

Nitroderivate des Hydrazobenzols (p-p'-Dinitro- und 2,4,6-Trinitrohydrazobenzol) reagieren nicht mit Aldehyden; *methylsubstituierte Hydrazobenzole* aber mit derselben Leichtigkeit wie die Muttersubstanz. Mit größter Leichtigkeit reagiert das *s-Dibenzylhydrazin* mit Aldehyden.

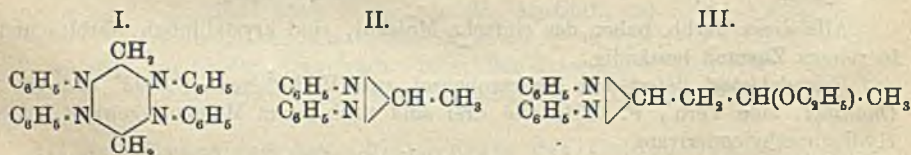
Während aus *Hydrazobenzol* und *Benzoylchlorid* von STERN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 380) nur *Dibenzoylbenzidin* erhalten wurde, läßt sich beim Kochen der Komponenten in Ä. unter Zusatz von Magnesiumoxyd *Monobenzoylhydrazobenzol* gewinnen. (Wird fortgesetzt.) (J. pr. Chem. [2] 64. 129—35. 16/9. Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.)

RASSOW.

des Benzaldehyds und aliphatischer Aldehyde auf Hydrazobenzol. (Vergl. das vorstehende Ref.) Hydrazobenzol zeigte nach Krystallisation aus A. oder PAe. den konstanten F. 126—127°; es ist geruchlos; der von A. W. Hofmann beschriebene Camphergeruch ist nicht wahrzunehmen.

I. Die Produkte der Einwirkung von Formaldehyd auf Hydrazobenzol. — 1. 1,2,4,5-Tetraphenylhexahydro-1,2,4,5-tetrazin, $C_{26}H_{24}N_4 = I$. Darst. Hydrazobenzol (2 g) in sd. 90%igem A. (10 g) gelöst, wird mit 1,5 g käuflicher Formaldehydsg. eben aufgekocht und dann erkalten gelassen. Farblose, mkr. Krystallblättchen aus Bzl., glänzende rhombische Krystalle aus A. F. 198—199°. In Bzl. ll., in A. wl., in Ä. und PAe. swl. Ist in reinem Zustand haltbar. Ist gegen Alkalien ziemlich beständig; wird von starken Mineralsäuren schon in der Kälte, von verd. Salzsäure und Essigsäure in der Wärme aufgespalten. Salpetersäure (D. 1,41) liefert Tetranitrozobenzol; bei -10° erhält man Azobenzol. K. konz. Schwefelsäure spaltet den Tetrazinring auf und lagert das Hydrazobenzol zu Benzidin um. — 2. Methenbisdiazobenzol, $C_{26}H_{24}N_4 = CH_3[N(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5]_2$. Darst. 2 g Hydrazobenzol werden in 10 g 90%igem A. sd. gelöst und zu der abgekühlten, aber noch klaren Lsg. 1 g Formaldehydsg. getropft. Ausbeute 70—80%. Farblose, glänzende, rhomboëdrische Tafeln aus A. oder Lg. F. 145—146°. In k. Ä., Bzl., Aceton ll., in h. A. von 90% ll., in sd. Lg. zl. Wird in feuchtem Zustand leicht rot. Wird schon durch k. Eg. zers. Liefert mit Formaldehyd in sd. A. Tetraphenylhexahydrotetrazin. Giebt mit Salpétrigsäuregas ein sehr unbeständiges Nitrosprod. Durch Thioessigsäure entsteht Monoacetylhydrazobenzol, $C_{14}H_{14}O_2N_2$. Farblose Krystalle aus A. F. 159°. Dieses reagiert nicht mit Formaldehyd.

II. Produkte der Einwirkung von Acetaldehyd auf Hydrazobenzol. Hydrazobenzol giebt in sd. A. mit einem Mol. Acetaldehyd behandelt eine Verb. vom F. 150—151°; bei Anwendung von überschüssigem Aldehyd entsteht eine Verb. F. 68°, die sich auch aus der ersteren durch erneute Behandlung mit Aldehyd u. A. gewinnen läßt. — 3-Methyl-1,2-diphenylhydrazimethylen, $C_{14}H_{14}N_2 = II$. Darst. 10 g Hydrazobenzol werden mit 2,5 g Acetaldehyd übergossen und die durch die Reaktionswärme verdampfte Aldehydmenge ersetzt; die erkaltete M. wird nach Beseitigung des gebildeten W. mit 15 g w. A. zur Lsg. gebracht, das sich abscheidende Prod. mit A. gewaschen und unter Sauerstoffabschluß getrocknet. Ausbeute 6—8 g. Rein weisse, mikrokrySTALLINISCHE M. F. 150—151°. In k. Ä., Aceton, Bzl., Chlf. ll., in h. A. zl. Giebt leicht übersättigte Lsgg., die sich schnell oxydieren. Wird durch SS. äusserst leicht aufgespalten. — 3- α -Äthoxypropyl-1,2-diphenylhydrazimethylen, $C_{18}H_{22}ON_2 = III$.



Darst. 1,8 g Hydrazobenzol werden in 10 g A. von 90% sd. gelöst und nach dem Erkalten mit 1,5 g Acetaldehyd versetzt; nach einigen Stunden erfolgt beim Schütteln Krystallabscheidung. Farblose, durchsichtige, rhombische Krystalle vom F. 67—68°. In k. Ä., PAe., CS_2 , CCl_4 , Bzl., Chlf. sl., in h. A. u. Methylalkohol ll. Wird durch SS. sehr leicht zers. Beim Erhitzen mit Hydrazobenzol in alkoh. Lsg. entsteht Methyl-diphenylhydrazimethylen, $C_{18}H_{22}ON_2 + C_{12}H_{18}N_2 = 2C_{14}H_{14}N_2 + C_2H_6O$. Beim Erhitzen mit Holzgeist bildet sich Methoxypropyldiphenylhydrazimethylen. — 3- α -Oxypropyl-1,2-diphenylhydrazimethylen, $C_{16}H_{18}ON_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHN}_2 \cdot (C_6H_5)_2$. Darst. Aus Hydrazobenzol und Acetaldehyd in PAe. neben etwas Methyl-diphenylhydrazimethylen vom F. 150—151°. Derbe, weisse Nadeln von farnkraut-

ähnlichem Habitus. F. 116—117°. — *3-α-Methopropyl-1,2-diphenylhydraximethylen*, $C_{17}H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot CHN_2(C_6H_5)_2$. Darst. Wie bei der Äthylverb., aber in Holzgeistlsg. Ausbeute ca. 90% der Theorie. Glänzende, farblose Nadeln aus Methylalkohol. F. 81—82°. In k. Ä., Chlf., CS_2 , CCl_4 , Bzl. sll., in h. A. und Methylalkohol ll. Entsteht auch aus der Äthoxylverb. durch Holzgeist bei 115 bis 120° im Rohr.

III. *Versuche, Hydrazobenzol mit Benzaldehyd zu kondensieren*. Nach der Vorschrift von HOMOLKA und CORNELIUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 2239) erhält man aus Hydrazobenzol und Benzaldehyd bei 130° nadelförmige, gelbbraune Krystalle, F. 55°, die aber beim Stehen Benzaldehyd verlieren und eine lose Verb. dieser Substanz mit *Azobenzol* sind. Dasselbe Resultat erhält man bei niedrigerer Temperatur oder in alkoh. Lsg. Das *Benzhydraxoin* ist also zu streichen. (J. pr. Chem. [2] 64. 135—65. 16/9. [15/4.] Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.)
RASSOW.

A. Hantzsch u. Martin Lehmann, *Über Derivate des Isodiazomethans*. Als Isodiazomethanderivate bezeichnen die Vff. Abkömmlinge der dem Diazomethan, $CH_2 \left\langle \begin{smallmatrix} N \\ | \\ N \end{smallmatrix} \right\rangle$, isomeren Verb. $CH \left\langle \begin{smallmatrix} NH \\ | \\ N \end{smallmatrix} \right\rangle$. Von CURTIUS (J. pr. Chem. 38. 556) sind drei Verb. von der empirischen Formel CH_2N_2 beschrieben worden, von denen die eine von HANTZSCH u. SILBERRAD (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 59) als Bisdiazomethan, $CH_2 \left\langle \begin{smallmatrix} N : N \\ | : | \\ N : N \end{smallmatrix} \right\rangle CH_2$, die andere als Isobisdiazomethan, $CH \left\langle \begin{smallmatrix} NH : N \\ | : NH \\ N : NH \end{smallmatrix} \right\rangle CH$, erkannt worden ist. Um zu prüfen, ob in dem dritten Isomeren etwa das Isodiazomethan vorliege, haben die Vff. die Verb. nach den Angaben von CURTIUS dargestellt und dabei gefunden, daß die Verb. kein chemisches Individuum, sondern ein Gemisch von Blausäure, Ammoniak und etwas Ameisensäure ist. Es ergab sich ferner, daß das freie Isodiazomethan, wo es zu erwarten ist, sehr leicht in Blausäure, Ammoniak und Stickstoff zerfällt gemäß der Gleichung:

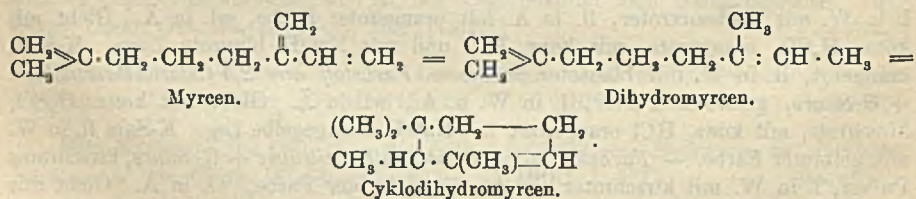


Als Derivate des Isodiazomethans erhielten die Vff. die *Salze des Isodiazooessigesters*, $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH \left\langle \begin{smallmatrix} N \cdot Me \\ | \\ N \end{smallmatrix} \right\rangle$, durch Einw. von Natrium- oder Kaliumäthylat auf Diazoessigester. Zur Darst. von *Kaliumisodiazooessigäther*, $C_4H_6O_2N_2K$, läßt man zu der berechneten Menge von reinem Diazoessigäther in äther. Verdünnung bei 0° absolut äther. Kaliumäthylatlsg., die man durch Lösen von 1 Atom Kalium in 2 Mol. A. enthaltendem absolutem Ä. hergestellt hat, langsam zufließen; das Salz scheidet sich sofort als gelber Nd. ab; man läßt $\frac{1}{4}$ Stunde unter einer Glasglocke absitzen, saugt dann ab, wäscht mit Ä. und trocknet auf Thon; bei Ausschluß von Feuchtigkeit erhält man das Salz als feinkrystallinisches, sehr hygroskopisches Pulver, das nur kurze Zeit haltbar ist; es erwärmt sich in trockenem Zustande von selbst, manchmal unter Rauchtentw. und Aufblähen zu einer voluminösen Masse. — *Natriumisodiazooessigäther* hat die Zus. $C_4H_6O_2N_2Na + \frac{1}{2}H_2O$. Zur Darst. verreibt man bei 200° getrocknetes Natriumäthylat mit absol. Ä. und läßt die Suspension zu der in einer Kältemischung befindlichen äther. Lsg. der berechneten Menge Diazoessigäther fließen. Das Salz ist ein gelbes Pulver, das im Vakuum einige Zeit haltbar ist, sich aber allmählich ebenfalls unter Selbsterwärmung zers. Es ist wie das K-Salz in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von W., unl. Die wss. Lsg. der Isodiazooessigäthersalze ist tiefrot und reagiert alkalisch. Auf Zus. von A. scheidet sich aus derselben ein Gemisch von Alkalicarbonat und bisdiazooessigsäurem Salz aus; es findet also Verseifung und Polymerisation statt, welche aber auch in diesem Falle mit Isomerisation verbunden ist. Die Isodiazosalze unterscheiden sich von den echten

Carl Goldschmidt, *Ester der Anthranilsäure*. Von diesen scheint nur der *Methylester* Wohlgeruch zu besitzen. Letzteren erhält man durch Reduktion der betreffenden Nitrobenzoesäureester mit Sn und HCl. Formaldehyd liefert mit diesen Estern in salzsaurer Lsg. nur Harze. Der bei 294° sd. *Gärungsamylester* besitzt schwachen Wohlgeruch. Die Vers., den *o*-Amidophenylessigsäuremethylester zu erhalten, misflangen; es entstand Oxindol. Der *o*-Nitrophenylessigsäuremethylester, Kp. 264°, ist eine gelbliche Fl.; die *o*-Nitrophenylessigsäure erhält man am besten durch Nitrieren der Phenylessigsäure und Trennung der entstandenen *o*- u. *p*-Säure durch die Ba-Salze. Die Darst. aus *o*-Nitrobenzylcyanid nach BAMBERGER giebt schlechte Ausbeuten. (Chem.-Ztg. 25. 793. 18/9. Genf.) PROSKAUER.

F. W. Semmler, *Über Hydrierung in der Terpenreihe. — Über Myrcen und andere olefinische Verbindungen*. — Die Erkennung der Konstitution von Terpenverb. wird dadurch sehr erschwert, daß dieselben bei Oxydationen und Reduktionen in saurer Lösung sich leicht umlagern. In solchen Fällen bedient man sich vorteilhafter des Kaliumpermanganats, bezw. des Na u. A. Die Reduktion mit Na u. A. gelingt allerdings bei Terpenen mit nur einer doppelten Bindung nicht und bei Terpenverb., welche außerdem ein Ketonsauerstoffatom haben, nur dann, wenn die doppelte Bindung der Ketogruppe benachbart ist (Carvotanacetone u. Carvenone geben Tetrahydrocarveol, Pulegon giebt Menthol). Diese Reduktionsfähigkeit mit Na u. A. zeigt aber auch ein olefinisches Terpen, das Myrcen, welches demnach zwei benachbarte doppelte Bindungen nach Vf.'s Ansicht hat. Da die bisher bekannten cyclischen Terpene mit zwei doppelten Bindungen, Limonen, Terpinen, Pseudocarvestren, Carvestren (Sylvestren) und Terpinolen nicht mit Na u. A. reduzierbar waren, so folgert Vf. hieraus, daß in denselben die doppelten Bindungen nicht benachbart sind.

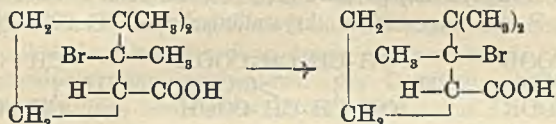
Der im Bayöl aufgefundene olefinische KW-stoff Myrcen: C₁₀H₁₈, (Kp. 170—172° ohne wesentliche Zers., D. 0,8023, n_D = 1,4673) geht durch Reduktion mit Na u. A. in *Dihydromyrcen* C₁₀H₁₈ (Kp. 171,5—173,5°, D. 0,7802, n_D = 1,4501) über, welches unter Aufnahme von 4 Brom ein öliges *Tetrabromdihydromyrcen* C₁₀H₁₈Br₄ giebt. Das dem Linaloolen (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2520; C. 94. II. 765) sehr ähnliche Dihydromyrcen wird ferner mit Eg. u. H₂SO₄ zu *Cyklodihydromyrcen* (Kp. 169—172°, D. 0,828, n_D = 1,462) invertiert. Diese Übergänge werden durch die nachstehenden hypothetischen Formeln erläutert:



Cyklodihydromyrcen bildet mit Brom ein öliges *Dibromid*, C₁₀H₁₈Br₂, D. 1,524, u. wird zu einer *Ketosäure* C₁₀H₁₈O₃ oxydiert. Dihydromyrcen liefert dagegen mit Permanganat außer Lävulinsäure u. Aceton ein intermediäres *Ketoglykol* C₈H₁₈O₃, welches mit H₂SO₄ u. Dichromat weiter zu einem *Diketon* C₇H₁₂O₂ oxydiert wird. Da aus Linalool, Geraniol, Citral, Methylheptenon etc. unter gleichen Oxydationsbedingungen neben Aceton u. Lävulinsäure ebenfalls stets ein Ketoglykol und Diketon entstehen, so nimmt Vf. an, daß alle diese Verb., sowie das Rohmyrcen sowohl die Form CH₃·C·CH₃ wie die Form CH₃·C : CH₂ enthalten. Bei der Hydratation des Myrcens mit Eg. u. H₂SO₄ nach BERTRAM entsteht nach POWER u. KLEBER Linalool, nach BARBIER Myrcenol (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1048; C. 1901. I. 1227); nach

Vf.'s Versuchen erhält man hierbei infolge einer teilweisen Invertierung des Myrcens jedoch kein einheitliches Produkt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3122—30. 28/9. [22/7*].) V. SODEN.

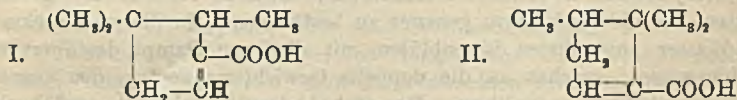
William A. Noyes und W. M. Blanchard, *Camphersäure*. (10. Arbeit.) *Racemische campholytische Säure u. racemische dihydrohydroxycampholytische Säure*. Die früher ausgesprochene Ansicht, daß WALKER's inaktive campholytische S. die der α -campholytischen S. entsprechende racemische Form ist, haben Vf. durch neue Vers. bestätigt. Die racemische α -campholytische S. wurde dargestellt nach der Methode von WALKER und CORMACK (J. Chem. Soc. London **77**. 380; C. **1900**. I. 770. 1027). Nimmt man für α -campholytische S. die trans-Formel an, so findet der Übergang des Bromhydrats der β -campholytischen S. in das der α -S. nach dem Schema statt:



Bei der Behandlung des Bromhydrats der α -campholytischen S. mit NaOH entsteht in kleiner Menge das schon von KERSCHBAUM u. TIGGES beschriebene Laktone und racemische dihydrohydroxycampholytische S. Letztere entspricht in der Konfiguration dem Bromhydrat der α -campholytischen S., und da letzteres stets bei der Addition von HBr an die racemische S. entsteht, so bringt also Addition nur eine Konfiguration hervor. Auch hierfür giebt die trans-Formel genügende Erklärung.

Experimenteller Teil. Die *racemische α -campholytische Säure* läßt sich in reinem Zustande krystallisiert erhalten. F. 31° , $K_{p_{14}}$. $127\text{---}128^\circ$. *Racemische dihydrohydroxycampholytische Säure*, C_8H_{14} $\begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{<} \\ \text{OH} \end{array}$, Nadeln aus W. oder Essigäther, F. 176° . Ist gegen $KMnO_4$ beständig, liefert, mit verd. H_2SO_4 erwärmt, β -campholytische S. Mit Hilfe ihres Strychninsalzes läßt sie sich in ihre beiden Komponenten trennen. Das Amid erwies sich als durchaus verschieden von FORSTER's Infracampholensäureamid.

Durch Reduktion des Jodhydrats der *i*- α -campholytischen S. mit Zinkstaub entsteht *racemische dihydro- α -campholytische Säure*, $C_8H_{16} \cdot COOH$, Kp. $245\text{---}247^\circ$. Amid bildet Nadeln, F. $103\text{---}104^\circ$. S. und Amid sind gegen $KMnO_4$ beständig. Durch Einw. von Br auf das Chlorid der S. und Zers. des entstehenden Chlorids der Bromsäure mit wasserfreier Ameisensäure erhält man *α -Bromdihydro-*i*- α -campholytische Säure*, C_8H_{14} $\begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{<} \\ \text{Br} \end{array}$, Nadeln aus Ameisensäure, F. 148° . Bei Behandlung mit alkoh. KOH oder beim Schütteln des Esters der Bromsäure mit Bariumhydroxyd entsteht *Δ^8 -campholytische Säure*, $C_8H_{16} \cdot COOH$, der Konstitution I. oder II., je nachdem man für Camphersäure die Formel von BOUVEAULT oder von BREDT annimmt.



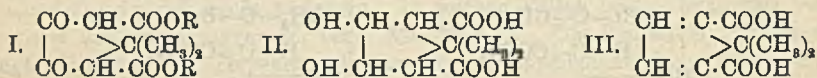
Die S. bildet Nadeln aus Lg., F. $90\text{---}91^\circ$. In Na_2CO_3 -Lsg. entfärbt sie Permanganat. Beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 entsteht keine β -campholytische S. Das Amid bildet Blättchen oder Platten aus Lg., vom F. 90° .

ASCHAN hat kürzlich (LIEBIG's Ann. **316**. 196; C. **1901**. II. 112) bei der Reduktion der zwei aktiven Bornyljodide ein inaktives Camphan erhalten und daraus

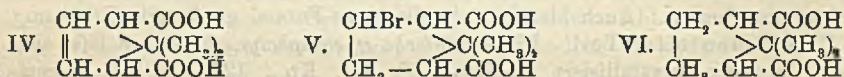
auf die Richtigkeit der BREDT'schen Formel geschlossen. Er hat aber nicht gezeigt, dafs das aus den Boryljodiden erhaltene Borneol bei der Oxydation aktive Camphersäure liefert. Würde inaktive Camphersäure entstehen, wie es für das Borneol aus Pinenchlorhydrat von MARSH und STOCKDALE gezeigt ist, so würde die Inaktivität des Camphans keinen Beweis für die Struktur des Camphers liefern. (Amer. Chem. J. 26. 281—92. 22/9. [17.] Terre Haute. Rose Polytechnic Institute. Chem. Lab.)

FÄHRENHORST.

Gust. Komppa, *Die vollständige Synthese der Apocamphersäure, resp. Camphopyrsäure.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. führte die Synthese in folgender Weise aus. Der durch Kondensation von β - β -Dimethylglutarsäuredimethylester (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1421; C. 99. II. 29) und Oxalester entstehende *Diketoapocamphersäureester* (I.), F. des Methylesters 115—116°, des Äthylesters 98°, liefert bei der Reduktion die entsprechende *Dioxyapocamphersäure* (II.) u. diese beim Kochen mit HJ (D. 1,7) und etwas rotem P eine ungesättigte, krystallinische S., F. 203—209° (III.?), die



ihrerseits bei der Behandlung mit Na-Amalgam und Amylalkohol in eine andere ungesättigte S. von der wahrscheinlichen Zus. IV., trikline Tafeln, F. 203—205°, übergeht. Diese liefert bei längerem Erhitzen mit HBr-Eg. auf 120—130° die gesättigte Bromsäure V. u. letztere bei der Reduktion mittels Zinkstaub u. Eg. die BREDT'sche Apo-, resp. „Nor“-Camphersäure, VI., F. 160—170°, reduziert nicht KMnO₄, ist



identisch mit der *Mesocamphopyrsäure* von MARSH und GARDNER (J. Chem. Soc. London 69. 79; C. 96. I. 305). Durch Behandlung mit Acetylchlorid u. Soda liefs sich letztere S. in die cis- und trans-Modifikation spalten, indem erstere in das *Anhydrid*, stark glänzende Nadeln aus Chlf.-Lg., F. 174—175°, sublimiert unzers., ll. in Chlf., schwerer in Ä., swl. in k. Lg., übergeht, aus dem die freie *cis*-Apocamphersäure, prismatische Nadeln aus W., F. 203,5—204,5° unter vorherigem Erweichen, durch Kochen mit Natronlauge gewonnen werden kann. Die *Anilsäure*, C₆H₅NH·CO·C₆H₁₁·COOH, schm. bei 211°. Diese *cis*-Apocamphersäure ist identisch mit der *cis*-Camphopyrsäure von MARSH und GARDNER (l. c.) und der von WALLACH bei der Oxydation von Fenchocamphoron erhaltenen Säure vom F. 202°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2472—75. 28/9. [Juni.] Helsingfors. Lab. d. Polytechn.) DÜSTERB.

H. v. Soden u. W. Rojahn, *Über das Vorkommen des Phenyläthylalkohols in Rosenölen.* III. In Fortsetzung ihrer früheren Unterss. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3063; C. 1900. II. 1240) haben Vf. gelegentlich der diesjährigen Rosenernte auf der Domaine Schladebach bei Merseburg gröfsere Verss. angestellt, um den Gehalt an Phenyläthylalkohol in frischen Rosenblüten, sowie in frischen und getrockneten abgezapften Rosenblütenblättern genauer zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden die mit Wasser angerührten Rosenblüten mit direktem Dampf destilliert und das Destillationswasser, welches ca. die doppelte Gewichtsmenge von den angewandten frischen Blüten betrug, ausgeäthert. Das nach Abdestillieren des Ä. zurückgebliebene ätherische Öl bildet das „Gesamtrohöl“ der Rosenblüte.

Destillationsversuche. 50 kg frische Rosenblüten (Vers. 1) gaben 37,50 g Rohöl (D²⁰. 0,944, $\alpha = -0^\circ 17'$ bei 34°, E. +28°, Säurezahl 19). — 50 kg frische Rosenblüten wurden durch Abzapfen in 41,50 kg Blütenblätter und 8,50 kg Kelche zerlegt; die Blütenblätter (Vers. 2a) gaben 28 g Rohöl (D²⁰. 0,946, $\alpha = -0^\circ 40'$

bei 34°, E. +29°, Säurezahl 3, Esterzahl 16); die Kelche (Vers. 2b) 2 g Rohöl von D²⁰. 0,897. — Aus einem zweiten analogen, jedoch später ausgeführten Vers. wurden von 50 kg frischen Rosenblüten 40,50 kg Blütenblätter abgezupft (Vers. 4a), welche 23,50 g Rohöl lieferten (D²⁰. 0,946, $\alpha = -0^{\circ} 8'$ bei 30°, E. +25°, Säurezahl 5,5, Esterzahl 17). — 50 kg frische Rosenblüten wurden in Blütenblätter und Kelche getrennt u. an der Luft getrocknet; die trockenen Blütenblätter (= 9,5 kg) (Vers. 3a) gaben 9,50 g Rohöl, die trockenen Kelche (= 2,5 kg) 2,50 g Rohöl von D²⁰. 0,894 (starker Ölverlust beim Trocknen).

Untersuchung und Zusammensetzung der Rohöle. Die oben erhaltenen Rohöle (ausgenommen die Öle der Kelche) wurden mit Dampf destilliert, wobei ein „ätherisches Rosenöl“ überging, welches dem im Großdestillationsbetriebe gewonnenen „deutschen Rosenöl“ im allgemeinen identisch war. Aus dem hierbei erhaltenen Destillationswasser wurde durch Versetzen mit wenig Natronlauge, Filtrieren u. Ausäthern fast der gesamte im ursprünglichen Rohöl befindliche Phenyläthylalkohol rein gewonnen. Der alkal. Lsg. konnten dann durch Ansäuern mit H₂SO₄ u. Ausäthern noch „saure Bestandteile“ entzogen werden. Im Destillationskolben verblieb ein hauptsächlich aus Paraffinen bestehender „Rückstand“. Aus der folgenden Tabelle:

Versuch:	1	2a	3a	4a
Ätherisches Rosenöl, Proz.	10	10	20	27
Spez. Gewicht bei 30°	0,845	0,828	0,837	0,866
Einstarrung	23°	27°	26°	18—19°
Phenyläthylalkohol, Proz.	60	57	50	54
Spez. Gewicht bei 15°	1,020	1,019	1,020	1,012
Kp. in der Hauptsache	218—219°	218—219°	218—222° (gelb)	218—220°
Saure Bestandteile (Phenole, SS., Laktone etc.), Proz.	7,5	8	15	3
Destillationsrückstand (hauptsächlich Rosenparaffine), Proz.	17,5	15	10	3
Verlust, Proz.	5	10	5	13

ist ersichtlich, daß der Phenyläthylalkohol quantitativ der Hauptbestandteil der Riechstoffe der Rosenblüte ist. Bei der Destillation der Rose wird 2—6-mal soviel Phenyläthylalkohol als ätherisches Rosenöl des Handels gewonnen.

Wenn man die hier erhaltenen Resultate auf die bulgarische Rosenölgewinnung übertragen darf, so müssen bei derselben jährlich mindestens 2—4000 kg Phenyläthylalkohol als Nebenprod. erhalten werden, welche bei der jetzt gebräuchlichen Art der Rosendest. in der Hauptsache verloren gehen.

In ähnlicher Weise wie bei der Isolierung des Phenyläthylalkohols aus Rosendestillaten konnten Vf. in einem von Manila bezogenen Destillationswasser des Ylang-Ylangöles reichliche Mengen Benzylalkohol nachweisen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2803—9. 28/9. [10/8.] Leipzig. Lab. v. HEINE & Co.) v. SODEN.

H. v. Soden u. W. Rojahn, *Über neue Citronenölaldehyde*. Ausser dem Citral enthält das Citronenöl geringe Mengen von *Nonylaldehyd* und vielleicht auch *Oktylaldehyd* (vergl. BURGESS, S. 419). Man kann dieselben isolieren, indem man das Citronenöl, welches vorher vom Citral durch Schütteln mit wss. Lsgg. von Na₂SO₃ und NaHCO₃ nach THIEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 3319; C. 99. I. 352) befreit worden ist, im Vakuum destilliert u. die übergegangenen Terpene mit NaHSO₃-Lsg. durchschüttelt. Aus der entstandenen swl., mit PAe. gewaschenen Disulfitverb. werden die Aldehyde durch Dest. mit Sodalsg. abgeschieden und fraktioniert. Die Fraktion vom Kp. 185—190° giebt mit wss. Semicarbazidls. zwei Semicarbazone

(durch Umkrystallisieren aus verd. A. trennbar), deren Analysen auf die Semicarbazone des Nonylaldehyds (F. 89,5°; Hauptmenge) und des Oktylaldehyds (F. ca. 72°) stimmen. — Der von BURGESS (l. c.) gefundene Aldehyd dürfte unreiner Nonylaldehyd gewesen sein; die von demselben Autor „neu“ aufgefundene blau fluoreszierende Substanz vom F. 145° ist das bekannte Citropten CRISMER's (vgl. SCHMIDT, S. 809). — Das Citronenöl enthält ferner geringe Mengen von mit Wasserdampf nicht flüchtigen SS., welche sich in Alkalicarbonaten mit prachtvoll hellblauer Fluoreszenz lösen. Auf die Ggw. von Spuren von Anthranilsäuremethylester, welche vielleicht die Ursache einer schwach blauen Fluoreszenz der höher sd. Citronenölfractionen sind, hat schon PARRY (Chemist and Druggist 56. 993) hingewiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2809—11. 28/9. [13/8.] Leipzig. Lab. von HEINE & Co.)

V. SODEN.

H. v. Soden u. W. Rojahn, *Über einen neuen krystallinischen Bestandteil des Bergamottöls*. Außer dem bekannten Bergapten enthalten die Destillationsrückstände des Bergamottöls noch eine andere kryst., geschmack- u. geruchlose, augenscheinlich der aromatischen Reihe angehörige Substanz, das *Bergaptin*, F. 59,5°, Blättchen aus PAe., würfelnähnliche Platten aus Ä., ll. in A., Ä., Chlf., wl. in PAe. — Es addiert Brom und wird mit alkoh. KOH verseift. Die aus der Verseifungslauge mit H₂SO₄ abgeschiedene S. geht spontan wieder in Bergaptin über. Die neue Verb. enthält weder freie Phenol-, noch Methoxylgruppen, dagegen anscheinend eine cumaribartige Verkettung. (Pharm. Ztg. 46. 778—79. 28/9. [19/9.] Leipzig. Lab. von HEINE & Co.)

V. SODEN.

Heinrich Walbaum, *Zur Kenntnis des Neroliöles*. Die von E. und H. ERDMANN (S. 478) kritisierte falsche Angabe beruht auf einem Schreibfehler. Der Thatbestand in der früheren Darlegung des Vf.'s (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2994; C. 1900. II. 1274) wird dadurch nicht geändert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2603. 28/9. [26/7.] Miltitz.)

HESSE.

Albert Hesse, *Über ätherisches Jasminblütenöl VI*. (Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1585 u. 34. 291; C. 1900. II. 98 u. 1901. I. 629.) Die von E. ERDMANN (S. 478) gegen die Untersuchungen des Vf.'s über die B. und Entwicklung des Jasminriechstoffs und dessen Bestandteile (vergl. l. c.) erhobenen Einwände werden vom Vf. zunächst durch den Nachweis widerlegt, daß auch bei Anwendung der genaueren Untersuchungsmethode (vgl. HESSE u. ZEITSCHEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 296; C. 1901. I. 630) in den Petrolätherextrakten frischer Jasminblüten Anthranilsäuremethylester nicht nachgewiesen werden kann. Die von ERDMANN aus der Unters. eines Handelsprod., dessen Eigenschaften etc. nicht einmal angegeben worden sind, gezogenen Schlüsse, sagen daher nichts gegen die früheren Darlegungen des Vf.'s (vergl. l. c.). — Bezüglich der weiteren Einwände ERDMANN's gegen die bei der Enfleurage von Jasminblüten entstehende neunfache Menge Riechstoff legt Vf. dar, daß ERDMANN die prinzipielle Verschiedenheit der Enfleurage von der Extraktion nicht erkannt hat. Die Bedenken gegen die Untersuchungsmethoden, insbesondere die wegen der schlechteren Lösungsfähigkeit des PAe. dem Fett gegenüber, sind hinfällig, da einerseits die Blüten mit sehr großen Mengen Lösungsmittel extrahiert werden, andererseits die lösenden Eigenschaften des Fettes bei der Enfleurage kaum in Betracht kommen. Die von ERDMANN als mit der Enfleurage einigermaßen vergleichbar vorgeschlagene Maceration der Jasminblüten mit warmem Fett, giebt noch weniger ätherisches Öl als die Extraktion mit PAe. — Die Behauptung E.'s, daß die Patentschrift 122290 die älteste Angabe über das V. von Benzylalkohol, Benzylacetat, Linalool und Linalylacetat im Jasminblütenöl enthält, ist unrichtig.

Die früheren Unterss. des Vf.'s über die B. und Entw. des Jasminriechstoffs und

über die prinzipielle Verschiedenheit der Enfleurage von den übrigen Gewinnungsverf. sind fortgesetzt worden. Durch Destillation frischer Jasminblüten wurde der Gehalt der Blüten an flüchtigem Öl ermittelt. Man nahm bisher an, daß bei der Destillation dieser Blüten kein Öl erhalten würde, weil der Riechstoff zers. würde. Vf. zeigt, daß diese Ansicht falsch ist. Wenn man bisher kein Öl beobachtet hat, so liegt dieses darin, daß fast das gesamte Öl wegen der leichten Löslichkeit in das Destillationswasser übergeht und aus diesem durch Ausäthern gewonnen werden muß. Bei der Destillation geben die Jasminblüten sogar noch etwas mehr Öl (0,194‰) als bei der Extraktion (0,174‰). Ersteres hat folgende Eigenschaften: D^{16} 0,968, $\alpha_D = +4^{\circ}15'$, Estergehalt: 39,7% (ber. auf Benzylacetat). Das Öl enthält: 12% Benzylalkohol, 8–10% andere freie Alkohole, 22,8% Benzylacetat, 1,48% Anthranilsäuremethylester aber kein Indol (bezw. weit weniger als 0,2‰).

Zum Nachweis geringer Mengen Indol giebt Vf. ein geeignetes Verf. an. Das durch Destillation erhältliche ätherische Jasminöl (so nennt Vf. das in den Blüten enthaltene, durch Extraktion oder Destillation gewinnbare Öl zum Unterschied von dem bei der Enfleurage entstehenden, exhalieren Jasminblütenöl) ist also in seinen Eigenschaften und in seiner Zus. (abgesehen vom Anthranilsäuremethylestergehalt) dem durch Extraktion erhaltenen (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1588; C. 1900. II. 98) äther. Öl sehr ähnlich.

Die Abwesenheit von Indol und Anthranilsäuremethylester in dem extrahierten Öl und die B. der einen dieser Verb. bei der Dest. und beider Verb. bei der Enfleurage gab Veranlassung zu einigen Unterss. über diese Erscheinungen. Von diesen Unterss. teilt Vf. die Beobachtung mit, daß beim Lagern frischer Jasminblüten im offenen Raume eine Anreicherung des Öles in den Blüten nicht stattfindet. Das durch Destillation der gelagerten Blüten erhaltene ätherische Öl enthält Anthranilsäuremethylester, aber kein Indol.

Ölgehalt der bei der Enfleurage erhaltenen Abfallblüten. Diese Abfallblüten, welche bisher als Dünger benutzt wurden, enthalten noch äther. Öl. Bei der Dest. von 150 kg Abfallblüten wurden 7 g abgehobenes Öl [D^{16} 0,889, optische Drehung: $+0^{\circ}50'$. Säurezahl: 4,5, Verseifungszahl: 52,8 = 14,1% Benzylacetat] und durch Ausäthern der Destillationswässer 110 g Öl, D^{16} 0,9875, optische Drehung: $+3^{\circ}20'$, Säurezahl: 3,5, Verseifungszahl: 197,4 = 52,8% Benzylacetat, erhalten. Letzteres Öl enthält ca. 12,5% Benzylalkohol, 35% Benzylacetat, 1,47% Anthranilsäuremethylester und ca. 3% Jasmon, aber kein Indol.

Durch diese Unterss. des Vf.'s ist die Richtigkeit der früheren Resultate bestätigt: Die Jasminblüten produzieren bei der Enfleurage ca. neunmal so viel Öl, als sie beim Abpflücken enthielten. Das in den Blüten a priori enthaltene Öl wird aus den Abfallblüten der Enfleurage außerdem wiedergewonnen. In einer Tabelle stellt Vf. die in 1000 kg Jasminblüten enthaltenen Riechstoffe den aus der gleichen Blütenmenge bei der Enfleurage entwickelten Riechstoffmengen übersichtlich gegenüber.

Das Indol entsteht bei der Enfleurage entweder durch Fäulnis oder Gärung, oder es ist ein Bestandteil des von der Blüte ausgeatmeten Riechstoffs. Gegen die erstere Annahme spricht der Umstand, daß in den gelagerten Blüten (s. oben) Indol nicht enthalten ist. — Der Anthranilsäuremethylester, welcher aus den frischen Blüten in nachweisbaren Mengen nicht extrahiert werden kann, im freien Zustande darin also nicht enthalten ist, bildet sich bei der Enfleurage und bei der Dest. der Blüten wahrscheinlich durch Spaltung einer stickstoffhaltigen, komplizierteren Verb., deren Konstitution noch zu ermitteln ist. Für die B. von Riechstoffen beim Lagern, Vergären, Trocknen etc. von Pflanzenteilen giebt Vf. eine Reihe bereits bekannter Beispiele an.

Die bei der vorliegenden Unters. und anderen Arbeiten (vgl. folgendes Ref.) mehrfach gemachte Beobachtung, daß bei der Dest. äther. Öle mit Dampf gerade die wertvollsten Anteile des Öles in das Destillationswasser übergehen, veranlaßt den Vf., die Frage zur Diskussion zu stellen, was man unter dem Ausdruck „äther. Öl eines Pflanzenteils“ im wissenschaftlichen Sinne zu verstehen habe. Man könne doch nicht das „abgehobene“ Öl allein als „das“ ätherische Öl bezeichnen, sondern man müsse auch die im Destillationswasser gelösten, bezw. suspendierten Anteile der Destillation bei der Feststellung der Eigenschaften des betreffenden äther. Öls in Betracht ziehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2916—32. 28/9. [11/8.] Leipzig. Chem. Lab. v. HEINE & Co.) HESSE.

Albert Hesse u. Otto Zeitschel, *Über Orangenblütenöl I.* In analoger Weise wie bei den Jasminblüten (vergl. HESSE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1585; **34**. 291. 2916; C. **1900**. II. 98; **1901**. I. 629 u. vorst. Ref.) wurde von den Vffn. auch die zur Gewinnung des Riechstoffes der Orangenblüte dienenden, verschiedenen Verff. einer vergleichenden Unters. unterzogen. Nach der bisherigen Ausführung dieser Verff. erhält man qualitativ und quantitativ sehr verschiedene Resultate. Bei der Destillation werden Neroliöl und Orangenblütenwasser erhalten. Das Öl des letzteren ist bisher nicht gewonnen und untersucht worden. Vff. fanden, daß in diesem Destillationswasser ca. $\frac{1}{3}$ des Gesamtöls der Orangenblüte, und zwar die geruchlich wertvollsten Anteile enthalten sind. Die bei der Maceration gewonnenen *Orangenpomaden* enthalten nur ca. $\frac{1}{3}$ des in den zur Pomadefabrikation angewandten Blüten enthaltenen Gesamtöles. Destilliert man aber die zur Pomadefabrikation bereits benutzten Blüten, so erhält man noch reichliche Mengen Öl. Die Extraktion ergibt ca. die Hälfte, und die Enfleurage, welche in der Praxis nur wenig ausgeübt wird, ca. $\frac{1}{15}$ des in den Orangenblüten enthaltenen Öles.

Die Eigenschaften der bei diesen verschiedenen Verff. erhaltenen ätherischen Öle sind in einer Tabelle übersichtlich zusammengestellt. Von den angegebenen Daten sei folgendes erwähnt: Das Öl aus dem Destillationswasser frischer Orangenblüten hat D^{15} . 0,950, $\alpha_D = +2^\circ 0'$, Verseifungszahl 72,0 = 25,2% (ber. auf Linalylacetat) und 19,4% (ber. auf Anthranilsäuremethylester). Direkt ermittelter Gehalt an Anthranilsäuremethylester: 16,0%. [Das zur Bestimmung des Anthranilsäureesters dienende Verf. (A. HESSE und O. ZEITSCHSEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 297; C. **1901**. I. 630) wird dahin geändert, daß die wss. Lsg. des Anthranilsäuremethylestersulfats nicht filtriert wird.]

Das durch Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln aus den Orangenblüten gewonnene ätherische Öl hat D^{15} . 0,907, Verseifungszahl: 55,2. Gehalt an Anthranilsäuremethylester: 7,6%. — Ätherisches Öl aus Orangenpomaden: D^{15} . 0,913, $\alpha_D = -5^\circ 0'$, Verseifungszahl: 78,1. Gehalt an Anthranilsäuremethylester: 9,2%. — Ätherisches Öl aus den bei der Orangenpomadenfabrikation erhaltenen Abfallblüten: Abgehobenes Öl: D^{15} . 0,882, $\alpha_D = +3^\circ 40'$. Verseifungszahl: 71,8. Gehalt an Anthranilsäuremethylester: 0,35%. Das aus dem Destillationswasser ausgeätherte Öl hat: D^{15} . 0,930, $\alpha_D = +2^\circ 0'$. Verseifungszahl: 42,0. Gehalt an Anthranilsäuremethylester: 8,85%. — Bei der Enfleurage von Orangenblüten erhaltenes ätherisches Öl: D^{15} . 0,909, $\alpha_D = +8^\circ 34'$. Verseifungszahl: 58,2. Gehalt an Anthranilsäuremethylester: 5,2%.

Zur Beurteilung der verschiedenen Verff. muß außer der quantitativen Ausbeute auch der Geruchswert der einzelnen Prodd. beachtet werden. Vff. schloßen aus ihren Unterss., daß Destillation, Maceration und Extraktion im wesentlichen gleichwertige Resultate ergeben, vorausgesetzt aber, daß alle Abfallprodd. in rationeller Weise verarbeitet werden und die dabei erhaltenen Nebenprodd. mit dem Hauptprod. vereinigt werden, d. h. also Neroliöl und Wasseröl, Öl aus den Pomaden und Öl aus

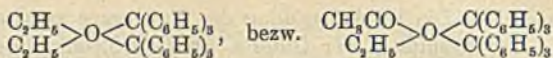
den Abfallblüten etc. — Die bei Anwendung der Enfleurage erhaltenen Resultate u. der Vergleich mit den Resultaten der Unterss. über die Jasminblüten (vergl. HESSE, l. c.) beweisen aber, daß diese Methode nur bei denjenigen Blüten gute Resultate giebt, welche reichliche Mengen Riechstoff produzieren (Jasminblüten), und daß dieses Verf. von allen anderen Verff. prinzipiell verschieden ist.

Nach JEANCARD und SATIE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 605; C. 1900. II. 377) soll bei der Destillation der Orangenblüten eine beträchtliche Verseifung der Ester stattfinden, und soll in dieser Erscheinung der vermeintliche Unterschied der Resultate bei der Destillation und Maceration begründet sein. Vff. berichten über Verseifungsstudien mit reinem Linalylacetat und Anthranilsäuremethylester. Aus diesen Unterss. ergibt sich, daß Anthranilsäuremethylester absolut beständig ist, daß bei 3-stündigem Kochen von Linalylacetat mit W. eine Esterspaltung von ca. 20%, bei der Destillation einer 25% Linalylacetat enthaltenden Mischung ein Esterverlust von ca. 1,8% eintritt. Bei der Destillation der Orangenblüten kann also nur event. etwas Linalylacetat gespalten werden, vorausgesetzt, daß nicht noch andere Ester im Orangenblütenöl enthalten sind. Der wesentliche Unterschied des Neroliölgeruches von dem Geruch der Pomade liegt aber in der oben angegebenen Auflösung wesentlicher Bestandteile des Orangenblütenöls im Destillationswasser. — Das zu den Verseifungsverss. angewandte, durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Nalinaloolat dargestellte *Linalylacetat* (Estergehalt: 97,6%) hatte D_{16}^{20} 0,913, $\alpha_D = -6^\circ 35'$, $K_{P_{10}}$ 96,5—97°, $K_{P_{25}}$ 115—116°, $K_{P_{762}}$ ca. 220° unter Zers. — Zum Vergleich geben Vff. die genau bestimmten Kpp. folgender Alkohole und Ester an: *Linalool*, $K_{P_{10}}$ 81—81,5°, $K_{P_{25}}$ 98—98,5°, $K_{P_{162}}$ 198—199°. — *Benzylalkohol*, $K_{P_{10}}$ 89—89,5°, $K_{P_{25}}$ 107°, $K_{P_{762}}$ 205,5°. — *Benzylacetat*, $K_{P_{10}}$ 92,5—93°, $K_{P_{25}}$ 110—111°, $K_{P_{762}}$ 216°.

Die Resultate der eingehenden Unters. des Orangenblütenwasseröls werden Vff. später mitteilen. Vorläufig werden in einer Tabelle die Fraktionierungsergebnisse desselben, sowie die Eigenschaften u. der Gehalt der einzelnen Funktionen an Anthranilsäuremethylester angegeben. In dem verseiften Orangenblütenwasseröl konnten *Geraniol*, *Phenyläthylalkohol* und *Phenyllessigsäure* nachgewiesen werden.

Zu beachten ist der sehr hohe, bis zu 16% gehende *Gehalt der Wasseröle an Anthranilsäuremethylester*. Durch den verschiedenen Gehalt an diesem Ester ist aber der Unterschied der obigen Öle im Geruch allein nicht bedingt, sondern wesentlich auch durch andere, charakteristisch nach Orangenblüten riechende Verbb. (J. pr. Chem. 64. 245—60. 27/9. [19/8.] Leipzig. Chem. Lab. von HEINE & Co.) HESSE.

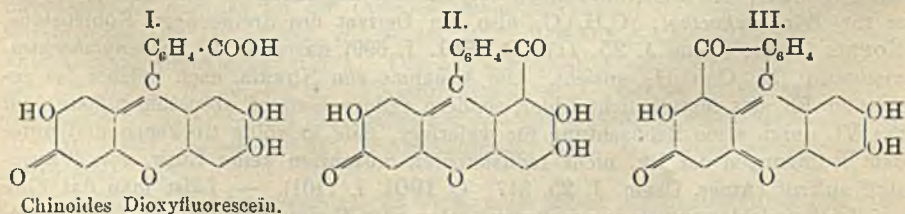
M. Gomberg, Über das Triphenylmethyl. (III. Mitteilung.) Wie der Vf. gezeigt hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3150; C. 1900. II. 1275), entsteht bei der Einw. von Metallen auf gel. Triphenylchlormethan, wenn man den Zutritt von Luft sorgfältig fernhält, ein Kohlenwasserstoff von äußerst ungesättigtem Charakter, welchen er für *Triphenylmethyl*, $(C_6H_5)_3C$, also ein Derivat des dreiwertigen Kohlenstoffs, NORRIS (Amer. Chem. J. 25. 117; C. 1901. I. 699) dagegen für *Diphenylphenylmethan*, $(C_6H_5)_2C:C_6H_5$, ansieht. Die Annahme von NORRIS, nach welcher bei genannter Rk. das Metall nicht Chlor, sondern Chlorwasserstoff abspalten müßte, hält der Vf. durch seine Beobachtung für widerlegt, daß in völlig trockenen und unter den Bedingungen der Rk. nicht reduzierbaren Solvenzien keine Entw. von Wasserstoff auftritt (Amer. Chem. J. 25. 317; C. 1901. I. 1101). — Läßt man das Zink auf Triphenylchlormethan in trockenem Äther oder Essigester einwirken, oder besser, fällt man die wie früher bereitete Bzl.-Lsg. des KW-stoffs mit diesen Solvenzien, so scheiden sich schön krystallisierte *Doppelverbindungen* der Formel $2(C_6H_5)_2C + (C_2H_5)_2O$, bzw. $CH_3 \cdot COOC_2H_5$, ab, denen man vielleicht unter Annahme eines vierwertigen Sauerstoffatoms die Konstitution:



zusprechen darf. Diese Verb. bilden in frischem Zustande grofse, durchsichtige, farblose Krystalle, bezw. krystallin. Pulver, die sich beim Aufbewahren und in Lsg. gelb färben. Die Essigesterverb. ist in Bzl. und CS₂ sl., in Essigester und Ä. wl. Die Körper geben den Ä., bezw. Essigester beim Aufbewahren im Vakuum, rascher beim Erwärmen ab, wobei, falls man in einer völlig luftfreien CO₂-Atmosphäre trocknet, Triphenylmethyl als gelbe, amorphe M. vom F. 95°, bezw. 125°, anscheinend nicht völlig rein, hinterbleibt. Gegen Sauerstoff und Jod verhalten sich die Doppelverb. wie das *Triphenylmethyl* selbst. Zur Darst. des letzteren wurden jetzt Aceton und Ameisensäureäthylester verwendet. Der KW-stoff schied sich aus diesen in grofsen, anfangs farblosen Krystallen vom F. 124—128° ab, die mit Jod Triphenyljodmethan, mit Sauerstoff Triphenylmethylperoxyd, (C₆H₅)₃C·O·O·C(C₆H₅)₃, ergaben. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Naphtalin zu 330, bezw. 372 gefunden; da sich für (C₆H₅)₃C nur 243 berechnet, liegt also vermutlich ein bereits teilweise polymerisiertes Material vor. — Die Oxydation zum Superoxyd erfordert mehr als die theoretische Menge Sauerstoff, da als Nebenprod. ein gelbes, sauerstoffreicheres Öl auftritt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2726—33. 28/9. [Juli.] Ann Arbor. Mich.)

STELZNER.

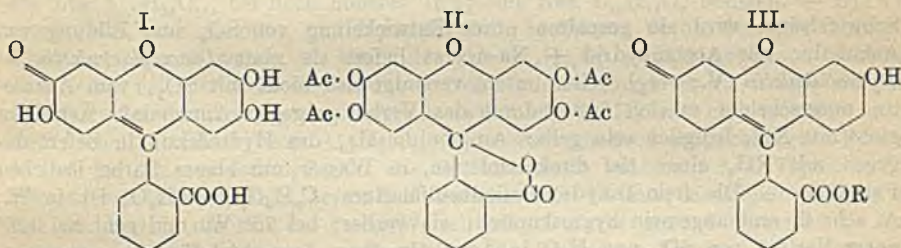
Johannes Thiele u. Carl Jäger, *Über Dioxyfluorescein* [vgl. C. LIEBERMANN (S. 480), sowie das folgende Ref.]. Das *Dioxyfluorescein* (I.) haben die Vf. auf dem gleichen Wege wie LIEBERMANN erhalten; die Reinigung des Rohprod. bewirkten sie jedoch durch Auskochen mit 30%iger Schwefelsäure oder verd. Salzsäure. Beim Erkalten der sauren Lsgg. schied sich das Dioxyfluorescein dann als hellbraunes Pulver ab, das, mit sd. W. ausgewaschen u. bei 105° getrocknet, eine rotbraune M. der Zus. C₂₀H₁₂O₇ bildete. Dasselbe vereinigte sich mit Ammoniak innerhalb 2 Stdn. zu dem dunkelgrünen Ammoniumsalz C₂₀H₁₅O₇N, das in W. mit rotbrauner Farbe und sehr starker dunkelgrüner Fluoreszenz ll. ist. Mit Na-Acetat entsteht eine gelbbraun fluoreszierende Lsg., die auf Zusatz von Alkali unter Verschwinden der Fluoreszenz fuchsinrot wird. Die gleiche Erscheinung zeigt auch das NH₄-Salz, so dafs nur die Salze mit einem Äquivalent Basis fluoreszieren dürften. — Tetraacetat, C₂₈H₂₀O₁₁. Färbt sich bei 200° rot. — *Dibromdioxyfluorescein*, C₂₀H₁₀O₇Br₂, wurde durch 1-stündiges Erwärmen des Dioxyfluoresceins mit Brom in Eg. gewonnen; rotes Pulver aus A. + h. W.; zers. sich oberhalb 200°, ohne zu schm.; swl. in W., verd. Schwefelsäure, Eg., Essigester; ll. in A.; die eosinrote Lsg. in Na-Acetat fluoresziert schwach grün und wird auf Zusatz von Alkali unter Verlust der Fluoreszenz fuchsinrot. — Durch 2-stündiges Erhitzen mit dem 7—8fachen Gew. konz. Schwefelsäure auf 120° geht das Dioxyfluorescein in ein dem Cörulein ähnliches Anthrachinonderivat (II. od. III.) über, welches den Namen *Violein* erhalten hat. Wird aus der tief dunkelvioletten



Lösung durch Wasser als rotbraune bis violettschwarze M. gefällt, die man behufs Reinigung in das Triacetat C₂₈H₁₆O₉ (dunkel braunviolettes Pulver; ll. in Eg., Aceton, Essigester, Chlf. mit intensiv rotvioletter Farbe; swl. in Ä.) überführt. Letzteres liefert durch Kochen mit verd. Schwefelsäure das *Violein* als dunkles, mit violetter

Farbe in Nitrobenzol, Eg., Anilin wl. Pulver zurück, dessen indigoblaue Alkalisalze in überschüssigem Alkali wl. sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2617—20. 28/9. [29/7.] Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

W. Feuerstein und M. Dutoit, Über das Phtalein des Oxyhydrochinons. Das inzwischen schon von LIEBERMANN (S. 480), sowie THIELE u. JÄGER (vgl. das voranstehende Ref.) beschriebene *Oxyhydrochinonphtalein* (*Dioxyfluorescein*) erhielten die Vf. durch Zusammenschmelzen von 1 Mol.-Gew. Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol.-Gew. Oxyhydrochinon (THIELE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1247; C. 98. II. 31). Bei 130° färbte sich die M. metallisch grün, es entwich Wasserdampf u. begann die Abscheidung grünlänzender Blättchen. Die Schmelze wurde 5 Stdn. bei 185—190° erhalten, dann mit A. ausgekocht und der zurückbleibende Krystallbrei bei 130° getrocknet. Die Substanz ist hygroskopisch, l. sich in viel W. mit gelber Farbe und färbt, gleich dem Fluorescein u. Gallein, sowie deren Estern, auch mit Tannin und Brechweinstein präparierte Baumwolle. Von den drei, von LIEBERMANN für das Dioxyfluorescein in Betracht gezogenen Formeln entscheiden sich die Vf. für Formel I, u. zwar aus folgenden Gründen: Der Farbstoff enthält eine Carboxylgruppe, denn er ist leicht in einen Ester überzuführen, welcher mit seiner Muttersubstanz auch in tinktorieller Beziehung die größte Ähnlichkeit zeigt. Bei der Behandlung des freien Phtaleins mit acylierenden Mitteln entstehen dagegen farblose Acylderivate, die auf den Typus II bezogen werden müssen. — Der *Oxyhydrochinonphtaleinäthylester*, $(HO)_2(O :)C_{13}H_4O \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$, wurde durch 8-stündiges Erwärmen von 1 Tl.



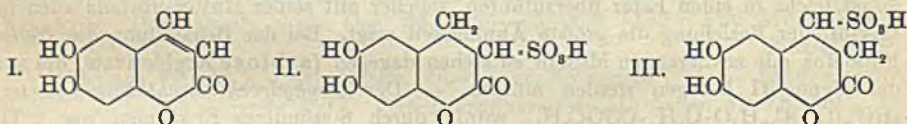
Phtalein mit 30 g absol. A. + 22 g konz. Schwefelsäure dargestellt; grüne Blätter aus viel A.; F. 326°; wl. in Aceton, A., Eg.; unl. in sd. W., Na-Dicarbonat. — Triacetylverb., $C_{25}H_{32}O_{10}$. Orangegelbe Krystalle mit bläulichem Reflex aus Aceton; F. 238—239°; ll. in A., Aceton; die verd. Lsgg. zeigen intensive Fluoreszenz. — *Tetraacetyloxyhydrochinonphtalein*, $C_{28}H_{30}O_{11}$. Prismen aus Aceton; F. 264°; wl. in A., Eg., leichter in Aceton. — Durch Erwärmen mit Benzoylchlorid auf 130° liefert das Phtalein die *Tetrabenzoylverbindung*, $C_{48}H_{38}O_{11}$; kompakte Krystalle aus Bzl. + Lg.

Anhang: **W. Feuerstein u. J. Wallach, Über die direkte Veresterung des Fluoresceins.** Carboxylester des Fluoresceins vom Typus III hat man bisher nur durch Oxydation von Fluoresceinestern bereiten können (NIETZKI, SCHRÖTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 46); folgendes Verf. führt jedoch direkt zum Ziel: 1. Tl. Fluorescein wird mit einem Gemisch von 2 Tln. A. u. 1 1/2 Tln. konz. Schwefelsäure 8 Stdn. erwärmt, die Lsg. dann auf Eis gegossen, der Nd. in k. Soda aufgenommen u. in die filtrierte Lsg. CO_2 eingeleitet. Hierdurch scheidet sich das orangefarbene Na-Salz des Esters ab, welches mit w. verd. Essigsäure zerlegt wird. Grüne, glänzende Blätter aus viel A., die beim Zerreiben ein rotes Pulver liefern; F. 242°; wl. in A., Aceton, Eg.; unl. in W., Na-Dicarbonat; wird von sd. verd. Natroulauge in A. und Fluorescein gespalten. — Acetylverb., $C_{24}H_{18}O_6$. Orangefarbene Nadeln mit blauem Reflex aus Aceton; F. 191°; ll. in A., Aceton mit grüner Fluoreszenz. — Der *Fluoresceinmethylester*, $C_{21}H_{14}O_5$, wurde wie die Äthylverb. dargestellt; rote, grünlänzende Krystalle

aus sehr viel Methylalkohol; F. 252—253°; swl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2637—42. 28/9. [12/7.] Chemieschule. Mülhausen i. E.)

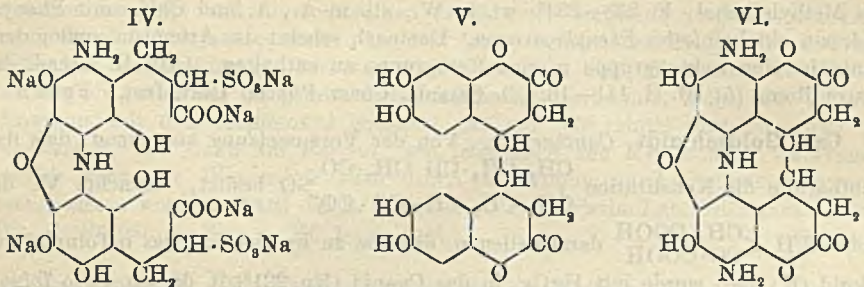
STELZNER.

C. Liebermann u. F. Wiedermann, *Über Farbstoffe der Äskuletinreihe*. Durch Behandlung der Bisulfitverb. des Äskuletins (I.), bezw. „Paraäskuletins“ mit Ammoniakdämpfen erhielt ROCHLEDER (Wien. Akad.-Ber. 55. 819; J. pr. Chem. 101. 415) einen durch hervorragend schöne Fluoreszenz der Lsgg. seiner Salze ausgezeichneten Farbstoff, den er wegen gewisser Ähnlichkeiten der Bildungsweise mit dem Orcein als *Äskorkein* bezeichnete. Über diesen Farbstoff, dem sein Entdecker die Formel $C_9H_7O_5N$ zusprach, ist bisher nur wenig bekannt. — Der *Bisulfitverbindung des Äskuletins* giebt ROCHLEDER die Formel $C_9H_6O_4 + NaHSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$; er nimmt an, daß Äskuletin zunächst in den isomeren Aldehyd „*Paraäskuletin*“ übergehe, welcher die Formel $C_9H_6O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ besitzen soll. H. SCHIFF (LIEBIG'S ANN. 161. 84) will letztere Verb. später in wasserfreier Form erhalten haben; den Vf. ist es jedoch niemals gelungen, ein „*Paraäskuletin*“ in analysierbarer Form zu erhalten. — Die Bisulfitverbindung des Äskuletins wurde als α, β -*Dihydroäskuletin- α* (oder β -*sulfonsäure* (II. oder III.) erkannt; von starker Salzsäure, sowie heißer 50%iger



Schwefelsäure wird sie gespalten unter Entwicklung von SO_2 und Bildung von Äskuletin; mit Acetanhydrid + Na-Acetat liefert sie glatt *Diacetyläskuletin*. — *Hydroäskuletin* (V.; vergl. weiter unten) vereinigt sich nicht mit SO_2 ; vom Äskuletin unterscheidet es sich ferner durch das Verhalten gegen Ammoniak: Äskuletin giebt mit NH_3 lediglich sein gelbes Ammoniumsalz, das Hydroäskuletin liefert dagegen mit NH_3 einen tief dunkelvioletten, in Wasser mit blauer Farbe löslichen Farbstoff. — Die freie Dihydroäskuletinsulfonsäure, $C_9H_7O_7S + H_2O$, ist in W., A. sehr ll. und ungemein hygroskopisch; sie verliert bei 70° W. und geht bei 120° unter Verlust von SO_2 und H_2O in Äskuletin über; Ammoniakdämpfen ausgesetzt, färbt sie sich violett metallglänzend. — Pb-Salz. Amorphe, weisse Flocken. — Basisches Ba-Salz. Gelber Nd. — Als reines, mit W. durchfeuchtetes dihydroäskuletinsulfosaures Na der Einw. von Ammoniakdämpfen ausgesetzt wurde, hatte sich nach 5—7 Tagen eine tiefviolett metallglänzende M. gebildet, die in ganz wenig W. gel. wurde. Die mit Essigsäure angesäuerte Lsg. schied nach dem Vermischen mit dem 50—100-fachen Volum absol. A. neben einem Teil des Farbstoffs die anorganischen Verb. ab, und aus dem Filtrat fällt kohlenstofffreie Na-Äthylatlg. dann in Gestalt rotvioletter Flocken ein Na-Salz der *Äskorceindisulfonsäure*, welches, entgegen den Angaben ROCHLEDER's, stark schwefelhaltig ist u. die Zus. $C_{18}H_{12}O_{16}N_2S_2Na_8$ besitzt. Unter veränderten Versuchsbedingungen wurde ein Na-ärmeres Salz der Formel $C_{18}H_{13}O_{16}N_2S_2Na_6$ gewonnen. Konz. Schwefelsäure l. die Salze mit schön blauer Farbe; auf Zusatz von W. wird die Fl. braun, nach dem Übersättigen mit Alkali wieder blau mit prachtvoll blutroter Fluoreszenz. — Bleizucker fällt das Pb-Salz in blauen Flocken; durch Zerlegung desselben mit H_2S wurde die freie Farbsäure als dunkle, harzige, in W. und A. sl. M. erhalten. — Da die Dihydroäskuletinsulfonsäure mit Äthylamin ganz analoge Farb- und Fluoreszenzerscheinungen wie mit Ammoniak giebt, so schliessen die Vf., daß in der Äskorceindisulfonsäure eine Imidgruppe vorhanden ist, und weisen dem Na_6 -Salz der S. (mit Vorbehalt) die Formel IV. zu. — Übergießt man das Na-Salz $C_{18}H_{13}O_{16}N_2S_2Na_6$ mit Brom, so entsteht innerhalb 48 Stdn. das Na-Salz $C_{18}H_{11}O_{16}N_2Br_2S_2Na_6$ der *Dibromäskorkein*.

disulfosäure, dessen Lsg. viel intensiver blau gefärbt ist u. viel schwächer fluoresziert als diejenige des nicht bromierten Prod. Der Farbstoff selbst ist in W. und A. sl.; er färbt Wolle und Seide blau (letztere mit rötlicher Fluoreszenz), Chrombeize und Baumwolle vergifameinnichtblau.

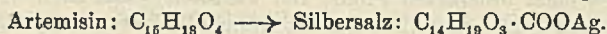


Durch Reduktion von Äskuletin mit Na-Amalgam im CO_2 -Strom erhielt ROCHLEDER (Wien. Akad.-Ber. 57. 697) das „Äskorcïn“, dem er die Zus. $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4$ zuspricht u. es von dem *Hydroäskuletin* unterscheidet, welches man durch Reduktion des Glucosids Äskulin, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_9$, mit Na-Amalgam zu Hydroäskulin und Spaltung des letzteren mit SS. gewinnt. Das Hydroäskuletin soll nach ROCHLEDER bei 150° die Zus. $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_{17}$, bei noch höherer Temp. die Zus. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8$ besitzen. — Die Vf. ermittelten, daß Äskorcin und Hydroäskuletin identische Verb. der Zus. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8$ sind; nur einmal wurde ein Prod. der Zus. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$ gewonnen, welches aber selbst bei 150° kein W. verlor. — Das Hydroäskuletin ist wl. u. zers. sich bei ca. 300° ; bei der Acetylierung liefert es (wie auch das Hydrat) eine bei 274° unter Zers. schm. Tetraacetylverb. $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_{13}$; es besitzt demnach möglicherweise Formel V. — Im Ammoniakdampf geht das Hydroäskuletin innerhalb 2–3 Tagen in *Di-hydroäskorceïn* (VI.?) über, dessen NH_4 -Salz eine tief violette, metallglänzende, in A. unl. M. bildet, die sich in wenig W. mit blauer Farbe ohne Fluoreszenz l. Aus dieser Lsg. fällt Essigsäure den freien Farbstoff in braunroten Flocken, die, getrocknet, in allen indifferenten organischen Solvenzien fast unl. sind, von Alkalien und konz. Schwefelsäure jedoch mit blauer Farbe aufgenommen werden. Wolle u. Beizen färbt das Dehydroäskorceïn nicht an.

Äskuletin, Methyläskuletin, Äskuletin- β -carbonsäure u. deren Ester liefern — im Gegensatz zu ihren Hydroprodd. — mit Ammoniak keine Farbstoffe, bezw. keine fluoreszierenden Farbstoffe. Auffällig ist ferner, daß, im Unterschied zum Äskuletin, sich weder Umbelliferon, noch Daphnetin, Diäthyläskuletin oder Triäthyläskuletinsäure mit schwefeliger S: zu Sulfonsäuren vereinigen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2608 bis 2617. 28/9. [30/7.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

P. Bertolo, *Über das Artemisin*. Aus den Samen von *Artemisia maritima* erhält man bekanntlich das Santonin, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$, aus den Mutterlaugen des letzteren hat MERCK das *Artemisin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4$, isoliert. Artemisin bildet farblose Krystalle, F. 200° , l. in 3 Tln. w. A. u. 60 Tln. sd. W., $[\alpha]_D = -84,3^\circ$ in 10%iger Lsg. von $99,2^\circ$ A. Mit Chlf. giebt Artemisin eine additionelle *Verbindung* $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4 \cdot \text{HCCl}_3$, welche bei 80° das Chlf. verliert. Beim Kochen mit Sodalsg. löst sich das Artemisin zu einer karminroten Fl., welche sich beim Erkalten entfärbt. Aus dem so dargestellten Natriumsalz erhält man durch verd. H_2SO_4 das Artemisin zurück, durch konz. H_2SO_4 eine neue kryst. Verb., F. 170 – 171° , deren nähere Unters. noch aussteht. Das Natriumsalz selbst zeigt Effloreszenzerscheinungen und dürfte mit W. kristallisieren; da dasselbe sich zur Analyse nicht eignet, wird es in das Silbersalz,

$C_{14}H_{19}O_5COOAg$, übergeführt und das letztere analysiert. Danach liegt also das Silbersalz einer einbasischen S. vor, welche der Santoninsäure analog entstanden ist:



Mit Hydroxylamin liefert das Artemisin ein Oxim $C_{15}H_{19}O_3 \cdot NOH$, weiße Nadeln aus Methylalkohol, F. 233—234°, wl. in W., sl. in A., Ä. und Chlf., mit Phenylhydrazin ein halbfestes *Phenylhydrazon*. Demnach scheint das Artemisin analog dem Santonin eine Laktongruppe u. eine Ketogruppe zu enthalten. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 10. II. 111—16. 1/9. Catania. Chem.-Pharm. Univ.-Inst.) FROMM.

Carl Goldschmidt, *Cantharidin*. Von der Voraussetzung ausgehend, daß das Cantharidin die Konstitution $\begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \\ | \quad | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot CO \end{array} > O$ besitzt, versuchte Vf. die Säure $C_8H_4 \begin{array}{l} < CH_2 \cdot COOH \\ < CO \cdot COOH \end{array}$ darzustellen u. dieselbe zu hydrieren. Das o-Toluylsäurechlorid (F. 209°) wurde mit $HgCy_2$ in das Cyanid (Kp. 221°) u. daraus die o-Toluylameisensäure durch Verseifen bereitet; ihr Amid schm. bei 130°. Die Toluylameisensäure liefert bei der Dest. o-Tuylsäure (F. 102°). Verss., die CH_3 -Gruppe der o-Toluylameisensäure zu chlorieren, mißlangen, wogegen sich das Toluylchlorid chlорieren liefs zu $C_6H_4 \cdot (CH_2 \cdot Cl)(COCl)$, Kp. 265°. Dieses *Chlortoluylchlorid* liefs sich nicht in das Dicyanid umwandeln. Über weitere Verss. darüber wird Vf. noch berichten. (Chem.-Ztg. 25. 793. 18/9. Genf.) PROSKAUER.

Erich Baum, *Über das Anhydrid der Brenzschleimsäure*. Bei der Einw. von Brenzschleimsäurechlorid auf wss. Methylaminlg. in Ggw. von Soda beobachtete der Vf. die B. von *Brenzschleimsäureanhydrid*, $(C_4H_5O \cdot CO)_2O$. Die Verb. wurde auch durch Eintragen von 2 g in Ä. gelösten Pyridins in 3 g mit Ä. verd. Brenzschleimsäurechlorids und Behandeln des Reaktionsprod. mit W. erhalten. In besserer Ausbeute entsteht sie durch Einw. des Chlorids auf das Na- oder Ag-Salz der Brenzschleimsäure. Das Anhydrid krystallisiert aus A. in Nadeln vom F. 73°; es siedet nicht ganz unzers. bei 325°; in A. u. Ä. ist es ll., gegen W., Soda und Alkalilauge ist es in der Kälte beständig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2505—6. 28/9. [11/7.] Berlin. I. Univ.-Lab.) PRAGER.

E. Vongerichten, *Notiz zur Darstellung des Morphenols*. Das vom Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 358; C. 1900. I. 608) beschriebene Verf. läfst sich wie folgt wesentlich vereinfachen: 2 g β -Methylmorphimethiniodmethylat werden mit 4 Teilen Ätzkali in 8 Teilen A. im Rohr 4—5 Stunden auf 160° erhitzt; das Rk.-Prod. wird in verd. Schwefelsäure gegossen, ausgeäthert, der Ätherrückstand in verd. Natronlauge aufgenommen, filtriert und das *Morphenol*, $C_{14}H_9O_2$, durch verd. Schwefelsäure ausgefällt. Zur Reinigung wird es in die Acetylverb. verwandelt. Ausbeute: 0,7 g = fast 80% der Theorie. — *Dihydromethylmorphimethiniodid* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1047; C. 99. I. 1129) gab bei gleicher Behandlung *Trimethylamin* und ein N-freies Spaltungsprod. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2722—23. 28/9. [6/8.] Privatlab. Strafsburg i. E.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

Gino Pollacci, *Über die Ausatmung von freiem Wasserstoff und von Kohlenwasserstoffen durch die grünen Teile der Pflanzen*. Der Formaldehyd, welchen die grünen Teile der Pflanzen enthalten, und der wohl zum Aufbau der Kohlehydrate dient, entsteht nach den Ansichten von LIEBIG und von BACH aus CO_2 oder aus

Ameisensäure durch Reduktionsvorgänge. Vf. sucht das Mittel, welches diese Reduktionen bewirkt, in den Gasen, welche die grünen Pflanzenteile ausatmen, und findet, daß dieselben Wasserstoff und KW-stoffe enthalten. Vf. schreibt deshalb die Reduktionsvorgänge, welche zum Formaldehyd führen, der Einw. von naszierendem Wasserstoff zu. Zum Nachweis von Wasserstoff u. KW-stoff sammelt Vf. die Gase in passenden App. und führt dieselben durch einen sorgfältig vorgereinigten Luftstrom in die Analysenapparate. In den letzteren wird das Gasgemisch entweder fortlaufend mit Kupferoxyd verbrannt, wobei sich viel mehr Wasserstoff als Kohlenstoff ergibt, oder das Gasgemisch wird fraktioniert verbrannt, indem der Verbrennungsapp. mit dem Kupferoxyd zunächst nur auf 250° erhitzt wird, um nur den Wasserstoff, und dann zur Rotglut, um jetzt auch den KW-stoff zu verbrennen; endlich kann der Wasserstoff auch durch Absorption durch Palladiumschwamm nachgewiesen werden. (Atti del R. Istit. Botan. Univ. Pavia. Lab. Crittogam. Italiano Dir. G. BRIOSI. — Sep. v. Vf. 1—4. Juni.) FROMM.

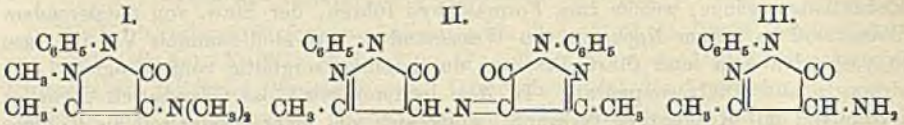
J. Formánek, *Über die Absorptionsspektren des Blutfarbstoffes*. Die Absorptionsspektren des Blutfarbstoffes finden sich zwar vielfach beschrieben und abgebildet, ihre Lage wird jedoch meist durch bloßen Vergleich oder unter Beziehung auf die FRAUNHOFER'schen Hauptlinien angegeben, nur ganz vereinzelt nach dem einheitlichen System der Wellenlängen. In diesem Falle beziehen sich die Angaben aber nur auf die seitlichen Grenzen der Absorptionsstreifen. Diese ändern sich aber bedeutend mit der Konzentration sowie der Schichtenlänge der beobachteten Lsg. Nur das Dunkelheitsmaximum ist von Konzentration und Schichtendicke der Lsg. unabhängig. Vf. hat die jeweilige Lage dieses Dunkelheitsmaximums aufs neue festgestellt, auch gleichzeitig untersucht, ob es konstant, eventuell von welchen Einflüssen abhängig ist.

Bezüglich der Darstellung der einzelnen Oxydationsstufen des Blutfarbstoffes u. ihres Verhaltens gegen Reagenzien muß auf das Original verwiesen werden, welches die gefundenen Dunkelheitsmaxima in Zahlen u. Zeichnungen giebt. Besonders eingehend wird das Kohlenoxydhämoglobin besprochen.

Nach Vf.'s Unterss. ist die spektroskopische Rk. des reduzierten Hämatins die empfindlichste und zum Nachweise des Blutes geeignetste, besonders, wenn man die Lage der Absorptionsstreifen, welche sich genau messen lassen, feststellt. Unter den Spektren fast aller bekannten organischen Farbstoffe fand Vf. bisher kein einziges Absorptionsspektrum, welches nach seiner Lage einem der bekannten Absorptionsspektren des Blutfarbstoffes entsprechen würde. (Z. anal. Ch. 40. 505—23. Sept. [24/4. *] Mitt. a. d. k. k. allg. Untersuchungsanstalt f. Lebensmittel in Prag.) WOY.

M. Jaffe, *Über den nach Pyramidongebrauch im Harn auftretenden roten Farbstoff*. Nach dem Einnehmen von *Pyramidon* (4-Dimethylaminoantipyrin; I.), welches in neuerer Zeit vielfach als fieber- u. schmerzblindendes Mittel empfohlen wird, zeigt der menschliche Harn bei neutraler oder schwach saurer Rk. eine hell purpurrote, an Hämatoporphyrin erinnernde Farbe und scheidet ein aus roten Nadelchen bestehendes Sediment ab, welches in Ä., Chlf. und vor allem Essigester ll. ist. — Zur Gewinnung größerer Mengen des Farbstoffs wurden an Hunde täglich 3—5 g *Pyramidon* verfüttert; der Harn war dann intensiv rot oder rotbraun gefärbt, enthielt aber nur Spuren der roten Verb. Letztere bildete sich erst, wenn der angesäuerte Harn 24 Stdn. in offenen, flachen Gefäßen sich selbst überlassen blieb. Das entstandene rote Sediment, welches auch Kynurensäure und Schwefel enthielt, wurde mit verd. Ammoniak übergossen und wiederholt mit Essigester ausgeschüttelt. Hierdurch ging der Farbstoff als Ammoniumsalz in Lösung, hinterließ aber beim Abdampfen des Solvens in freier Form als rote Nadeln vom F. 184°. Die so zu

1—1 $\frac{1}{2}$ % des verfütterten Pyramidon gewonnene Substanz erwies sich als identisch mit der *Rubaxonsäure* (II.), welche KNORR (LIEBIG'S ANN. 233. 192) u. a. durch Oxydation von *1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolon* (III.) gewonnen hat. Letzteres



scheint übrigens auch diejenige Verb. zu sein, die sich im Hundeharn nach Verfütterung von Pyramidon findet und sich an der Luft zu Rubaxonsäure oxydiert. — Unter den weiteren Stoffwechselprodd. des Dimethylaminoantipyridins kommt auch eine gepaarte Glucuronsäure vor, welche vielleicht der Oxyantipyridinglucuronsäure analog ist, welche LAWROW (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2344; C. 1900. II. 921) nach Verfütterung von Antipyrin im Hundeharn nachwies. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2737—41. 28/9. [22/7.] Univ.-Lab. f. medicin. Chem. Königsberg i. Pr.) STELZNER.

O. Schmiedeberg, Vergleichende Untersuchungen über die pharmakologischen Wirkungen der Purinderivate. In pharmakologischer Hinsicht waren von den Abkömmlingen des Purins bisher nur das *Caffein* und *Theobromin* eingehender untersucht, deren Wirkungen sich sowohl auf das zentrale Nervensystem als auch auf die Muskeln erstrecken. Es hatte sich gezeigt, daß durch die genannten Purinderivate das zentrale Nervensystem eine Steigerung seiner Erregbarkeit erfährt, die bis zum Tetanus, bei größeren Dosen bis zu Lähmungserscheinungen, führen kann. Die Wirkung auf die quergestreiften Muskeln des Skeletts und des Herzens äußert sich bei kleineren Gaben in leichterer und ergiebigerer Kontraktion, während nach größeren Gaben dauernde Kontraktion oder Starre eintritt. Letztere kommt bei dem braunen Feldfrosch (*Rana temporaria*), die Nervenwirkung dagegen bei dem Wasserfrosch (*R. esculenta*) besser zum Ausdruck. Caffein bringt noch in der Verdünnung 1:4000 das Plasma des Froschmuskels ebenso plötzlich zum Gerinnen wie sd. W. Theobromin wirkt, im Vergleich zu der Steigerung der Erregbarkeit des Nervensystems, stärker auf die Muskeln als das Caffein. — Die Wirksamkeit anderer Purinderivate ist im Verhältnis zum Theobromin und Caffein durchgängig eine erheblich schwächere und tritt, falls es sich um swl. Verbb. handelt, kaum in die Erscheinung. — Das in W. ll. *Purin* wird rasch absorbiert, macht seine Wirkung aber bei Gaben von 5 mg noch kaum geltend; bei Gaben von 10—20 mg verursacht es, ähnlich den Ammoniumsalzen, eine starke Steigerung der Gehirn- und tetanischen Reflexerregbarkeit; dazu treten Zeichen einer narkotischen oder hypnotischen Wirkung, sowie einer schließlich allgemeinen Lähmung. Die Einw. auf die Muskeln erfolgt viel langsamer als beim Caffein. — Aus diesen Verss. ergibt sich, daß die charakteristische Kombination der Muskelwirkung mit dem Tetanus von dem Purinkern selbst abhängt. — Von den alkylierten Purinen wurde das *7-Methylpurin* geprüft, welches in seiner Wirkung, speziell auf die Muskeln, dem Caffein weit näher steht als das Purin. — Von den Oxypurinen ruft das in W. ganz unl. *Hypoxanthin* in Sodalsg. bei Fröschen eine Steigerung der Gehirnerregbarkeit und Tetanus hervor, während sich die Muskeln ihm gegenüber indifferent verhalten. Im Organismus des Hundes wird es fast völlig in Allantoin umgewandelt, vom Menschen größtenteils zu Harnsäure oxydiert. — *1,7-Dimethylhypoxanthin* wirkt schwach ammoniakartig an Fröschen und vorwiegend tetanisierend an diesen und an Säugetieren; an R. temp. fehlt auch die Muskelwirkung nicht. — Im Gegensatz zum Hypoxanthin ruft das *8-Oxypurin* keinen Tetanus, sondern nur Muskelstarre hervor. — Das in W. sl. *7,9-Dimethyl-8-oxypurin* erzeugt Muskelstarre und Tetanus, deren Stärkeverhältnis zu einander etwa das gleiche ist wie beim Theobromin. — Die Erklärung dafür, daß

6-Oxypurin (Hypoxanthin) nur Tetanus, das isomere 8-Oxypurin nur Muskelstarre hervorruft, während die 1,7-, bzw. 7,9-Dialkylderivate beider sowohl auf das Nervensystem als auch auf die Muskeln wirken, liegt in der verschiedenen Resorbierbarkeit der Verbb., welche bei dem 6- und 8-Oxypurin so gering ist, daß wirksame Mengen derselben in die Fasern der Muskeln und Nerven nicht einzudringen vermögen. Diese Purinderivate nähern sich bezüglich ihrer schweren Resorbierbarkeit etwa dem Zinn, das 1—2 Tage braucht, ehe es im Organismus seine giftigen Eigenschaften geltend macht, und unterscheiden sich scharf von den meist momentan wirkenden Alkaloiden und jenen, ihrer Natur nach noch nicht bekannten, schon in winzigster Menge (fermentartig) wirkenden Stoffen aus gewissen Pflanzenteilen, z. B. Ricinus-samen, und Bakterien, welche der Vf. als *Toxenzyme* bezeichnet.

Von den Dioxypurinen zeigte das nur swl. *6,8-Dioxypurin* keine deutlichen Wirkungen; es rief weder tetanische, noch Muskelerscheinungen hervor, scheint aber die Nerven, wenn auch schwach, zu beeinflussen. Das isomere *Xanthin* verhält sich dagegen vollkommen wie das 8-Oxypurin. — Die alkylierten Xanthine wirken ausnahmslos ähnlich wie das Caffein und Theobromin. — *3-Methylxanthin* steigert die Empfindlichkeit des Nervensystems (bei *R. escul.* traten Schreireflex, ziemlich starke Rückenkrümmung, gelegentlich, neben allgemeiner Lähmung, auch Tetanus auf) und wirkt überdies sehr stark auf die Muskeln. — Das 7-Methylderivat (*Heteroxanthin*) erhöht die Erregbarkeit des Zentralnervensystems; die Muskelstarre ist hier noch ausgeprägter als nach dem Eingeben von 3-Methylxanthin. — Das *Desoxycafein* (*1,3,7-Trimethyl-2-oxydihydropurin*) bewirkt Tetanus und Muskelstarre etwa so stark und schnell wie das Caffein. — Das *Theobromin* (*3,7-Dimethylxanthin*) wird bezüglich der Muskelwirkung vom *Theophyllin* (*1,3-Dimethylxanthin*) und dieses wiederum vom *Paraxanthin* (*1,7-Dimethylxanthin*) übertroffen, wovon letzteres im wesentlichen nur Muskelstarre hervorruft. — Das *1,3,9-Trimethylxanthin* unterscheidet sich vom isomeren Caffein dadurch, daß es viel schwächer wirkt, daß die Muskelstarre ausbleibt und die tetanischen Erscheinungen gegenüber der Lähmung in den Hintergrund treten. — Das *1,3,7,8-Tetramethylxanthin* verhält sich dagegen, abgesehen von der sehr ausgesprochenen Steigerung der Gehirn-erregbarkeit, wie das Caffein und auch das *3-Methyl-1,7-diäthylxanthin*. — Das *1,7,9-Trimethyl-6,8-dioxypurin* wirkt schwächer als Caffein. — Das in W. II. *7,9-Dimethyl-6,8-dioxypurin* zeigt keinen hohen Grad von Wirksamkeit; die Erscheinungen sind ähnliche wie nach Verabfolgung von Theophyllin. — Die *Harnsäure* ist im Gegensatz zur *1,3,7,9-Tetramethylharnsäure* fast ganz unwirksam; letztere ruft, in Soda gel., bei *R. temp.* starke Muskelstarre, bei *R. escul.* allgemeine Lähmung und Steifigkeit der Glieder und schließlich Tetanus hervor.

Die aliphatischen KW-stoffe besitzen, wie bekannt, auch in komplexeren Verbb., z. B. Sulfonal, narkotische Eigenschaften; letztere treten auch in äthoxylierten Purinderivaten zu Tage. Das *7,9-Dimethyl-2,6-diäthoxy-8-oxypurin*, welches stärker als *8-Äthoxycafein* wirkt, rief bei Fröschen Hypnose und Narkose (bei gut erhaltener Respiration) in solchem Maße hervor, daß bei *R. escul.* nur vereinzelte tetanische Zuckungen statt eines ausgebildeten Tetanus auftraten und bei *R. temp.* keine Muskelstarre zu stande kam. Bei höheren Tieren war die Substanz dagegen nur wenig wirksam. — Das analoge *7,9-Dimethyl-2,6-dimethoxy-8-oxypurin* wirkt nicht narkotisch, sondern caffeinartig.

Die *diuretische Wirkung* der Purinderivate geht Hand in Hand mit der Muskelwirkung; stärker als das als harntreibendes Mittel bereits verwertete Theobromin sind das Theophyllin und vor allem das Paraxanthin.

Bezüglich des *Zusammenhanges zwischen Wirkung und Konstitution der Purinderivate* läßt sich sagen, daß die Steigerung der Gehirn-erregbarkeit u. der Tetanus von den N-haltigen Gruppen des Moleküls abhängen, denn diese Wirkungen auf das

Zentralnervensystem sind auch dem Ammoniak und seinen Salzen eigen; die charakteristische Beeinflussung der Muskeln ist dagegen der eigenartigen Konstitution des Purinkernes zuzuschreiben. Die Einführung von Sauerstoff u. Alkylgruppen erhöht die Wirksamkeit der Purinderivate und beeinflusst das gegenseitige Stärkeverhältnis der beiden Erscheinungsgruppen, ohne dafs sich bestimmte Gesetzmäßigkeiten erkennen liessen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34 2550—59. 28/9. [20/7.]) STELZNER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

M. Hahn u. L. Geret, *Zur Erwiderung an Herrn Kutscher*. In seiner ersten Mitteilung über die *Selbstverdauung der Hefe* (Sitzungsber. d. Marburger Ges. z. Beförd. d. Nat. 1900) und in seiner Erwiderung an SALKOWSKI (s. S. 140) hat KUTSCHER bezüglich der Arbeiten der Vf. behauptet, dieselben hätten nichts wesentlich Neues ergeben. Vf. weisen diese Kritik zurück und halten daran fest, dafs das „Endoenzym“ (Endotrypsin) der Hefe nicht, wie KUTSCHER (Ztschr. physiol. Ch. 32. 59; C. 1901. I. 906) annimmt, mit dem Trypsin identisch sein kann, da es bei saurer Rk. am stärksten wirkt; eher lasse es sich mit den bei der Autolyse der Organe auftretenden Enzymen (vgl. Pseudopepsin, S. 728) vergleichen. Ferner betonen die Vf., dafs KUTSCHER's (Sitzungsber. d. Marburger Ges. 1901) Ansicht, wonach in den Tuberkelbacillen keine proteolytischen Enzyme vorhanden sein sollen, unbegründet ist, da der Presssaft der Tuberkelbacillen deutliche Selbstverdauung aufweist. (Ztschr. physiol. Ch. 33. 385—89. 7/9. [30/7.]) BURIAN.

Oscar Loew, *Nochmals über Tabakfermentation*. II. Vf. hatte die Bakterienthätigkeit bei der Fermentation des Tabaks als ausgeschlossen (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 6. 108; C. 1900. I. 731) hingestellt, wogegen BEHRENS (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 7. 1; C. 1901. I. 406) die Beteiligung der Bakterien an diesem Vorgang für bestehend erklärte. Vf. sucht die letztere Ansicht zu widerlegen. Entgegen der Behauptung BEHRENS' betrachtet Vf. u. a. die Tötungstemperatur der Oxydase nicht als eine unter allen Bedingungen konstante Gröfse. Auch die anderen Einwände des Genannten über die Rolle, welche die Oxydase bei der Tabakfermentation spielt, behandelt Vf. eingehender. Wären Bakterien die Ursache des erwähnten Vorganges, so müfsten sie sich während ihrer Thätigkeit vermehrt haben, und die Temperatursteigerung müfste nun beim Wiederaufbau der Haufen um so rascher erfolgen.

Vf. hatte im Tabak aufer der Oxydase und Peroxydase auch noch ein drittes Enzym, die „Katalase“, aufgefunden. BEHRENS gab an, dafs zwar grüne Tabaksblätter Katalase nur in unl. Modifikation enthalten, aber nicht fermentierte. Dem gegenüber konstatiert Vf., dafs er den partiellen Übergang der unl. in die l. Modifikation beim Fermentieren längst nachgewiesen habe; ebenso hat derselbe Vergleiche über die relativen Mengen l. und unl. Katalase in verschiedenen fermentierten Tabaksorten früher schon beschrieben. Schliesslich hat BEHRENS den Beweis nicht geliefert, dafs noch auf Tabak von 25% Wassergehalt Bakterien gedeihen können. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 7. 673—80. 10/9. [10/3.] Tokio.) PROSKAUER.

Harriette Chick, *Sterilisierung der Milch durch Wasserstoffsperoxyd*. Vf. benutzte zu den Verss. eine wss. Lsg. von H_2O_2 , die vor dem Gebrauch mit Natriumdicarbonat genau neutralisiert und klar filtriert war. Die Menge H_2O_2 , welche in einem bestimmten Augenblick in der Milch vorhanden war, wurde aus der aus Jodkalium in Freiheit gesetzten Jodmenge, und zwar nach dem Koagulieren der Milch mittels H_2SO_4 in der Kälte, festgestellt.

Zur vollständigen Sterilisierung der Milch war ein Zusatz von 2%₀₀ H_2O_2 er-

forderlich; derjenige von 1‰ H_2O_2 genügte, um die Milch eine Woche und noch länger ungeronnen u. süß zu erhalten, reichte aber zu ihrer Sterilisierung nicht aus. Die Resultate waren die gleichen bei frisch gemolkener Milch und bei Milch, in der schon eine Bakterienvermehrung stattgefunden hatte. Dagegen scheint für abgerahmte Milch ein erheblich geringerer Zusatz von H_2O_2 zu genügen. Unter dem Zusatz von H_2O_2 leidet aber der Geschmack der Milch, und zwar auch dann, wenn 1 Tl. H_2O_2 in 10000 Tln. Milch vorhanden ist. Der unangenehme Geschmack bleibt der mit H_2O_2 konservierten Milch lange anhaften, da dasselbe sich lange Zeit unzers. darin erhält. Es findet zwar unmittelbar oder innerhalb der ersten 24 Stdn. nach dem Zusatze eine nicht unerhebliche Verminderung des H_2O_2 statt, späterhin tritt aber entweder gar keine oder nur eine höchst geringe weitere Verminderung ein. Diese anfängliche Zerstörung des H_2O_2 mufs auf die Lebensthätigkeit der Bakterien zurückgeführt werden. Es scheint aber, dafs nicht alle Bakterienarten H_2O_2 zerstören, und dafs dasselbe für diejenigen Arten, die es nicht zersetzen, unschädlich ist. Selbst in Milch, welche 2‰ H_2O_2 erhalten hatte u. auf 55–60° C. $\frac{1}{2}$ Stde. lang erhitzt war, waren noch 0,078‰ H_2O_2 enthalten, und ein weiteres $\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen veränderte diesen Gehalt nicht mehr im geringsten. Dasselbe negative Resultat behufs Beseitigung der in der Milch verbleibenden, den Geschmack ungünstig beeinflussenden Reste von H_2O_2 wurde erzielt, als der Milch 0,1‰ $NaHCO_3$ zugesetzt worden war. Der Rest wird aber zers., sobald man bakterienhaltige Milch der damit sterilisierten zufügt. Die Haltbarkeit verd. wss. Lsgg. von H_2O_2 ist eine längst bekannte Thatsache und stimmt mit obigen Beobachtungen überein.

Vf. hält das H_2O_2 für geeignet, Milch für analytische Zwecke zu konservieren, da es die Zus. derselben nicht verändert. Zu diesem Behufe kann man sich der 10‰igen Lsgg., die im Handel vorkommen, bedienen, von welchen man pro Liter 20 cem H_2O_2 -Lsg. hinzufügt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 7. 705–17. 27/9. Wien. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Krecke, *Das Vioform, ein neues Jodoformersatzpräparat.* Seiner Zus. nach ist das Präparat Jodchloroxychinolin, besitzt neutrale Rk. und ist völlig geruchlos. Vf. bespricht die Anwendungen des Mittels in der Therapie. (Münch. med. Wchschr. 48. 1310–12. 13/8. München.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

L. Janke, *Über den Zusatz von Natriumsulfit zu Hack- und Schabefleisch.* Nach des Vf.'s Unterss. vermag das Natriumsulfit die Fleischfäulnis nur kurze Zeit zu verzögern und die rote Farbe des Fleisches zu erhalten, letztere jedoch nur an der Oberfläche. Mißfarbig gewordenes Hackfleisch wird in seiner Farbe durch Natriumsulfit nicht mehr aufge bessert u. seines Fäulnisgeruches nicht mehr behoben. Wird zu derartigem Fleische zur Hälfte frisch bereitetes Hackfleisch zugemengt, so gelingt es nicht, mit Na_2SO_3 ein frisch und normal aussehendes Fleisch wieder zu erhalten; auch bereits wahrgenommener Fäulnisgeruch kann mit diesem Salze nicht entfernt werden.

Somit konserviert Na_2SO_3 Hackfleisch nur auf kurze Zeit in seiner Farbe, und zwar nur bei Luftzutritt, u. tötet nicht alle Keime, ist also kein wirkliches Konservierungsmittel. Hackfleisch, mit Na_2SO_3 versetzt, kann äußerlich einwandfrei erscheinen und doch bereits im Stadium beginnender Zers. sich befinden. (Chem.-Ztg. 25. 794–95. 18/9. Bremen. Chem. Staatslab.) PROSKAUER.

Lebbin, *Über die Zulässigkeit der Borsäure zur Nahrungsmittelkonservierung.* Durch Ausnutzungsverss. von borsäurehaltigem Fleisch und von Fleisch, das keinen

Zusatz von Borsäure erhalten hatte, stellte Vf. fest, daß der Gehalt an Borsäure keinen schädigenden Einfluß nach dieser Richtung hin zur Folge hatte, und daß auch vom sanitären Standpunkte aus gegen die Verwendung von Borsäure zur Konservierung von Nahrungsmitteln keine Einwendungen erhoben werden können. (Med. Woche 1901. 409—10. 23/9. Berlin.) PROSKAUER.

H. Svoboda, *Fadenziehendes Brot*. Vf. hat mittels Backvers. und bakteriologischer Prüfung die Ggw. der Bakterien des fadenziehenden Brotes (*Bac. mesentericus panis viscosi*) in einem Mehle nachgewiesen, welches seiner äußeren Beschaffenheit nach auch von einem Bäcker als tadellos bezeichnet wurde. Das aus diesem Mehle bereitete Brot hatte die bekannte fadenziehende Beschaffenheit angenommen. (Österr. Chemiker-Ztg. 4. 417—18. 15/9. Klagenfurt. Landw.-Chem. Vers.-Stat.) PROSKAUER.

Lebbin, *Über den Nährwert des Galaktogens und einiger Kakaosorten*. Das Galaktogen, ein weißes, geschmackloses, im W. zu einer opaleszierenden Fl. lösliches Pulver, erwies sich als haltbar; eine ältere (I.) und eine neuere Probe (II.) dieses Präparates enthielt:

	W.	Fett	Mineralstoffe	Eiweißstoffe	P ₂ O ₅
I.	10,81	0,41	6,65	70,01	2,13%
II.	9,14	0,62	4,02	73,28	— „

Der N des Präparates wurde gut ausgenutzt (bis auf 3,74 bei Präparat I. und 1,84% bei II.). — Der Galaktogenkakao scheint ein mit 12½% Galaktogen versetzter Kakao zu sein. Die Analyse desselben (III.) und des zu seiner Herst. benutzten Kakaos (IV.) ergab folgende Werte:

	W.	Proteine	Fett	Alkaloide	Asche
III.	8,26	27,63	26,20	1,47	6,43%
IV.	6,07	16,71	26,45	1,12	5,47 „

Vf. bezeichnet das Galaktogen und den Galaktogenkakao wegen ihrer bei der Ernährung in Betracht kommenden Eigenschaften als eine wertvolle Bereicherung des Schatzes an Nähr- u. Kraftmitteln. (Med. Woche 1901. 425—27. 7/10. Berlin.) PROSKAUER.

Lebbin u. Kallmann, *Über die Zulässigkeit schwefligsaurer Salze in Nahrungsmitteln*. Vf. stellten durch Verss. an Tieren u. Menschen fest, daß neutrale Sulfit nicht als „Gift“ zu bezeichnen sind; dahingegen äußern die sauren Sulfit ähnlich aggressive Eigenschaften wie freie SS. Irgendwelche nachteilige Beeinflussung der Ausnutzung des Fleisches, welches einen Sulfitzusatz erhalten hatte, haben Vf. nicht nachweisen können. Vf. schliessen ihre Arbeit damit, daß sie sagen, die Lehre von der Giftigkeit der neutralen Sulfit sei als Legende zu bezeichnen, die auf Mißverständnisse und falsche Schlussfolgerungen zurückzuführen ist und endlich aus der Toxikologie der Nahrungsmittel verschwinden muß. (Z. öffentl. Ch. 7. 324—34. 15/9. [1/9.] Berlin.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

L. Duparc u. F. Pearce, *Notiz über die Zusammensetzung der konzentrischen Wachstumszonen gewisser Plagioklase*. An Plagioklassen liparitischer Gesteine von Ménerville (Algerien) konstatierten die Vf. folgendes: In den großen Krystallen von der ersten Verfestigung ein- u. desselben Gesteins sind die verschiedenartigsten Feldspatindividuen repräsentiert, abgesehen von den Varianten an ein- und demselben Krystall. Man findet z. B. in einem Krystall verschiedene Ausbildungen vom basi-

schen bis zum sauren Labrador beisammen, an einem anderen solche vom sauren Labrador bis zum Andesin, und häufiger vom sauren Andesin bis zum fast reinen Anorthit. — In Wirklichkeit giebt es ebenso viele Feldspäte als Individuen. — In ein- und demselben Schriff beobachtet man oft an gleichgroßen und gleichartig entwickelten Krystallen mit nur wenigen konzentrischen Zonen, daß in einem der zentrale Teil basischer ist als der periphere, während bei dem anderen das Gegenteil der Fall ist. Krystalle von äußerlich gleicher Entw. können demnach bei zweifellos gleichzeitiger Entstehung aus dem nämlichen Magma sich in Feldspäte verschiedener Basizität differenzieren, und zwar im Verlauf der ganzen Wachstumsperiode während der ersten Verfestigung. — Die Zunahme oder Verminderung der Basizität erfolgt in den Zonen vom Krystallmittelpunkt gegen die Peripherie ohne allgemein gültige Gesetzmäßigkeit. — Recht häufig ist am gleichen Feldspatkrystall nur ein Wechsel zweier Typen von verschiedener Basizität anzutreffen. — Bei vielfacher Zonenbildung an einem Krystall finden sich im allgemeinen die sauersten und basischsten Glieder weder im Zentrum, noch am Rande, sondern in der Zwischenlage. Mitunter beobachtet man einen sehr jähen Wechsel in der Acidität zweier aufeinander folgender Lagen, in anderen Fällen vollzieht sich derselbe in allmählicher Abstufung. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 8. 17—30; Z. Krystall. 34. 636—37. Ref. DÜLL.) ERTZOLD.

G. Flink, O. B. Boeggild und Chr. Winter, *Untersuchungen über Mineralien von Julianehaab* (vgl. C. 1900. I. 1304—7). Nach dem vorliegenden ausführlichen Referat hat der *Cordylit* die Formel $Ce_2F_2BaC_3O_9$ (nicht F_{12}) und heißt eines der neuen Mineralien *Lorenzenit* (nicht Lorenzit). Der *Parisit* von Narsarsuk, den bereits NORDENSKIÖLD (Z. Krystall. 26. 85) beschrieb, hat nach FLINK D. 3,902 und Härte 4,5, ist brüchig mit splitterig muscheligen Bruch. hat die Zus. 1 und demnach die Formel $(CeF)Ca(CO_3)_2$, worin Ce alle seltenen Erden und Ca dieses, sowie die Alkalien umfaßt. — *Katapleit* ist eines der seltensten Mineralien des Fundgebietes. Die teilweise positive Doppelbrechung verschwindet schon bei 30° völlig u. kehrt beim Abkühlen wieder. Selbst durch die Wärme der Hand werden die Schriffe isotrop. D. 2,781. Zus. 2. — *Zinnwaldit*, eingewachsen in Feldspat und Epidot, von gelblicher oder leicht grünlicher Farbe, mit negativer Doppelbrechung, Härte 2,5, D. 2,701, hat Zus. 3, demnach wäre die Formel $(Al,Fe)_4(Li,K,Na)_2F_2Si_{16}O_{46}$. — Beim *Elpidit*, dem nach LINDSTRÖM (Z. Krystall. 26. 83) die Formel $Na_2O \cdot ZrO_2 \cdot 3H_2O \cdot 6SiO_2$ zukommt, ist zweifellos ein Teil des W. sekundär, betrachtet man die ganze Wassermenge als nicht zur ursprünglichen Verb. gehörig, so wird die Formel $Na_2Si_2O_6 + Zr(Si_2O_5)_2$, die Zus. wäre dann vollständig analog der des Narsarsukits und Leukosphenits, welche nur in frischem Zustande bekannt sind. — *Yttriumapatit* in kleinen Krystallen (Prisma und Basis), mit glänzenden ebenen Flächen, emailweißer Farbe, nur in dünnen Splittern durchsichtig, mit ziemlich schwacher negativer Doppelbrechung, hat die Zus. 4. — Vom *Steenstrupin* führte CHRISTENSEN eine neue Analyse (5) durch, welche auf die Formel $(SiTh)_{12}O_{36}(La,Di,Y,Fe)_2(Mn,Ca,Mg)_3(NaH)_{13} \cdot 4(P,Nb)O_4 \cdot Ce \cdot CaF_2 \cdot 4H_2O$ führt u. das Mineral im System in die Nähe des *Eudialyts* stellt.

	SiO ₂	Nb ₂ O ₅	CO ₂	P ₂ O ₅	ZrO ₂	ThO ₂	Ce ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Di ₂ O ₃
1.	—	—	26,54	—	—	—	28,14	22,88	
2.	44,70	—	—	—	30,85	—	—	—	—
3.	58,68	—	—	—	—	—	—	—	—
4.	—	—	—	41,12	—	—	—	1,52	
5.	26,72	4,37	—	8,19	—	2,13	—	29,60	

	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Li ₂ O	K ₂ O
1.	1,23	—	—	—	—	17,13	—	—	0,12
2.	—	—	—	0,71	—	—	—	—	—
3.	—	10,24	4,02	—	0,31	—	—	8,24	11,05
4.	3,36	—	—	Sp.		47,67	0,79	—	—
5.	0,36	—	2,67	—	6,60	2,33	0,31	—	—

	Na ₂ O	H ₂ O	F	Unl.	Summe	—O = F ₂	Summe
1.	0,19	—	5,82	—	102,05	2,45	99,60
2.	14,09	9,07	—	—	99,38	—	—
3.	1,61	—	8,16	—	102,31	3,44	98,87
4.	—	0,22	3,59	2,63	100,90	1,51	99,39
5.	11,23	3,45	1,24	—	99,20	0,52	98,68.

(Meddelser om Grönland, Kopenhagen, 24. 1—213; Z. Krystall. 34. 639—91. Ref. GRÜNLING.)
 ETZOLD.

A. Hennig, Apophyllit von Subitelma. Das Mineral bildete mit Desmin Krusten auf schwefelkiesführendem Quarz. Durch Erhitzen bis ca. 300° löste sich die einheitliche Pyramidenfläche in eine Anzahl von vicinalflächenähnlichen Gebilden auf, gleichzeitig wurde der Krystall weiß und undurchsichtig, danach könnten die an opaken Krystallen auftretenden Vicinalflächen wohl auf der Verwitterung beruhen. In optischer Hinsicht besteht der Krystallkern aus Chromocyklit, die Randpartie aus Leukocyklit, durch Erhitzen auf 267° geht erstere in letztere unter Abgabe von 2aq. über. Die Wasserabgabe beim Erwärmen erfolgte folgendermaßen. Es entwichen bei:

200°	235°	267°	310°	350°	400°	schwacher Rotglut	vor dem Gebläse
0,75°	3,25%	5,32%	8,70°	12,52%	15,67%	16,91%	16,91%.

Bis 350° ausgeführte Beobachtungen des Verlaufes der Temperaturkurve in erhitztem Apophyllitpulver ließen kein Nachlassen des Ansteigens an irgend einem Punkte erkennen, demnach dürfte das gesamte W. in gleicher Weise gebunden, und zwar als feste Lsg. vorhanden sein. RAMBERG fand:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	+ Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Glühverl.	Summe
52,61	2,23		23,82	4,96	0,05	16,91	100,58.

(Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar 21. 391—415; Z. Krystall. 34. 691—92. Ref. BÄCKSTRÖM.)
 ETZOLD.

A. E. Nordenskiöld, Mikrolith von Skogböle. Bildete krystalline, gelbbraune, schwere, bis 0,5 mm dicke Überzüge auf Ixiolit und Skogbölit. D. 5,65. Zus.:

Ta ₂ O ₅	SnO ₂	CaO	FeO	Ce ₂ O ₃	Glühverl.	Nicht bestimmt
72,16	1,96	14,23	4,79	0,14	0,11	6,61.

(Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar 21. 639—40; Z. Krystall. 34. 692. Ref. BÄCKSTRÖM.)
 ETZOLD.

E. Svedmark, Über die Grube von Skrickerum. Die bekannten Selenmineralien kommen in einem schmalen Kalkspatgange vor. Der Berzelianit bildet bis staubfeine Imprägnationen im Kalkspat, der seltenere Eukairit kleine, silberweiße bis blaugraue, geschmeidige Körner, bisweilen in bohnen grossen Anhäufungen konzentriert. Neben den Selenmineralien finden sich spärlich gediegen Silber u. Kupfer, reichlich kleine Cupritkörner, Eisensilikate, kohlehaltige Pechblende, Uranocker etc. Zus. des *Berzelianits* nach SÄRNSTRÖM:

Se	Cu	Ag	Au	Summe
39,22	57,21	3,51	0,0073	99,9473.

(Teknisk Tidskrift 1899; Z. Krystall. 34. 693. Ref. BÄCKSTRÖM.) ETZOLD.

Hj. Sjögren, *Chemische Untersuchung einiger Mineralien von Klein-Arö und Ober-Arö im Langesundfjord*. 1. *Epididymit* von Klein-Arö. D. 2,55. Analysenmaterial bei 110° getrocknet. Formel $\text{HNaBeSi}_3\text{O}_8$. — 2. *Albit* von Klein-Arö. D. 2,587. Das zur Wasserbestimmung benutzte Material bei 150° getrocknet. — 3. *Di-aspur* von Ober-Arö. D. 3,34—3,36. Material bei 120° getrocknet. W. als Glühverlust bestimmt.

	SiO ₂	BeO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Summe
1.	72,04	10,22	—	12,66	0,27	4,51	99,70
2.	65,99	—	19,96	11,34	1,45	1,04	99,78
3.	0,21	—	84,38	—	—	15,70	100,29.

(Bull. Geol. Inst. Upsala 4. 227—30. 1899; Z. Krystall. 34. 693—94. Referent BÄCKSTRÖM.) ETZOLD.

J. Antipoff, *Eine neue Analyse des Bucklandits*. Fundort ACHMATOW'sche Gruben (Ural). Calciteinschlüsse durch HCl entfernt. D. 3,44.

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CeO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	H ₂ O
35,32	28,12	16,90	12,31	4,06	0,28	0,81	0,68	0,11	Sp.	1,60.

(Verh. d. k. russ. miner. Gesellsch. 37. 45—48; Z. Krystall. 34. 699. Ref. WOROBIEFF.) ETZOLD.

S. Schemtschuschnij u. N. Kurnakoff, *Übergang des Mirabilits in Thenardit*. Es war schon früher bekannt, daß die Beimischung von NaCl zu einer Lsg. von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ die Ausscheidung von Na_2SO_4 schon bei 18° ermöglicht. Die Unterss. haben gezeigt, daß der gleiche Prozeß auch in der Natur, nämlich in den Salzseen (Mormischensee, Gouv. Tomsk) vor sich geht u. hier auch die Verhältnisse zwischen NaCl und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ unter gewissen Umständen (Jahreszeit, Temperatur des W.) die Ursache der B. des Thenardits sind. (Verh. d. k. russ. miner. Gesellsch. 37. 49—52; Z. Krystall. 34. 700. Ref. WOROBIEFF.) ETZOLD.

J. Kovář, *Chemische Untersuchung einiger Minerale aus der Gegend von Polička*. 1. *Pleonast* von Unter-Lhota in Mähren, dunkelbraun bis schwarz, eingewachsen in Urkalk, D. 3,81. — 2. *Disthen* von Trpín in Mähren, eingesprengt in Kalkstein, D. 3,50. — 3. *Grammatit* von Bistrau in Böhmen, gelbgrün, seidenglänzende Adern im Urkalk. D. 2,96. — 4. *Kokkolith* von ebenda, etwa 2 mm große, lauchgrüne, im Kalkstein eingesprengte Körner, D. 3,26. — 5. *Hydrargillit* von Klein-Tresny in Mähren. Grauweiße, kugelförmige, innen radialblättrige Aggregate, durch Zers. des aus den Graphitgruben geförderten Steinmarks gebildet. D. 2,37. — 6. *Manganocalcit* in der Graphitgrube in Groß-Tresny in Mähren im Limonit, der eine Kluft im Kalkstein ausfüllt. Bläs rosarote, kugelförmige und traubige Aggregate von fast Apatithärte und D. 3,08.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	CO ₂	H ₂ O bez. Rück- Glühverl.	stand	Summe
1.	0,98	62,96	8,81	3,17	—	24,70	—	—	—	—	100,25
2.	37,23	62,50	—	—	Sp.	—	0,14	—	0,19	—	100,06
3.	57,01	0,29	—	0,95	—	27,98	13,62	—	0,33	—	100,18
4.	53,92	0,17	—	7,80	Sp.	14,66	23,13	—	0,14	—	99,82
5.	1,03	64,92	Sp.	—	—	Sp.	0,17	—	34,12	—	100,24
6.	—	—	—	1,64	8,91	2,48	42,63	42,97	—	1,86	100,49.

(Abhandl. d. böhm. Akad. 1899. Nr. 28; Z. Krystall. 34. 704—5. Ref. VRBA.) ETZOLD.

A. Krejčí, *Weitere Bemerkungen über einige Piseker Mineralien. Tremolit*, weiß, stengelig in grobkörnigem Urkalk (SCHELLE, Analytiker).

SiO ₂	(Al, Fe) ₂ O ₃	CaO	MgO	Summe
53,17	3,02	25,07	19,31	100,57.

(Sitzber. d. k. böhm. Gesell. d. Wiss. 1899. Nr. 44; Z. Krystall. **34**. 705. Ref. VRBA.)
ETZOLD.

J. Kovář, *Opal*. Mit Hornstein im Glimmerschiefer von Rovečín bei Kunstadt.

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	(Na, K) ₂ O	H ₂ O	Summe	D.
83,30	7,08	0,44	0,35	Sp.	9,17	100,34	2,24.

(Ztschr. f. chem. Industrie 1899 (böhmisch); Z. Krystall. **34**. 706. Ref. VRBA.) ETZOLD.

J. Kovář, *Chemische Untersuchung einiger Mineralien von Vicx bei Bistritz am Bernstein in Mähren*. 1. Titanit gelb aus Urkalkstein. D. 3,48. — 2. Kaolin, erdig, weiß in Klüften des Kalksteins. — 3. Ocker gelbe, erdige, dem Melinit nahestehende M. ebenfalls aus Kalksteinklüften, deren Analyse der Formel H₄(Al, Fe)₂Si₂O₆ entsprechen würde.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	H ₂ O	Summe
1.	32,55	41,58	—	—	0,84	25,41	—	—	100,38
2.	45,72	—	38,80	0,29	—	0,90	0,18	14,36	100,25
3.	46,30	—	26,42	15,32	—	0,25	—	12,08	100,37.

(Chemische Blätter 1899 (böhmisch); Z. Krystall. **34**. 706—7. Ref. VRBA.) ETZOLD.

J. Szádeczky, *Vom Vorkommen des Korunds in Ungarn*. Vf. fand Korund in mehreren Amphibolandesiten und legte eine 7 mm lange, 1,5—2 mm dicke Lamelle graulichblauen Korunds in einem Basaltrollstück des Csontos-árok bei Ajnácskö gänzlich frei. (Földtani Közönlöny 29. 296—309; Z. Krystall. **34**. 709. Ref. SCHMIDT.)
ETZOLD.

L. Mrazek, *Riebeckit- und Ägiringranit von Rumänien*. Die Berge Jacov-deal und Muntele Rosu bei Turcoaia (Dobrogea) bestehen aus einem Granit, welcher Orthoklas, Natronmikroclin, Albit, Quarz, Ägirin, Riebeckit, Zirkon, Magnetit und Orthit (? selten) enthält. Der Riebeckit, häufig chloritisiert u. reich an Einschlüssen, findet sich in bis 2 cm langen Prismen, sowie in kleinen Nadeln. Zus.:

SiO ₂ (a. d. Diff.)	Al ₂ O ₃ + Zr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Glührverl.
45,69	7,01	14,33	17,62	3,24	4,28	1,77	4,62	0,99	0,45.

(Bull. d. l. soc. d. sc. Bucarest 8. 106—11; Z. Krystall. **34**. 710. Ref. GROTH.) ETZOLD.

J. L. Barvíř, *Über den Graphit*. Gegenüber der von WEINSCHENK vertretenen Ansicht, daß der Graphit Südböhmens durch Emanationen von CO-haltigen Gasen entstanden sei, tritt der Vf. für den organischen Ursprung des Graphits aus folgenden Gründen ein: Der Graphit ist auf weite Strecken hier dem Gneisse konkordant eingelagert und durchsetzt denselben nie in größeren Querklüften, er bildet ferner kleine Lager oder nur Beimengungen in krystallinen Kalksteinen selbst dort, wo von einer Kontaktwirkung von Eruptivgesteinen nicht die Rede sein kann; nach der petrographischen Unters. des graphithaltigen Gneisses von Schwarzbach scheint dieser ein umkrystallisiertes Sediment u. der Graphit gleichzeitig mit dessen Gemengteilen auskrystallisiert zu sein; endlich giebt es gerade am Kontakte mit der Plöckensteiner Granitmasse keine Graphitlager. (Hornická a hutnické listy 1901. 6—7; Geol. Centr.-Bl. 1. 584. Rev. SLAVÍK.)
ETZOLD.

E. Artini, *Neues Mineral im Granit von Baveno*. Auf Quarz und Orthoklas

fanden sich Gruppen radial-strahliger Säulchen von rein weißer Farbe, häufig von jüngeren Mineralbildungen (Chlorit) überstäubt, die an Zeolithe erinnern, bei genauerer Unters. aber sich als neues Mineral erwiesen. Die Härte ist $5\frac{1}{2}$, D^{20} 2,72. Das Krystallsystem ist das monokline mit $1,1751:1:0,7845$ und $ac = 89^{\circ}17'19''$, durch regelmässige Verzwilligung zweier Individuen nach {100} aber wird ein vollkommen rhombischer Habitus hervorgerufen, nach dem die eben genannten Konstanten aufgestellt sind. Nimmt man die Aufstellung so, daß die scheinbar rhombischen Formen {101} und {103} zu den monoklinen {101} u. {001} werden, so lauten die Konstanten $1,2006:1:0,5230$, $ac = 78^{\circ}8'$. Vollkommene Spaltbarkeit nach {010}. Die chemische Zus. ist:

H ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O ¹⁾	Summe
2,49	56,93	15,42	24,47	0,12	0,29	99,72

¹⁾ Mit deutlichen Spuren von K₂O.

Danach lautet die Formel $Ca_3Al_2Si_6O_{18} \cdot H_2O$. Vf. schlägt für dieses Mineral den Namen *Bavenit* vor, demselben steht von LASAULX' Pilinit aus dem Striegauer Granit chemisch zwar nahe, doch sind sowohl die chemischen wie die physikalischen Eigenschaften bei beiden zu verschieden, als daß sie vereinigt werden könnten. Seine Stelle im System dürfte der Bavenit beim Apophyllit finden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 10. II. 139—45.) ETZOLD.

H. Svoboda, *Nochmals der Staubfall am 10. und 11. März 1901*. Aus Anlaß seiner früheren Arbeit (S. 228) erhielt Vf. eine Probe Wüstensand aus der Nähe von Tripolis. Aus den inzwischen bekannt gewordenen hierauf bezüglichen meteorologischen Beobachtungen ist die Annahme, daß die niedergegangenen Staubmassen aus den Wüsten Nordafrikas stammen, unzweifelhaft erwiesen. Der Wüstensand enthielt naturgemäß reichlich größere Partikel, und auch die quantitative Zus. wich erheblich von der des Schneestaubes ab, besonders in bezug auf 1. SiO₂, Fe₂O₃ + Al₂O₃ und CO₂, dagegen war die qualitative Zus. identisch, und das mikroskopische Bild zeigte große Ähnlichkeit. Der Sturm hat die winzigen Teilchen von 11. Silikaten und Fe-Verbb. des Wüstensandes mitgeführt, den groben Quarzsand u. die großen Stückchen von Kalkstein zurückgelassen. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. 4. 964—66. September. Klagenfurt. Landw.-Chem. Vers.-Stat.) MACH.

J. Joly, *Experimente über Denudation in süßem und salzigem Wasser*. Die Verss. erstreckten sich auf Basalt, Orthoklas, Obsidian und Hornblende, in allen Fällen erwies sich in Ggw. von Luft Salzwasser als weit stärkeres Lösungsmittel gegenüber dem süßen Wasser. Dies stimmt nicht mit dem Schlufs überein, der aus DAUBREE's Experiment auf die lösende Thätigkeit von Chlornatrium auf Orthoklas gezogen worden ist. (Rep. British Ass. 1900. 731—32; Geolog. Centr.-Bl. 1. 585. Ref. C. V. C.) ETZOLD.

A. Dieseldorff, *Beiträge zur Kenntnis der Gesteine und Fossilien der Chatam-Inseln, sowie einiger Gesteine und neuer Nephritfundorte Neu-Seelands*. Von Nephriten lagen Gerölle, sowie noch im Muttergestein (einem Serpentin) befindliche vor. Die Nephritgerölle haben Härte $5\frac{3}{4}$ — $6\frac{1}{4}$, D . 2,951—3,009, splitterigen wie bestäubten Bruch und lassen gewisse Richtungen geringeren Zusammenhalts, eine Folge schieferiger Absonderung, erkennen. Die Phosphorsalzperle ergab schwache Chromfärbung, die Analyse die Werte unter 1, daraus läßt sich keine bestimmte chemische Formel berechnen [$960SiO_2 : (549MgO + 89FeO) : 240CaO$], am nächsten würde der Aktinolith stehen. Mikroskopisch findet man auf den Absonderungsflächen Anhäufungen von Epidotkörnchen, farblosen Granat in Körnern und länglichen Trüm-

meranhäufungen, Zoisit, wenig Biotit und Magnetit, Eisenhydroxydinfiltrationen, sowie Aktinolithreste in Übergangsstadien vom Krystallbruchstück zur Aktinolithfaser als Folgen dynamischer Vorgänge. — Nephritknollen im Serpentin kamen auf der d'Urville-Insel vor, und zwar als rundliche, von Serpentinsubstanz um- und durchwachsene Knollen, sowie als breccienartige Fragmente und als feine Äderchen. Im ersteren Falle wurde der grünlichweiße Kern erst beim Zerschlagen oder Abkratzen der Serpentinrinde sichtbar. Dieser Nephrit hatte D. 2,95, Härte und Lötrohrverhalten (schweres Schmelzen dünner Splitter an den Kanten zu emailartigem Glase) stimmten mit dem der Gerölle überein. Die mittleren Analysenergebnisse führen gleichfalls nicht auf eine bestimmte chemische Formel, das ungefähre Verhältnis $3\text{SiO}_2 : 2(\text{Mg,Fe})\text{O} : \text{CaO}$, deutet auf die Ggw. von Aktinolith und thonerdefreiem Augit, auch mikroskopisch erweist sich das Mineral als Sekundär- oder Uralitnephrit. Man sieht u. Mkr. unregelmäßige Serpentinfragmente, Epidotkörnchen, Magnetit, Augit, Eisenhydroxydinfiltrationen, sowie Uralit. Völlig frei von fremden Beimengungen liegt der Nephrit auch in Form scharfkantiger, kleiner Fragmente im Serpentin oder durchsetzt letzteren (wie bei Jordansmühl) als kleinste, oft kaum 0,03 mm breite Äderchen. Da die Gerölle keine Uralitierung zeigen, der im Serpentin enthaltene aber ein Uralitnephrit ist, so ergibt sich, entgegen ARZBUNI, daß zwei verschiedene Nephrite an einem und demselben Orte vorkommen können.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	H ₂ O	Cu	Summe
1.	55,59	1,43	6,15	12,93	21,24	2,35	0,17	99,86
2.	52,77	1,88	4,36	15,39	21,17	2,77	—	98,34.

(Inaug.-Dissert. Marburg, 1901. 57 SS.)

ETZOLD.

S. Stein, *Beitrag zur Kenntnis der Bildung von fossilen Kohlen*. Bekanntlich hat VIOLETTE bei der künstlichen Darst. von Kohle und Holz durch Einw. hoher Temperaturen die Erfahrung gemacht, daß Druck die B. der Kohle befördert und gewissermaßen die Temperatur ersetzt. CAGNIARD DE LATOUR verwandelte in zugeschmolzenen Glasröhren im Beisein von Wasserdampf Holz bei 360° schließlich in eine schwarze, kohlige M. Nach dieser Methode studierte Vf., wie sich eigentlich die Holzfaser in Ggw. von überhitztem und hochgespanntem Wasserdampf zu Kohle umsetzt. Holz und W. wurden in 35—40 cm lange Kaliglasröhren eingeschmolzen, dann erhitzt und die gewonnenen Prodd. mit folgenden Resultaten analysiert:

Temperatur	Zeit	Holz. Kilogramme	H	Prozente	Kohle	Prozente
245	9 Stdn.	0,1831	0,0090	5,4	0,15591	64,30
250	6	0,2135	0,0108	5,1	0,1477	69,20
255	6	0,1802	0,0093	5,2	0,1266	70,3
265	5	0,2305	0,0108	4,7	0,1678	72,8
275	6	0,1563	0,00703	4,5	0,1156	74,0
280	5	0,2232	0,0091	4,1	0,1732	77,6
290	5	0,1151	0,0043	3,8	0,0935	81,3

Vf. folgert, daß mit der Temperatur der C-Gehalt der Holzfaser steigt. Bei gleicher Temperatur hängt die C-Zunahme noch von der Zeitdauer ab. Mit zunehmendem C sinkt die Feuchtigkeit und das chemisch gebundene W., daher der H-Gehalt, wohingegen der disponible H im allgemeinen zunimmt. Die C-Menge u. wahrscheinlich auch die des disponiblen H ist nicht so sehr eine Folge der erhöhten Temperatur, sondern des wachsenden Druckes, was daraus hervorgeht, daß man bei gewöhnlichem Druck aus Holz nie eine 78% übersteigende Kohle erhält, trotzdem Proben 2 Tage lang auf Rotglut gehalten wurden. — Die Daten der obigen Tabelle

sind ganz analog der Zus. der verschiedenen natürlichen Kohlen, angefangen von recentem Holz bis zur Steinkohle. Dem künstlichen Druck der hochgespannten Wasserdämpfe entspricht in der Natur das große Gewicht der aufliegenden Erdschichten. Zutritt der Luft ist hier wie dort ausgeschlossen. Was endlich die Temperatur betrifft, so wird dieselbe, wenn sie in der Natur auch nicht die Höhe der im Experiment angewendeten erreicht, reichlich durch die außerordentliche Zeitlänge aufgewogen. (Magy. chem. folyóirat 6. 39—42; Geolog. Centralblatt 1. 607—8. Ref. SCHAFFARZIK.) ETZOLD.

C. Montanari, *Organisch gebundenes Jod in Jodbromsoolen*. Vf. weist nach dem von VITALI vorgegebenen Verf. organisch gebundenes Jod im W. von Salsomaggiore nach. Das W. wird durch Na_2CO_3 von Calciumverbb. befreit, eingedampft, mit HCl angesäuert und mit Ä. erschöpft. Die äth. Lsg. hinterläßt die organische Jodverb., in welcher nach dem Verschmelzen mit KOH das Jod u. nach dem Schm. mit metallischem Natrium Spuren von Stickstoff nachgewiesen werden können. (L'Orosi 24. 223—25. Juli. Pisa. Univ.-Lab. f. Agr.-Chem.) FROMM.

F. Smyčka, *Bericht über das erste mährische Meteoreisen von Alt-Bělá bei Mährisch-Ostrau*. Das gegenwärtig im Museum des Königreichs Böhmen in Prag befindliche, ursprünglich 3,9 kg schwere Eisen ist Jahrzehnte lang in einem Bauerngute aufbewahrt worden und dürfte nach Vf. Anfang des 19. Jahrhunderts gefallen sein. Es ist ein Oktaëdrit mit feinen Lamellen. D. 7,525 (NEFF und STOCKY Analytiker):

Fe	Ni	Co	P	S	C	Rückstand	Summe
85,34	12,89	0,41	0,39	0,06	0,02	0,86	99,97.

(Jahresber. d. Realgymnasiums in Mährisch-Ostrau 1899 (böhmisch); Z. Krystall. 34. 707. Ref. VRBA.) ETZOLD.

L. Fletcher, *Über die am 25. Januar 1899 beim Zomba in Britisch Centralafrika gefallenen Meteorsteine*. Der Meteoritenfall fand früh 7 Uhr 54 Minuten statt. Die eine dabei gehörte Detonation soll nach Vf. durch das Zerspringen des Meteoriten verursacht worden sein. 10 Steine im Gesamtgewicht von 7555 g wurden gefunden. Die $\frac{1}{2}$ —1 mm dicke Rinde ist im allgemeinen bräunlichschwarz und matt, nur an einer 3,4 mm großen Stelle durchscheinend u. lichtgrau, eine schwarze Ader markiert sich an der Oberfläche als eine rings um den Stein laufende Rippe. U. Mikr. erkennt man eine aus Olivin, rhombischem Pyroxen u. Plagioklas zusammengesetzte feinkörnige Grundmasse mit Nickeleisen, Troilit, Chromit, größtenteils aus Olivin bestehenden Krystallen u. spärlichen hellen Chondren, von denen sich zwei aus Plagioklas mit opaken Einschlüssen aufzubauen scheinen. Der Bronzit hat die Zus. 1, der Plagioklas 2, der Olivin 3.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Summe
1.	55,64	—	12,76	0,49	3,80	27,31	—	—	100,00
2.	61,55	24,04	—	—	5,61	—	0,90	7,90	100,00
3.	35,84	—	24,65	0,50	—	39,01	—	—	100,00.

Mineralogische Zus.: Nickeleisen 8,61, Olivin 42,44, Bronzit 34,80, Oligoklas 8,77, Troilit 4,85, Chromit 0,53%. (Mineralogical Magazine 13. 1—37; Geolog. Centralbl. 1. 580—81. Ref. COHEN.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

L. W. Winkler, *Bestimmung der in natürlichen Wässern gelösten Gase.* (Vgl. S. 4.) Zur Bestimmung der in Mineralwässern enthaltenen Gesamt- CO_2 giebt Vf. in einem Kolben von ca. 250 ccm Inhalt, an welchem ein Rohr von 5—6 mm Durchmesser angeachmolzen ist, einige Platinschnitzel u. 50 ccm verd. Salzsäure, zieht auf die dünne Röhre des Kolbens ein Stückchen schwarzen Kautschukschlauches, bringt die Salzsäure einige Minuten lebhaft zum Sieden, sperrt den Schlauch mit einem BUNSEN'schen Quetschhahn ab, entfernt das im offenen Teile des Kautschukschlauches haftende W. mit Löschpapier und bestimmt nach vollständigem Abkühlen das Gewicht des Kolbens. Der so adjustierte Kolben wird zur Mineralquelle mitgenommen, dort in das Kautschukröhrchen eine dickwandige, jedoch enge, 1—2 mm weite, gebogene Glasröhre gesteckt, welche bis zu gehöriger Tiefe in die Mineralquelle eingetaucht wird. Beim behutsamen Öffnen des Quetschhahnes dringt das Mineralwasser rasch in den fast luftleeren Kolben, und zwar läßt man je nach dem Kohlensäuregehalte des W. 50—150 ccm eindringen, schließt den Quetschhahn, wägt das Kölbchen wieder, befestigt an den Kautschuk ein mit einem Kühler umgebenes, S-förmig gebogenes Gasleitungsrohr, steckt dessen Ende unter das mit Quecksilber gefüllte Gasmefsröhr, erwärmt den Kolben mit freier Flamme und öffnet gleichzeitig den Quetschhahn. Nachdem die im Kolben enthaltene Fl. einige Minuten in lebhaftem Kochen erhalten u. so der größte Teil des CO_2 in das Mefsröhr gelangt ist, entfernt man das W. aus dem Kühler u. kocht die Fl. nochmals auf, um auch den Rest der CO_2 in das Mefsröhr zu treiben. Hierbei ist darauf zu achten, dafs möglichst wenig W. überdestilliere. Nachdem das Vol. des Gases u. des W. abgelesen ist, wird die Menge der CO_2 durch Absorption mit Lauge bestimmt. Das überdestillierte W. wird als mit CO_2 gesättigt betrachtet u. eine entsprechende Korrektur angewendet. Zur Bestimmung der gebundenen und halbgebundenen CO_2 versetzt Vf. 100 ccm W. in einer Porzellanschale mit 1—2 Tropfen Methylorange 1:1000 und titriert mit $\frac{1}{10}$ n. HCl, 1 ccm S. = 2,22 ccm CO_2 . Die Menge der freien CO_2 bestimmt man in gewöhnlichem W. annähernd dadurch, dafs man 100 ccm W., Phenolphthalein als Indikator benutzend, mit $\frac{1}{10}$ n. Sodalg. bis zur bleibenden Rötung titriert, 1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Soda-lösung = 1,11 ccm CO_2 .

Zur Bestimmung des Sauerstoffs u. Stickstoffs in W. giebt Vf. 10 g grobkörnigen, von feinem Staube gereinigten Calcit in eine $\frac{1}{2}$ -Literflasche, befeuchtet den Calcit durch wenig mit HCl angesäuertes W., das nach 1—2 Minuten abgegossen wird, spült mit W. nach, leitet nunmehr das zu untersuchende W. auf geeignete Weise längere Zeit durch den Kolben, setzt dem im ganz vollen Kolben enthaltenen W. mit einer Pipette 20 ccm rauchende HCl D. 1,18—1,19 zu, welche am Halse des Kolbens einlaufen gelassen wird, setzt schnell einen schon mit einer dickwandigen, engen Gasleitungs-röhre adjustierten Kautschukstöpsel in den Hals des Kolbens ein. Das S-förmig gebogene Rohr führt in eine mit 20%iger NaOH gefüllte, ca. 40 ccm lange und 1 ccm weite Mefsröhre. Das in sehr kleinen Bläschen sich entwickelnde Gas reißt die in der Fl. gel. Gase mit sich u. überträgt sie auf diese Weise in die Mefsröhre. Nach 15—20 Minuten ist die Operation beendet. Längeres Entwickeln ist von Nachteil, da durch Diffusion aus dem Kautschukstöpsel Stickstoffgas austritt. Das Rohr wird in dest. W. übertragen u. abgelesen. Behufs Erleichterung der Reduktion aufs Normalvol. giebt Vf. eine Tabelle. Aus dem Gemisch von N und O wird letzterer durch alkal. Pyrogallollsg. absorbiert. Für genauere Bestimmungen werden die 10 g Calcit mit 3,6 ccm Vol. eingesetzt, für die 20 ccm HCl 0,192 ccm für N u. 0,083 ccm für O Korrektur angebracht.

Der Gasgehalt der natürlichen WW. wird nur dann richtig bestimmt, wenn man das W. sogleich in der zur Bestimmung dienenden Flasche auffängt, ferner dafür Sorge trägt, daß das anfänglich in die Flasche gelangte, mit Luft in Berührung gewesene W. nicht darinnen verbleibt. Leitungsw. läßt Vf. durch eine bis zum Boden reichende dünne Glasröhre einige Minuten durch die Flasche strömen. Bei einem Saugbrunnen wird die Glasröhre durch einen Kautschukstopfen in die Ausflußröhre des Brunnens eingesetzt. In fließendem W. wird in die an einer Stange befestigte Flasche eine etwas weitere gebogene Glasröhre gesetzt, darauf die Flasche bis zur gewünschten Tiefe in das W. gesenkt, nach einer Viertelstunde das Glasrohr entfernt u. die Flasche herausgenommen. Um stehendes W. zu sammeln, wird in die an der Stange befestigte Flasche ein dünnes Bleirohr gesteckt u. so zur gewünschten Tiefe untergetaucht. Die Bleiröhre wird mit einer kleinen Handpumpe verbunden u. etwa zehnmal so viel W. gepumpt, als das Vol. der Flasche beträgt. (Z. anal. Ch. 40. 523—33. Sept. [Febr.] Univ.-Lab. des Prof. C. v. THAN. Budapest.) Woy.

A. Gutbier, Über eine neue gewichtsanalytische Bestimmungsmethode des Tellurs.

Die Reduktion der Tellurverb. zu Te für gewichtsanalytische Zwecke wurde bisher mit schwefliger Säure, bezw. mit Traubenzucker in alkal. Lsg. bewerkstelligt, lieferte aber in ersterem Fall ein äußerst leicht oxydables Prod. und erforderte im anderen Falle ein lästiges Hineinbringen von Alkali in die Lsg. — Der Vf. hat nun gefunden, daß *Hydrazinhydrat* und dessen Salze Tellurverb. sowohl in saurer wie in alkal. Fl. quantitativ zu Te reduzieren, wenn man z. B. wie folgt arbeitet: Man l. in einer geräumigen, mit Ausguß versehenen und bedeckt gehaltenen Schale eine abgewogene Menge *Tellursäure* in w. W. und läßt mittels einer Pipette durch den Ausguß eine 10—20%ige Hydrazinhydratlsg. einfließen. Die Fl. färbt sich dunkelblau bis schwarz, wird aber beim Erwärmen wieder farblos, während sich das Tellur in Flocken absetzt. Wird die Fl. durch weiteren Zusatz von Hydrazinhydrat nicht mehr gefärbt, so filtriert man durch ein bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Filter, wäscht mit h. W. aus und trocknet bei 105° möglichst vorsichtig und rasch, um eine Oxydation des Te zu verhindern. Statt 55,50% Te wurden so 55,29—55,70% Te gefunden. — Bei gleicher Behandlung einer Lsg. von *Tellurdioxyd* in stark verd. Salzsäure ergaben sich 79,96 und 79,80 statt 79,90% Te. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2724—26. 28/9. [7/8.] Anorgan.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule München.) STELZNER.

Bruno Bardach, Zum Nachweis von Quecksilber im Harn. Unter Benutzung der außerordentlichen Empfindlichkeit der Eiweißkörper gegen Verb. des Quecksilbers fällt Vf. letzteres aus einer größeren Harnquantität durch Eiweißkörper. 250—1000 ccm, am besten 500 ccm des zu untersuchenden Harns werden in einen nicht zu enghalsigen Kolben gebracht, 1 g staubfein pulverisiertes, käufliches reines Eieralbumin in kleinen Portionen unter Aufschütteln eingetragen u. behufs vollständiger Auflösung noch einige Minuten stehen gelassen. Hierauf wird der Harn entsprechend angesäuert, wozu für je 500 ccm normalsauren Harnes, je nach Acidität meist 5—7 ccm verd. 30%iger Essigsäure genügen, der Kolben in ein h. Wasserbad gehängt, welches ca. 15 Minuten im flotten Sieden erhalten wird, heiß filtriert (Filterdurchmesser 14—15 cm) u. gut abtropfen gelassen. Die den Nd. enthaltende Filterhälfte trocknet man auf Filterpapier, schüttelt sie dann in einem weithalsigen Erlenmeyerkolben mit 10 ccm HCl D. 1,19 durch, giebt eine blanke, ca. 2 cm lange, aus 40 cm langem, dünnem Draht oder Drahtnetz gerollte Kupferspirale zu und läßt den mit Trichter und Uhrglas bedeckten Kolben $\frac{3}{4}$ -Stunde im kochenden Wasserbad hängen. Nach dem Abkühlen durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Stehen wird die Säure abgegossen, die Spirale mit dest. W. dreimal gewaschen und durch Filtrierpapier, abs. A. und Ä. vollständig getrocknet. Die trockene Spirale wird in ein etwa 14 cm langes, an einem

Ende zugeschmolzenes Glasrohr gebracht, einige sehr kleine Stückchen Jod zugefügt und unter Drehen bei kleiner Flamme allmählich zur schwachen Rotglut erhitzt. Noch minimale Jodquecksilberspuren lassen sich gegen eine schwarze Platte deutlich erkennen. Filtriert der Harn trübe, so war der Essigsäurezusatz zu gering und ist unter nochmaligem Aufkochen zu erhöhen. Die Empfindlichkeit des qualitativen Nachweises liegt, wie sich aus zahlreichen Unterss. ergibt, zwischen 0,025—0,05 mg u. wird nur wenig von der verarbeiteten Harnquantität beeinflusst. Mäßige Mengen Zucker, pathologisches Eiweiß, ausgeschiedene Harnsäure, Urate, Oxalate, Phosphate und Formelelemente beeinflussen den Quecksilbernachweis nach dieser Methode nicht. (Z. anal. Ch. 40. 534—37. Sept. Chem. bakteriol. Lab. Dr. M. T. SCHNIRER u. Dr. B. BARDACH.) Woy.

Ernst Ziemke, *Über die ungleiche Resistenz des Blutfarbstoffes verschiedener Tiere gegen Alkalien und eine hierauf gegründete Methode zur Unterscheidung von Menschen- und Tierblut.* Frische Blutsgg. des Menschen und verschiedener Tiere lassen in der Resistenz ihres Blutfarbstoffes gegen Alkalien so konstante Unterschiede erkennen, daß man hierin eine Gesetzmäßigkeit zu sehen genötigt ist. Um diese Unterschiede nachzuweisen, ist eine exakte Hb.-Bestimmung nicht erforderlich, sondern es genügt die kolorimetrische Methode. Auch an älterem, trockenem Blute und an Blutflecken konnten Unterschiede nachgewiesen werden, trotzdem schon B. von Methämoglobin eingetreten war. Man stellt sich am besten in jedem Falle Vergleichslsgg. vom Blute des Menschen u. solcher Tiere her, die in der Resistenz ihrer Hämoglobine dem Menschen nabestehen (z. B. von Hund u. Katze), und zieht diese zur Kontrolle herbei. Hierzu genügen schon wenige Tropfen in 0,1%iger Sodalsg. aufgefangen. Wo ein Spektrophotometer zur Verfügung steht, wird man dieses zur Gleichstellung der Konzentration der zu untersuchenden Blutsg. mit den Vergleichslsgg. benutzen. Durch vorsichtige Verdünnung mit 0,1%iger Sodalsg. bringt man das zu untersuchende Blut in dieselbe Winkelstellung, wie das zur Kontrolle dienende Menschenblut, dessen Konzentration man vorher bestimmt hat. Wo ein Spektrophotometer nicht vorhanden ist, läßt sich das GOWER'sche Hämometer verwenden, das darauf beruht, den Oxyhämoglobingehalt einer Blutsg. durch Einstellung derselben auf die Farbe einer Vergleichsfl. (Karmin u. Pikrinsäure) bei durchfallendem Lichte zu berechnen. Bei trockenem Blute und Blutflecken, in denen das Hb. schon in Methämoglobin verwandelt ist, stellt man sich die Kontrollfl. aus trockenem Menschen-, Hundeblood etc. her und verwendet deren Sodauszüge zum Vergleich. (Vrtiljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 22. 77—103. Berlin. Unterrichtsinst. f. Staatsarzneikunde.) PROSKAUER.

Arthur Schulz, *Über die Verwendbarkeit der von Siefert angegebenen Modifikation der Guajakwasserstoffsperoxydreaktion zum Nachweis von Blutspuren.* SIEFERT hatte vorgeschlagen, den Einfluß gewisser H_2O_2 zerlegender, katalytisch wirkender Substanzen durch Erhitzung der verdächtigen, in einer Mischung von A. u. Schwefelsäure gel. Blutspur aususchalten, wobei er sich der Erfahrung bediente, daß durch Erhitzen alle organischen Verbb. mit einziger Ausnahme des Blutes ihre katalytische Kraft verlieren. Die anorganischen, ebenfalls Guajak entweder direkt oder nach Zusatz von H_2O_2 blau färbenden Verbb. suchte SIEFERT durch Zusatz von Kalilauge und Filtrieren unwirksam zu machen. Vf. weist nach, daß diesem Verf. schwere Mängel anhaften, die zu falschen Schlüssen führen können. (Vrtiljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 22. 104—8. Berlin. Unterrichtsinst. für Staatsarzneikunde.) PROSKAUER.

Oskar Blank u. Hermann Finkenbeiner, *Zur Formaldehydbestimmung.* Den Angaben von PEŠCA (Chem.-Ztg. 25. 743; S. 871) über die Zuverlässigkeit der Jod-

methode zur Bestimmung von Formaldehyd können Vf. zustimmen, dagegen fielen die Resultate bei dem LEGLER'schen Ammoniakverf. um 1—2% niedriger aus. Die H_2O_2 -Methode (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 2979; C. 99. I. 153) gab mit der Jodmethode übereinstimmende Ergebnisse. Das auf Erwärmen von Formaldehyd mit Natronlauge beruhende Verf. (Z. anal. Ch. 39. 61) kann als zuverlässig nicht bezeichnet werden. (Chem.-Ztg. 25. 794. 18/9.) PROSKAUER.

H. Bremer, *Die Vorprüfung der Molkereiprodukte auf Verfälschung mit Margarine durch die Sesamöbreaktion*. Vf. bezweifelt die Richtigkeit der Mitteilungen von ANNATÒ (S. 836), daß Butter von Kühen, die mit Sesamkuchen gefüttert wurden, die Furfurolsalzsäurerk. gab, stark an, da fast alle bisherigen Fütterungsverss. ein entgegengesetztes Resultat ergeben haben. Vf. möchte zunächst glauben, daß die Rk. selbst nicht richtig ausgeführt worden ist. Er erörtert den Werdegang dieser Rk. und die Notwendigkeit, sich streng an die gegebenen Vorschriften zu halten, von denen auch nicht in Kleinigkeiten abgewichen werden darf. Da auch Casein eine Rotfärbung geben kann, muß das Butterfett blank filtriert sein. Auch ist nicht ganz ausgeschlossen, daß der die Rk. gebende Stoff wohl in der Milch, aber nicht in der auf gewöhnliche Weise hergestellten Butter, bezw. ihrem reinen Fette, enthalten sein kann, daß also z. B. bei der Isolierung des Fettes aus der Milch durch Extraktion vielleicht ein positives Resultat erhalten werden könnte. (Pharm. Ztg. 46. 757—58. 21/9.) Woy.

A. Zega, *Zur Untersuchung von Trester- und Zwetschgenbranntwein*. Bei der Bestimmung der an A. gebundenen SS. geht Vf. so vor, daß 100 ccm des Branntweines, je nach seinem Säuregehalt, mit so viel n. Kalilauge versetzt werden, daß 1 ccm der letzteren im Überschuss bleibt, worauf man destilliert, und zwar zuerst mit kleiner, zuletzt mit größerer Flamme. Das Destillat wird zu 100 ccm aufgefüllt u. dient zur Bestimmung von A., sowie für verschiedene Rkk. (Furfurol, Aldehyd, $KMnO_4$ -Probe etc.). Der Rückstand wird mit so viel $\frac{1}{10}$ n. Schwefelsäure versetzt, daß noch ein Säureüberschuss von ca. 10 ccm vorhanden ist, ebenfalls auf 100 ccm verdünnt und davon 20 ccm, das eine Mal unter Anwendung von Phenolphthalein, das andere Mal von Methylorange als Indikator, zurücktitriert. Die Differenz beider Titrationen entspricht der zur Neutralisation der organischen S. erforderlichen Menge KOH. Bringt man von dieser die für die freien Säuren in Branntwein gebrauchte Alkalimenge in Abzug, so erhält man die zum Neutralisieren der gebundenen organischen SS. beanspruchte Kalimenge. — Man gewinnt auf diese Weise das Verhältnis der gebundenen SS. zur gesamten Säuremenge, das für natürliche Tresterweine nicht unter 1:2 gehen darf; bei Zwetschgenweinen schwankte das Verhältnis zwischen 1:4 bis 1:8,4. Während ferner bei natürlichen Branntweinen die Menge der freien SS. immer größer ist, als die der gebundenen, gestaltet sich bei Mischungen von Spiritus und W. dieses Verhältnis gerade umgekehrt.

Aus dem Verhalten des destillierten Branntweines zu $\frac{1}{10}$ n. $KMnO_4$ -Lsg. läßt sich ein Schluß auf die Art des Branntweines ziehen. Während bei natürlichem Tresterbranntwein durch die langsame Oxydation mit $KMnO_4$ sich Önanthäther bildet, wird bei einer Mischung von Spiritus und W. der zuerst gebildete Aldehyd in Essigsäure oder Essigester übergeführt. Bei Zwetschgenbranntwein herrscht hierbei der Geruch nach Zwetschgenkernen vor. (Chem.-Ztg. 25. 793—94. 18/9. Belgrad. Kgl. Serb. Staatslab.) PROSKAUER.

W. Kelhofer, *Über die Zusammensetzung und Beurteilung von auf verschiedene Art bereiteten Weinen u. weinähnlichen Getränken*. Räschlingstrauben aus Wädensweiler Schloßreben gaben im Jahre 1900 78,05% Saft, D. 1,0603, u. 21,95% Trester. Bei Vergärung des Saftes allein, wie des Saftes mit den Trestern bestätigte sich die

bei Rotwein gemachte Erfahrung, dafs der in den Trestern vergorene Wein etwas mehr S., 9,20 : 8,80‰, bedeutend mehr Gerbstoff, 0,78 : 0,25‰, und Mineralstoffe, 2,56 : 1,90‰, aber etwas weniger A., 7,34 : 7,58 Vol.-%, u. viel weniger Stickstoff, 0,2211‰ gegen 0,3054‰, enthält. Ferner wurde der Traubensaft mit steigenden Mengen Zuckerwasser von gleichem Gehalt Zucker, wie der ursprüngliche Saft enthielt, versetzt. Die Verminderung der Weinbestandteile, den Stickstoff ausgenommen, war der Verdünnung nicht proportional, was sich aus einer verminderten Abscheidung des Weinstein etc. erklärt. Ein Zusatz von 25% Zuckerwasser liefs sich hierbei durch chemische Unters. nicht unzweideutig feststellen.

Ein durch Zusatz gleicher Mengen Zuckerwasser zu Trestern hergestellter Wein hatte hohe Asche, 2,02‰, bei niedriger S., 3,50‰, und sehr niedrigen Stickstoffgehalt, 0,0586‰. Nach Vf.'s Ansicht verdient deshalb der Stickstoffgehalt bei der Beurteilung von petiotisierten Weinen und eigentlichen Tresterweinen eine ganz besondere Berücksichtigung. Zur Herst. eines Hefeweines wurden 100 ccm Hefe und 900 ccm einer 12,32%igen Rohzuckerlsg. unter Zusatz von 5,4% Weinsäure u. 0,2 g Tannin vergoren. Der Hefewein hatte 7,34% A., 14,86‰ zuckerfreien Extrakt, 7,45‰ Gesamt-S., 0,15‰ flüchtige S., 0,1760‰ Stickstoff u. 1,02‰ Mineralstoffe, zeigte also hohen Gehalt an Stickstoff, aber einen im Verhältnis zum Extrakt niedrigen Aschengehalt.

Schliesslich wurden mit 5%iger Zuckerlsg. Rosinenweine hergestellt in vier- und achtfacher Menge der angewandten Rosinen, teils an den Beeren vergoren (I.), teils für sich nach Auskochen der Rosinen (II.):

	A. %	Extrakt (zucker- frei). ‰	Zucker ‰	Säure			Stick- stoff ‰	Mineral- stoffe. ‰
				G. S. ‰	Fl. S. ‰	F. S. ‰		
I.								
Vierfach . .	7,07	20,20	2,04	4,05	0,15	3,86	0,1821	3,08
Achtfach . .	7,34	14,45	1,27	3,10	0,10	2,98	0,1091	1,76
II.								
Vierfach . .	6,79	15,76	1,80	3,50	0,37	3,04	0,1543	2,52
Achtfach . .	7,50	12,68	1,24	2,70	0,33	2,29	0,1056	1,60

Hiernach weisen die an den Beeren vergorenen Trockenbeerweine mehr Extrakt, S., Stickstoff und Mineralstoffe auf, als die für sich vergorenen. Die mit einer gröfseren Menge W. hergestellten Trockenbeerweine sind an sämtlichen Bestandteilen, aufser A., relativ reicher, als die mit weniger W. bereiteten. Die absolute Menge an Extraktbestandteilen in den Trockenbeerweinen ist in anbetragt der starken Streckung derselben sehr grofs. Die Zus. der ohne Zusatz von Wein u. Weinsäure etc. bereiteten Trockenbeerweine gleicht derjenigen der Tresterweine. Bei den in der Regel mit Zuhilfenahme von Wein etc. hergestellten Trockenbeerweinen sind gegenüber solchen aus frischen Trauben gewonnenen Weinen keine wesentlichen Unterschiede in der chemischen Zus. vorhanden. Auffallend ist meistens ein hoher Gehalt an Zucker und flüchtiger S. (Schweiz. Wchschr. Pharm. 39. 438—43. 21/9. Obst- u. Weinbau-
schule. Wädensweil.) Woy.

G. Denigès, *Über eine Art der völligen Zerstörung der organischen Substanzen für die Untersuchung auf mineralische Gifte, namentlich auf Arsen und Antimon.* Fulsend auf das von VILLIERS angegebene Oxydationsverf. benutzt Vf. zur Zerstörung der organischen Substanzen (Organe etc.) in forensischen Fällen ein Gemisch

von HNO_3 und KMnO_4 . 200 g der Substanz werden in einer Porzellanschale mit 200 ccm HNO_3 von 40°Bé. (D. 1,39) und 5 ccm einer 2%ig. KMnO_4 -Lsg. auf einem durchlochtem Eisenbleche erhitzt, bis die Masse aufgel. ist. Man bringt sie darauf in eine kleinere Schale mit $50\text{--}60^\circ$ heißer HNO_3 von 40°Bé. zusammen und erhitzt wieder, indem man die Schale mit einem großen Trichter bedeckt, bis das Volum der Fl. ca. $70\text{--}80$ ccm beträgt. Der warmen Fl. fügt man vorsichtig 100 ccm reine konz. H_2SO_4 hinzu. Sobald die dabei sich entwickelnden roten Dämpfe verschwunden sind, fügt man wieder 2 ccm HNO_3 hinzu und wiederholt diese Operation ungefähr viermal. Dann erhitzt man $5\text{--}6$ Min. lang stark, damit die H_2SO_4 , die auf der Oberfläche der Fl. schwimmende Fettschicht angreift, indem man event. von neuem HNO_3 zusetzt. Wenn die Fl. gelb und klar geworden ist, dampft man die Schwefelsäure auf $10\text{--}15$ ccm ab, indem man von Zeit zu Zeit von neuem einige Tropfen HNO_3 hinzusetzt. Nach dem Erkalten fügt man 100 ccm W. hinzu. Durch Erhitzen treibt man die gelöst gebliebenen nitrosen Dämpfe aus der Fl. und verdünnt nach dem Erkalten wieder mit W. Die nunmehr klare Fl. enthält die ganze Arsen- und Antimonmenge, welche in der zerstörten organischen Substanz vorhanden war. Falls sich aus der Fl. Kalksalze oder Eisenverbb. ausgeschieden haben sollten, so lassen sich diese durch Filtrieren entfernen. Sind noch Nitroprodukte darin vorhanden, so werden diese durch Zusatz von Harnstoff oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zur sd. konz. H_2SO_4 -Lsg. beseitigt. Die Fl. bringt man darauf in den App. von MARSH. Modifikationen dieses Verf. in besonderen Fällen wird Vf. noch mitteilen. — Durch eine kleine Abänderung läßt sich auf beschriebnem Wege auch Natriumkakodylat zerstören. (J. Pharm. Chim. [6] 14. 241—46. 15/9.) PROSKAUER.

F. Wirthle, *Zum Nachweis von Saccharin.* Bei Beschreibung seiner Methode (Chem.-Ztg. 24. 1035; C. 1901. I. 64) hat Vf. bereits darauf hingewiesen, daß saccharinfreie Weine bei der angegebenen Behandlung nie eine Violettfärbung, sondern höchstens eine schmutzig gelbrote Färbung zeigten. Vf. hat sich inzwischen durch Verss. überzeugt, daß diese Färbung nicht, wie erst angenommen war, durch den Gerbstoff des Weines verursacht wird, sondern durch eine salicylsäureähnliche Substanz, welche Vf. aber noch nicht direkt als Salicylsäure ansprechen möchte, da er selbst durch wiederholte Reinigung des roten Reaktionsprod., welches manche reine Weine mit Eisenchlorid geben, mit Eisenchlorid eine violette Färbung zu erhalten nicht vermochte, während schon einige $\frac{1}{10}$ mg Salicylsäure, welche man einem Weine zusetzte, eine sichere Rk. lieferten. Bei der Arbeitsweise nach BRÉVANS, Behandlung des Weines mit Eisenchlorid und gefälltem CaCO_3 , wurde eine Saccharin vortäuschende Rk. nie erhalten, auch wenn das Filtrat von dem Eisen- und Kalkud. noch so stark gefärbt war. Andererseits wird durch die genannten Reagenzien kein Saccharin zurückgehalten.

Liegen nur minimale Mengen Saccharin, d. h. weniger als 1 mg in 100 ccm vor, so erhält man bei Vf.'s Methode mit Eisenchlorid gewöhnlich eine schmutzig braune Färbung. Alsdann schüttelt man das Reaktionsprod. nach Zusatz von etwas W. und Ansäuern abermals mit Ä.-PAE. aus, reinigt die Lsg. durch dreimaliges Ausschütteln mit je 20 ccm W., dampft vorsichtig ein, nehme mit einigen ccm W. auf und versetzte tropfenweise mit stark verd. Eisenchloridlsg., welche in 1 cm dicker Schicht höchstens blaßgelb gefärbt ist. Noch mit 0,5 mg Saccharin erhält man auf diese Weise eine schöne violette Färbung. (Chem.-Ztg. 25. 816. 25/9.) Wox.

C. Reichard, *Über die quantitative Bestimmung des Morphins im Opium durch Chlorsilberammoniak.* Vf. hat die (Chem.-Ztg. 24. 1061; C. 1901. I. 67) mitgeteilte und (Chem.-Ztg. 25. 328; C. 1901. I. 1177) verbesserte Methode der Bestimmung von Morphin für Opium ausgearbeitet. Eine gewogene Menge trockenen Opium-

pulvers wird mit der 10–20fachen Menge sd. W. übergossen, die Lsg. unter häufigem Schütteln oder Rühren etwa eine Stunde lang sich selbst überlassen, vom unl. Rückstand abfiltriert, mehrmals mit kleinen Mengen sd. W. ausgewaschen, Chlorsilberammoniaklg. in geringem Überschufs zugegeben, mäßig erwärmt, mehrere Stunden ruhig stehen gelassen, filtriert, völlig ausgewaschen u. das Filter im Parzellantiegel verascht. $2\text{Ag} = 1 \text{ Mol. C}_{17}\text{H}_{10}\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Die anderen, normaler Weise im Opium enthaltenden Stoffe wirken auf die Silberlg. nicht reduzierend ein. Man überzeugt sich hiervon, indem man die Alkaloide durch NH_3 ausfällt, filtriert und die nunmehr morphinfreien Filtrate in gleicher Weise mit Chlorsilberammoniak prüft. (Chem.-Ztg. 25. 816–17. 25/9.)

Woy.

Bibliographic.

- Altman, G.**, Grundriß der Chemie. Ein Leitfaden für den Unterricht an landwirtschaftlichen Lehranstalten. 5., verbesserte Auflage. Teil I: Unorganische Chemie. Leipzig 1900. 8. IV u. 132 SS. mit 37 Abbildungen. Leinenband. Mark 2.
- Berghof, A.**, Die organischen Farbstoffe tierischen und pflanzlichen Ursprungs und deren Anwendung in der Färberei und Zeugdruckerei. Wien 1901. 8. 384 SS. mit 30 Abbildungen. Mark 6.
- Berzelius und Wöhler.** — Briefwechsel zwischen J. BERZELIUS und F. WÖHLER. Im Auftrage der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen mit einem Kommentar von J. v. BRAUN herausgegeben von O. Wallach. 2 Bände. Leipzig 1901. gr. 8 mit 2 Porträts. Mark 40.
- Bottler, M.**, Die animalischen Faserstoffe. Vorkommen und Gewinnung. Eigenschaften u. technische Verwendung, Bleichen u. Färben derselben. Wien 1901. 8. 156 SS. mit 16 Abbildungen. Mark 4.
- Jaffé-Festschrift**, Chemische und medizinische Untersuchungen. Festschrift zur Feier des 60. Geburtstages von M. JAFFÉ. Mit Beiträgen von P. BAUMGARTEN, LASSAR-COHN, E. v. LEYDEN, W. LOSSEN u. a. Braunschweig 1901. gr. 8. VIII u. 472 SS. mit 7 Tafeln (2 koloriert) u. 1 Abbildung. Mark 12.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften.** Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von C. Bodländer. Für 1897. Heft V. Braunschweig 1901. gr. 8. SS. 1231 bis 1600. Mark 10.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften.** Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von G. Bodländer. Für 1897. Heft VI. Braunschweig 1901. gr. 8. SS. 1601 bis 1920. Mark 10.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften.** Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP. Herausgegeben von G. Bodländer. Für 1893. Heft VIII. Braunschweig 1901. gr. 8. SS. 88 u. 2241–2607. Mark 15.
- Jahrgang 1893, jetzt vollständig, 2695 SS. Mark 85.
- Krug, T.**, Die Induktion im chemischen Unterricht. Barmen 1901. 4. 25 SS.
- Leask, A. R.**, Refrigerating Machinery. Its principles and management. Revised edition. London 1901. 8. 296 pg. with illustrations. cloth. Mark 5,50.
- Liebig.** — Shenstone, W. A., J. v. LIEBIG, his Life and Work. 1803–1873. New edition. London 1901. 8. 220 pg. cloth. Mark 2,70.

- Lunge, G.**, Zur Geschichte der Entstehung und Entwicklung der chemischen Industrie in der Schweiz. Zürich 1901. 8. 74 SS. Mark 1.
- Mac Dougal, D. T.**, Practical Textbook of Plant-Physiology. London 1901. 8. XIV and 352 pg. with 159 illustrations. cloth. Mark 7,80.
- Mahrenholtz, A.**, Die agrikulturchemischen Übungen an Landwirtschaftsschulen. 2., vermehrte und verbesserte Auflage. Liegnitz 1901. 8. mit zahlreichen Abbildungen. Mark 1,40.
- Minet, A.**, Galvanoplastie et Galvanostégie. Paris 1901. 8. 185 pg. av. 13 figures. Mark 2,20.
- Naumann, C. F.**, Elemente der Mineralogie. 44., neu bearbeitete Auflage von F. ZIRKEL. Leipzig 1901. gr. 8 mit 1085 Holzschnitten. Mark 14.
- Neuburger, H.**, and **Noalhat, H.**, Technology of Petroleum. Oil-fields of the world, history, geography, geology, annual production, prospection, development. Translated from the French by J. G. MC INTOSH. London 1901. Imp. 8. 668 pg. with 26 plates and 153 illustrations. cloth. Mark 21,60.
- Ottavi, E.**, e **Marescalchi, A.**, I Residui della vinificazione. Casale Monferrato 1901. 12. XII e 335 pg. Mark 4.
- Paterson, D.**, Colour Matching on Textiles. Manual for Dyers, Calico Printers and Textile Colour Chemists. London 1901. 8. 148 pg. with 1 coloured frontispice, 29 illustrations and 14 dyed patterns. cloth. Mark 8.
- Perret, A.**, Les Corps gras industriels. Les corps gras, les savons, les chandelles et les bougies, la glycérine, etc. Paris 1901. 12. 160 pg. av. 51 figures. Mark 1,40.
- Pizzighelli, G.**, Anleitung zur Photographie. 11., vermehrte und verbesserte Auflage. Halle 1901. 8. VII und 396 SS. mit 24 Tafeln und 300 Abbildungen. Leinenband. Mark 4.
- Ramsay, W.**, and **Travers, M. W.**, Argon and its Companions. London (Philos. Trans.) 1901. 4. 43 pg. with 3 plates (1 coloured) and 9 figures. Mark 3,20.
- Repertorium der technischen Journallitteratur.** Herausgegeben im Kaiserl. Patentamt. In deutscher, französischer u. englischer Sprache. Jahrgang 1900. Berlin 1901. Lex. 8. XXXIV und 1010 SS. Mark 24.
- Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.** Herausgegeben von F. B. AHRENS. Band IV. Heft 9—11. **Koppel, J.**, Die Chemie des Thoriums. Stuttgart 1901. gr. 8. VI u. 112 SS. Mark 3,60.
- Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.** Herausgegeben von F. B. AHRENS. Band VI. Heft 7 u. 8: **Rhode, G.**, Das Chromylchlorid u. die ETARD'sche Reaktion. Stuttgart 1901. gr. 8. 62 SS. Mark 2,40.
- Scheele, C. W.**, Chemical Essays. Translated from the Transactions of Academy of Sciences at Stockholm, with additions and sketch of life of SCHEELLE, by J. G. M'Intosh. London 1901. 8. 324 pg. cloth. Mark 5,50.
- Schmidt, J.**, Chemisches Praktikum. Teil I: Ausgewählte Kapitel aus der anorganischen Chemie. Breslau 1901. gr. 8. 96 SS. mit 64 Holzschnitten. Mark 1,60.
- Smith, J. C.**, Manufacture of Paint. London 1901. 8. 200 pg. with 60 illustrations and diagrams. cloth. Mark 7,80.
- Stetefeld, R.**, Die Eis- u. Kälteerzeugungsmaschinen, ihr Bau u. ihre Verwendung in der Praxis. Ein Kompendium der gesamten Kälteindustrie. Stuttgart 1901. gr. 8. XI u. 488 SS. mit 13 Tafeln u. 340 Abbildungen. Mark 20.
- Tillman, S. E.**, Descriptive general Chemistry. A textbook for short course. 3. edition, revised. New-York 1901. 8. X and 429 pg. cloth. Mark 15.

- Trillat, J. A.**, Oxydation des Alcools par l'action du contact. Paris 1901. gr. in-8. 210 pg.
- Volckmar, E.**, Kurzes Lehrbuch der Chemie. 2., vermehrte u. verbesserte Auflage. Kassel 1901. 8. XV u. 300 SS. mit 71 Abbildungen. Mark 2,40.
- Weinstein, B.**, Einleitung in die höhere mathematische Physik. Berlin 1901. gr. 8. XVI u. 399 SS. mit 12 Holzschnitten. Leinenband. Mark 7.
- Wurster, C.**, Le Collage et la Nature du Papier et Hygromètre de forme nouvelle. Paris 1901. gr. in-8. 79 pg. Mark 2.
- Zeitschrift, HOPPE-SEYLER's**, für physiologische Chemie. Herausgegeben von A. KOSSEL. Sach- und Autorenregister zu Band I—XXX, bearbeitet von H. Steudel. Straßburg 1901. gr. 8. 265 SS. Mark 7.
- Zucker, A.**, Repetitorium der Photochemie. Mit Berücksichtigung der Röntgenphotographie. Wien 1901. 8. 96 SS. Leinenband. Mark 1,90.
- Zulkowski, K.**, Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel. Berlin 1900. 8. 95 SS. Mark 2.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12₁. Nr. 124405 vom 18/3. 1900. [8/10. 1901].

Josef Künstler, Obersiedlitz, *Verfahren zur Erzeugung von Krystallsoda*. Die genügend konzentrierte (gesättigte) Sodalösung wird nicht wie bisher in großen Krystallisationsgefäßen allmählich der Abkühlung unterworfen, sondern in kleine Flüssigkeitsteile verteilt und in diesen Zustand abgekühlt. Das geschieht z. B. dadurch, daß die gesättigte Sodalg., welche etwa die Temperatur von 35° C. besitzt, durch kleine Öffnungen, z. B. mittels einer Streudüse zerstäubt und der so erhaltene Flüssigkeitsregen abgekühlt wird. Die Abkühlung kann dadurch erreicht werden, daß gleichzeitig mit der Zerstäubung geprefste Luft der Flüssigkeit zugeführt wird. Die Abkühlung kann aber auch dadurch erzielt werden, daß die zerstäubte Lösung, die vorteilhaft in einem geschlossenen Turm in senkrechtem Strahl in die Höhe geführt wird, aus einer genügenden Höhe herabfällt und ihr hierbei ein Strom kühler Luft entgegengeführt wird, wobei am Boden des Turms sich die Sodakrystalle ansammeln.

Kl. 12_n. Nr. 124406 vom 14/3. 1900. [10/10. 1901].

Friedrich Kaepfel, Mannheim, *Verfahren zur Gewinnung technisch reiner Chlorzinklösungen aus mit Kochsalz verunreinigten Chlorzinklaugen*. Das Kochsalz wird durch Zugabe von Salzsäure, in Gasform oder in Form konz. wss. S., ausgefällt und die Salzsäure durch Zusatz von Zink in Chlorzink übergeführt. Handelt es sich um starke Sulfatlaugen, so setzt man das Sulfat zunächst mit Chlorealcium oder Chlorbarium um u. erhält nach Entfernung des schwefelsauren Kalks, bezw. Baryts eine im wesentlichen nur Kochsalz enthaltende Lsg., die direkt dem vorbeschriebenen Verf. unterworfen wird.

Im übrigen kann bei der Behandlung von Kiesabbränden mit Schwefelsäure (u. gerade für diese Gewinnung von Chlorzinklsg. aus Kiesabbränden eignet sich das vorbeschriebene Verf. ganz besonders) oder aber dann, wenn das Zink überhaupt schon an Schwefelsäure gebunden ist (Zinkvitriol), die Entstehung stark sulfathaltiger Laugen vermeiden, wenn man Kochsalz im Überschufs zur Schwefelsäure verwendet, indem man alsdann die Schwefelsäure als zinkfreies Salzgemenge, bestehend aus Kochsalz, Glaubersalz und Eisensalzen aussoggt, und schließlic eine im wesentlichen nur

durch Kochsalz verunreinigte Chlorzinklauge zurückbleibt. Hierbei ist es ganz einerlei, ob das Kochsalz im Überschuss den Kiesabbränden vor, während oder nach dem Auslaugen mit Schwefelsäure zugesetzt wurde.

Kl. 12o. Nr. 124230 vom 31/1. 1901. [5/10. 1901].

Hermann Timpe, Berlin, *Verfahren zum Reinigen und Entwässern von Äther*. Behandelt man Rohäther mit 30–50%_{ig} Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, so entzieht die Schwefelsäure dem Rohäther nicht nur den beigemengten A., sondern auch das W., und man kann so durch einfaches Schütteln mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ohne Destillation zu absolutem Äther gelangen. Die Menge der anzuwendenden Schwefelsäure richtet sich nach ihrer Konzentration und nach dem Grade der Verunreinigung des Rohäthers; unter Anwendung von 38%_{iger} Schwefelsäure kann man z. B. Äther, D¹⁵. 0,7220, in einer Menge von 50–60%_o des verarbeiteten Rohäthers gewinnen.

Kl. 12o. Nr. 124407 vom 19/6. 1900. [9/10. 1901].

Basler chemische Fabrik, Basel, *Verfahren zur Darstellung von o-Toluolsulfonsäurechlorid und o-Sulfochloridbenzoësäureestern*. Man kann das o-Toluolsulfonsäurechlorid und die o-Sulfochloridbenzoësäureester in glatter Weise aus der o-Toluolsulfinsäure, bezw. aus den o-Sulfinsäureestern erhalten, indem man die wss. Lsg. oder Suspension der entsprechenden Sulfinsäuren, bezw. ihrer l. Salze mit einem starken Chlorstrom behandelt.

Die Darst. des o-Toluolsulfonsäurechlorids und der o-Sulfochloridbenzoësäureester aus den entsprechenden Sulfinsäuren ist in technischer Beziehung sehr wichtig, da man aus diesen nur o-Derivate enthaltenden Verbindungen sofort reines Saccharin bekommen kann.

Die als Ausgangsmaterial für die Darst. der Sulfonsäurechloride zu verwendenden Sulfinsäuren kann man aus den entsprechenden Diazoverbb. und schwefliger S. darstellen. Dre Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von *Toluolsulfochlorid* aus *o-Toluolsulfinsäure*; aus dem aus Anthranilsäuremethylester gewonnenen *o-Sulfinsäuremethylester*, F. 98–99°, erhält man *o-Sulfochloridbenzoësäuremethylester*, F. 64–65°.

Kl. 12o. Nr. 124426 vom 13/1. 1901. [10/10. 1901].

Dr. Schütz & Dallmann, Gummersbach, Rheinl., *Verfahren zur Darstellung einer Verbindung von Chinasäure mit Harnstoff vom Schmelzpunkt 106–107°*. Gemäß dem Jahresber. 1856. 699 kann aus Harnstoff und Chinasäure keine Verb. erhalten werden; dies gelingt indessen, wenn man die wss. oder wss.-alkoh. Lsgg. von 1 Mol. Chinasäure und 2 Mol. Harnstoff bei Temperaturen unter 70° vereinigt und das Lösungsgemisch unterhalb dieser Temperatur am besten im Vakuum eindampft. Der prismatische Krystalle bildende *chinasäure Harnstoff* reagiert sauer, ist ll. in W. und A.; F. 106–107°, zersetzt sich beim Erhitzen über den F. Der chinasäure Harnstoff soll therapeutische Verwendung finden.

Kl. 12p. Nr. 124231 vom 5/4. 99. [5/10. 1901].

Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter-Meer, Herdingen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Verbindungen des Hexamethylentetramins mit Phenolmono- oder polysulfosäuren, bezw. deren Halogenderivaten*. Versetzt man die Lsgg. von Phenolmono- oder polysulfosäuren mit so viel Hexamethylentetramin, daß auf jede Sulfo-Gruppe 1 Mol. Hexamethylentetramin entfällt, so entstehen Verb., die antiseptische und desodorierende Eigenschaften, aber nicht die unangenehmen Reizwirkungen des Formaldehyds besitzen. *p-Phenolsulfosäurehexamethylentetramin* aus *p-Phenolsulfosäure* und Hexamethylentetramin krystallisiert beim Eintragen der konz. wss. Lsg. in eine Mischung von A. u. Ä. in kleinen Büscheln von farblosen Nadeln, vollkommen geruchlos, sl. in W., wl. in A., fast unl. in Ä.; die wss. Lsg. reagiert auf Lackmus

sauer. *α-Phenoldisulfosäurehexamethylentetramin* aus *α-Phenoldisulfosäure* u. Hexamethylentetramin, krystallisiert beim Eindunsten der wss. Lsg. bei niederer Temperatur in farblosen Rosetten, in W. sl., in A. wl., in Ä. unl. Aus der *α-Phenoldisulfosäure* erhält man durch Jodierung mit Jodkalium und jodsaurem Kalium das in Rosetten krystallisierende Kaliumsalz der *Monojod-α-phenoldisulfosäure*, das entsprechende Bariumsalz krystallisiert in farblosen, langen, dünnen Prismen; beim Fällen mit A. in dünnen, seideglänzenden Schuppen. Die aus dem Bariumsalz dargestellte freie S. krystallisiert in langen, dünnen Nadelchen, sie giebt mit *Hexamethylentetramin* das *Monojod-α-phenoldisulfosäurehexamethylentetramin*, farblose, lange, dünne Prismen.

Kl. 12p. Nr. 124232 vom 30/5. 1900. [8/10. 1901].

Chemische Fabrik von Heyden, Aktien-Gesellschaft, Radebeul b. Dresden, Verfahren zur Herstellung fester wasserlöslicher Verbindungen des Caseins mit Brom- und Jodwasserstoffsäure. Casein vereinigt sich mit Brom- und Jodwasserstoffsäure zu in W. l., gegen W. ziemlich beständigen Verbb., in denen die S. verhältnismäßig schwach gebunden ist. Die Verbb. entstehen, wenn man Casein mit Brom oder Jodwasserstoffsäure mittlerer Konzentration verrührt oder Casein in verd. oder konz. Brom- oder Jodwasserstoffsäure löst und die entstandene Caseinverbindung ausfällt.

Das *Caseinbromhydrat* ist ein weißes Pulver, enthält etwa 4% HBr und ist ll. in warmem W. Die Lsg. reagiert stark sauer. Beim Neutralisieren der wss. Lsg. fällt ein im Überschuss von Alkali ll. Niederschlag aus.

Das *Caseinjodhydrat* ist ein schwach gelblich gefärbtes Pulver von über 5% Gehalt an Jodwasserstoffsäure. Es ist ll. in warmem W. Die Lsg. reagiert sauer; beim Neutralisieren fällt ein im Überschuss von Alkali ll. Niederschlag.

Kl. 12r. Nr. 124233 vom 10/6. 1900. [5/10. 1901].

Joh. Behrens, Bremen, Verfahren zur Entfernung der empyreumatischen Verunreinigungen aus roher Essigsäure. Die Dämpfe der rohen empyreumahaltigen Essigsäure werden mit Luft oder Sauerstoff gemischt über genügend erwärmte (120 bis 300°) Kontaktkörper geleitet, welche als Sauerstoffüberträger wirken. Als Kontaktkörper können Platin, platinierter Asbest, Mangansuperoxyd, fein zerteiltes Kupfer und andere Körper dienen.

Kl. 22a. Nr. 124872 vom 21/5. 99. [10/10. 1901].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung eines schwarzen, Baumwolle direkt färbenden Farbstoffs. Der neue Schwefelfarbstoff wird erhalten, indem man *Chinonchlorimid* und *Hyposulfit* in saurer Lsg. (in Ggw. von Mineralsäuren, wie Schwefelsäure) auf einander einwirken läßt. Es scheidet sich ein schwarzer Nd. aus, der sich in kohlen sauren und fixen Alkalien auflöst, welche Lsg. Baumwolle direkt in schwarzen Tönen anfärbt, und aus der der Farbstoff durch Kochsalz niedergeschlagen wird. Durch SS. wird aus der tiefbraunschwarzen alkal. (auch Schwefelnatrium-) Farbstofflg. ein schwarzer, in W. und A. unl. Niederschlag gefällt.

Beim Erwärmen mit Natronlauge und Zinkstaub wird die Farbstofflg. entfärbt unter B. einer Leukoverb., die sich jedoch an der Luft sehr rasch wieder zu Farbstoff oxydiert. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit schmutzig grün-schwarzer Farbe auf. Er erzeugt auf ungebeizter Baumwolle in schwefelnatriumhaltiger Flotte direkt tief bräunlich schwarze Färbungen; diese werden durch Nachbehandeln mit Wasserstoffsuperoxyd nicht gebläut. Durch diese Eigenschaften unterscheidet sich der neue Farbstoff wesentlich von gewissen schwefelhaltigen Farbstoffen des Handels, wie Vidalschwarz, Immedialschwarz und dergleichen.

Kl. 22h. Nr. 124519 vom 15/11. 1900. [5/10. 1901].

F. M. Grumbacher, Charlottenburg, Verfahren zum Oxydieren, bezw. Eintrocknen von trocknenden Ölen und ölhaltigen Lacken. Um die Zeit bei den bisherigen

Verf. abzukürzen, wird Druckluft angewendet. Zu dem Ende wird das Öl, bezw. der Lack auf flachen Schalen in einen Behälter eingeführt u. dieser alsdann mit Druckluft so weit gefüllt, daß der Behälter einen Überdruck von mehreren Atmosphären aufweist. Sodann wird der Behälter in irgend einer Weise, sei es von außen oder von innen, mittels Heizschlangen bis zu 110—150°, je nach der Zus. des betreffenden Öles, bezw. ölhaltigen Lackes einige Stunden erhitzt. Dadurch, daß man in den Behälter Druckluft einführt, wird ein Verdampfen des Öles, bezw. Lackes verhütet, demselben aber gleichzeitig Gelegenheit gegeben, viel Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen. Die Luft kann gegebenenfalls durch irgend ein den Oxydationsprozeß beschleunigendes sauerstoffreiches Gas ersetzt werden. Endlich kann man neben der Luft, bezw. dem Gas Kohlensäure verwenden, um bei dem Oxydationsprozeß gleichzeitig die Verwendung hoher Hitzgrade zu ermöglichen und die Entflammbarkeit des Öles oder ölhaltigen Lackes zu vermindern, bezw. zu verhüten. Auch mit ölhaltigem Lackanstrich versehene Gegenstände können zum Zwecke der raschen Trocknung und Erhärtung des Anstriches unter der Einwirkung erhitzter Druckluft behandelt werden.

Kl. 49r. Nr. 124361 vom 6/1. 1900. [5/10. 1901].

Eduard Eschmann, Magdeburg, *Verfahren zum Härten von Stahl*. Der zu härtende Gegenstand wird vor der Erhitzung mit einer Mischung aus *Holzkohlenstaub, Getreidemehl, gelöschtem Kalk* und *Klauenfett* bestrichen, sodann gleichmäßig erhitzt und darauf in einem Bade aus ammoniakalischem W. mit darüber befindlicher, zum Abschluß der Luft dienender *Elainschicht* in der Weise abgekühlt, daß derselbe fortwährend bewegt wird, und zwar runde Gegenstände horizontal u. lange vertikal. Zum Schluß wird der Gegenstand in einen Kalkbrei (auch Brei aus Kreide, Thon oder dergl.), der sich auf dem Boden desselben Gefäßes befindet, zur vollständigen Abkühlung versenkt.

Kl. 49i. Nr. 124387 vom 1/7. 1900. [5/10. 1901].

Edouard Martin, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Eisen- oder Stahlblech mit einem einseitigen oder beiderseitigen Überzuge von Kupfer*. Bleche aus Elektrolytkupfer werden mit einem galvanischen Kupferniederschlag versehen, erhitzt und auf den gereinigten und gleichfalls mit einem galvanischen Kupferniederschlag versehenen, auf genau die gleiche Temperatur gebrachten eisernen Kern gelegt, worauf das so gebildete Packet dem Drucke einer hydraulischen Presse ausgesetzt wird, dem unmittelbar ein Auswalzen folgt.

Kl. 53i. Nr. 124871 vom 1/2. 1900. [9/10. 1901].

Heinrich Vulkan u. **Alois Schwarz**, Mähr. Ostrau, *Verfahren zur Gewinnung von unverändertem Eiweiß aus Pflanzensamen oder deren Abfällen*. Die betreffenden Rohmaterialien, insbesondere Baumwollensamenmehl werden zunächst durch Behandeln mit Eiweiß nicht lösenden SS., z. B. verd. Schwefelsäure, Salpetersäure oder Oxalsäure von färbenden und schmeckenden Stoffen befreit u. mit W. gewaschen, worauf die Eiweißstoffe in einer S., zweckmäßig stark verd. Salzsäure gelöst und schließlichs daraus mittels Neutralisation ausgefällt werden.

Kl. 57b. Nr. 124540 vom 13/12. 1900. [11/10. 1901].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Ferrotypen ohne Anwendung von Quecksilberchlorid*. „*Ferrotypplatten*“ sind schwarz- oder dunkelbraunlackierte Eisenblechtafeln mit Bromsilbergelatineemulsion, welche sich durch ein möglichst schnelles Entwickeln, Fixieren u. Wässern auszeichnet („*Kochemulsion*“). Die damit erhaltenen Negative werden in Positive durch Baden in einer Lsg. von *Quecksilberchlorid* (1:50 bis 1:20) verwandelt. Die hiermit verbundene Gefahr liegt auf der Hand. Dieses Quecksilberbad kann vermieden werden, wenn man dunkle, undurchsichtige Unterlagen

(aus dünnem Eisenblech, Hartgummi, Celluloid etc.) mit einer „Kochemulsion“ (s. oben) begießt und die exponierten Platten mit den Lsgg. gewisser Entwickler-substanzen, wie p-Amidophenol, Glycin (p-Oxyphenylglycin) und Metol (Monomethyl-p-amidophenol) in Ggw. von *Ammoniak* behandelt. Die Entw. dauert etwa 3 Min., wobei das Bild jedoch nur in den höchsten Lichtern etwas sichtbar wird. Man spült nach dem Entwickeln kurz ab und fixiert in üblicher Weise. Hierbei tritt nun das Bild bereits fertig als Positiv hervor und braucht nur noch kurz gewässert und getrocknet zu werden.

Kl. 80b. Nr. 124629 vom 29/4. 99. [10/10. 1901].

Duncan Worlh Peck, Syracuse (New-York), *Verfahren zur Herstellung von künstlichem Asphalt*. Um aus *Teer*, *Harz* und *Kohlenwasserstoffen* unter Zusatz von *Schwefel Asphalt* herzustellen, vermischt man etwa 50 Gew.-Tle. *Teer*, 50 Gew.-Tle. *Harz* und 10—20 Gew.-Tle. *Petroleumrückstände* oder ähnliche *KW-stoffe* und erhitzt dieses Gemisch auf etwa 160°, worauf man unter fortgesetztem Rühren bei Steigerung der Temperatur auf etwa 177° und darüber ca. 3—6 Gew.-Tle. *Schwefel* zusetzt. Hierbei kann ein Teil der *KW-stoffe* dem Gemisch nicht gleich bei Beginn des Vers. zugesetzt, sondern mit dem zu verwendenden *Schwefel* gründlich durchmischt und gleichzeitig mit diesem der *M.* beigemischt werden.

Kl. 85b. Nr. 124373 vom 22/7. 99. [7/10. 1901].

Carl Schierholz, Wien, *Verfahren zum Reinigen und Weichmachen von Rohwässern*. Die Rohwässer werden mit einem solchen Überschuss an *Kalk* versetzt, daß letzterer gerade hinreicht, außer *Kohlensäure*, *Calciumcarbonat*, *Eisenoxyd*, *Thonerde* und einem Teil der organischen Substanz auch die *Magnesia* gänzlich abzuscheiden; außerdem setzt man so viel *Soda* hinzu, als der Menge der alsdann in Lsg. befindlichen, von *Calciumcarbonat* verschiedenen *Calciumverb.* entspricht, worauf die derart „vorgereinigten“ und noch schwach alkal. *WW.*, die eine äufsert verd. *Ätzkalklg.* darstellen, genau mit *Oxalsäurelg.* neutralisiert werden.

Kl. 85c. Nr. 124374 vom 25/10. 98. [8/10. 1901].

Carl Gustav Gsell, Berlin, *Verfahren zur Reinigung von Schmutzwässern*. *Ammoniak*haltige Schmutzwässer, insbesondere solche, welche *Fäkalien* oder andere organ. Stoffe enthalten, z. B. *Spüljauche*, werden in bekannter Weise mit Lsgg. von *Eisenoxyd-sulfat*, *Eisenoxydulsulfat* oder *Aluminiumsulfat* gefällt, worauf der erhaltene, von der Fl. getrennte *Nd.* mit so viel *Schwefelsäure* versetzt wird, als zur Umwandlung der in dem Schlamm enthaltenen *Basen* in *Sulfate* erforderlich ist und von neuem zur Fällung weiterer Mengen *Schmutzw.* verwendet wird. Dies wird so oft wiederholt, bis sich eine *Aufarbeitung* des Schlammes notwendig erweist. Man versetzt ihn dann mit der zur *Neutralisation* genügenden Menge *Schwefelsäure*, laugt die *Sulfate* aus, welche zur Fällung neuer Mengen *Jauche* dienen, und benutzt den Schlamm als *Dünger*. Zu Beginn des Verf. kann man sich die zuerst erforderliche Menge *Sulfatlg.* dadurch verschaffen, daß man *Spüljauche*, welche ja immer genügende Mengen *Eisen* und *Thonerde* enthält, mit etwa 1% *Schwefelsäure* versetzt und 3—5 Tage an der Luft stehen läßt, wodurch die in der *Jauche* enthaltenen *Basen* vollständig in *Sulfate* übergeführt werden. Von dieser *Sulfatfl.* werden den zu reinigenden *Schmutzwässern* 10—20% zugesetzt, wodurch die oben beschriebene Fällung bewirkt und der erste Schlamm gewonnen wird, welcher in der beschriebenen Weise zu weiterer Fällung nutzbar gemacht wird.

Schluss der Redaktion: den 7. Oktober 1901.