

Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II.

Nr. 13.

25. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Philippe A. Guye, *Zur Einheit der Oberflächenspannung*. Das Fehlen einheitlicher Beziehungen für diese Einheit hat schon zu mehreren Irrtümern Anlaß gegeben, zumal da auch verschiedene Maßsysteme angewendet werden. Das von OSTWALD vorgeschlagene Länge-Energie-Zeit-System hat am meisten Aussicht durchzudringen.

In mehreren Abhandlungen aus dem Laboratorium des Vf. ist diese Einheit versehentlich als Dyne/qcm bezeichnet, während alle Messungen in Dyne/cm gegeben wurden. Eine Änderung der numerischen Werte wird dadurch nicht veranlaßt. (Journ. de Chim. physique 5. 427. 31/7.) GROSCHUFF.

J. J. Thomson, *Elektrisierung durch Erhitzen von Salzen*. Es ist bekannt, daß Metallsalze beim Erhitzen über 300° positive oder negative Elektrizität abgeben. Zur näheren Unters. wurden die zu prüfenden Salze in dünner Schicht auf ein Porzellanrohr gestrichen, das von innen durch Kryptol elektrisch geheizt wurde. Dem Salze gegenüber wurde eine Metallplatte gestellt, die mit dem Elektrometer verbunden war. Die Verss. wurden mit Phosphaten, Nitraten, Chloriden u. Oxyden der verschiedensten Metalle ausgeführt. Die Salze geben alle positive Elektrizität ab, die Oxyde negative. Die Nitrate, die rasch in Oxyde umgewandelt werden, geben daher nur in dem ersten Augenblicke positive Elektrizität ab. Ein Stoff, der beim Erhitzen positive Elektrizität forschleudert, muß selbst negativ geladen zurückbleiben, das Erhitzen ist also ebenso wie z. B. die Reibung ein Mittel, einen Körper zu elektrisieren. Tatsächlich ergab sich, daß alle untersuchten Stoffe durch Reibung eine Ladung von demselben Vorzeichen, wie durch Erhitzen erhalten, mit der alleinigen Ausnahme des Bleisuperoxyds. Daraus geht hervor, daß der Mechanismus der Elektrisierung in beiden Fällen der gleiche ist. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 105—8. 6/3. 1907. [12/11.* 1906.]) SACKUR.

K. Arndt, *Über geschmolzene Salze*. Nach der vom Vf. früher angegebenen Methode (Ztschr. f. Elektrochemie 12. 337; C. 1906. I. 1816) wurden die Leitfähigkeiten von Bromiden und Jodiden des Kaliums und Natriums, von AgCl, AgBr u. AgJ bestimmt. Es leiten die Chloride besser als die Bromide, diese besser als die Jodide, u. die Leitfähigkeit der Na-Salze ist 1,5 mal so groß, als die der Kaliumsalze. Die Leitfähigkeit aller Salze mit einwertigem Kation und Anion steigt geradlinig mit der Temperatur, während bei Salzen mit zweiwertigem Kation (CaCl₂) der Temperaturkoeffizient mit höherer Temperatur kleiner wird. Für Gemische (KCl mit NaCl, CaCl₂ mit SrCl₂) ergab sich die Leitfähigkeit additiv aus den Werten für die Bestandteile. — Über die Borsäureanhydride als Lösungsmittel geschmolzener Salze und die aus den Messungen gezogenen Schlußfolgerungen vgl. S. 771. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 509—11. 9/8. [12/5.]) MEUSSER.

G. A. Carse und T. H. Laby, *Eine Beziehung zwischen der Beweglichkeit und dem Volumen organischer Ionen in wässrigen Lösungen*. Frühere Unterss. haben den Vff. gezeigt (Proc. Cambridge Philos. Soc. 13. 287; C. 1906. II. 3), daß die Bewegung eines Ions der eines kleinen Körpers in einer zähen Fl. gleicht. Zur Prüfung dieser Anschauung wurden für eine Anzahl Ionen homologer organischer SS. die Lincardimensionen der Ionen aus dem Molekularvolumen u. aus dem Atomvolumen des Wasserstoffes berechnet und gefunden, daß das Produkt: Ionenbeweglichkeit \times Lincardimension für homologe Reihen konstant ist. Dasselbe gilt für die Ionen organischer Basen, nämlich für die Ammonium-, Anilin-, Phosphonium- etc. derivate. Die Werte dieser Konstanten für die einzelnen Gruppen differieren nur um wenige Prozente, z. B. 20,2 für Ammoniumbasen, 18,8 für Anilinderivate. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 1—12. 6/3. 1907. [12/11.* 1906.]) SACKUR.

W. Voigt und S. Kinoshita, *Bestimmung absoluter Werte von Magnetisierungszahlen, insbesondere für Krystalle*. Die spärlichen Verss., absolute Werte von Magnetisierungszahlen für Krystalle zu bestimmen (TYNDALL Philos. Magazine [4] 2. 174; Ann. der Physik 83. 397; STENGER, Ann. der Physik [3] 20. 304; [3] 35. 331; KÖNIG, Ann. der Physik [3] 31. 273) ermangeln der Sicherheit. Vff. schließen, daß, wenn die Koordinatenrichtungen in die Hauptmagnetisierungsachsen der Krystalle fallen, sich eine Formel für die Kräfte, welche das Präparat sich selbst parallel in irgend einer Richtung zu verschieben suchen, bzw. dasselbe an seiner Stelle festhalten, aufstellen läßt. Diese Kräfte bestimmen sich durch die lokalen Änderungen von A^2 , B^2 , C^2 (A , B , C sind die Feldkomponenten). Am genauesten wird die Methode der Feldbest. sein, welche direkt jene Quadrate für die Räume liefert, die nacher von dem im Gleichgewicht gehaltenen Krystallpräparat eingenommen werden. Da die Widerstandsänderung einer Wismutspirale notwendig eine Funktion des Quadrates der Feldstärke ist, empfiehlt sich die Verwendung einer solchen, nachdem sie für kleine Feldstärken geeicht worden ist. Mit der Spirale wird das Gesetz bestimmt, dem der Mittelwert des Quadrates der Feldstärke für eine kleine Kreisfläche der Äquatorialebene längs eines Radiusvektors s der Äquatorialebene des Magnetfeldes folgt. Hierauf wird in irgend eine Position der Spirale eine kreisförmige Krystallplatte von mit der Spirale nahe übereinstimmender Größe gebracht; dieselbe erleidet im Felde eine translatorische Kraft parallel $\pm s$, und Gegenstand der Messung ist die Kraft, die erforderlich ist, um die Krystallplatte bei Erregung des Feldes in ihrer Position zu erhalten. Weiteres ist im Original einzusehen. Die Bestst. erstreckten sich auf Jenenser Gläser, Opal, Steinsalz, Alaun, Bleinitrat, Flußspat, Bleiglanz, Pyrit, Zinkblende, Kalkspat, Dolomit, Quarz, Beryll, Rutil, Turmalin, Apatit, Zirkon, Topas, Cölestin und Aragonit. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907. 123—44. [9/3*.] Göttingen.) ETZOLD.

W. A. Douglas Rudge, *Über die spezifische Wärme von Gasen bei konstantem Volumen und hohem Druck*. Zu den Verss. diente *Kohlendioxyd*, das in kleinen Kugeln eingeschlossen war, wie sie zur Herst. von künstlichem Mineralwasser in den Handel kommen. Bei Zimmertemperatur ist der Inhalt dieser Kugeln flüssig, kann aber durch Erhitzen über 32°, den kritischen Punkt, in Gas verwandelt werden und steht dann unter einem Druck von 400—500 Atm. Zu den endgültigen Verss. wurden diese Kugeln in ein Paraffinalorimeter gestellt, das durch einen bekannten elektrischen Strom erhitzt wurde. Für die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ergab sich der Mittelwert 0,45, die Einzelbestst. schwankten zwischen 0,412 und 0,508. Nach JOLY ist die spezifische Wärme bei gewöhnlichem Druck nur 0,172, bei hohem Druck jedoch größer, und zwar kann sie nach seinen Zahlen zu 0,4 bei 500 Atm. extrapoliert werden. Dies stimmt mit den Ergebnissen

des Vfs. ungefähr überein. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 85—89. 6/3. 1907. [12/11.* 1906].) SACKUR.

J. J. Thomson, *Über sekundäre Röntgenstrahlung*. MC CLELLAND hat gezeigt, daß die von β - und γ -Strahlen erzeugten Sekundärstrahlen in einer engen Beziehung zu dem Atomgewicht des bestrahlten Stoffes stehen (Trans. Roy. Soc. Dublin 1906). Die vorliegende Arbeit bezweckt, einen ähnlichen Zusammenhang für die durch Röntgenstrahlen erzeugten Sekundärstrahlen aufzudecken. Die bestrahlten Metalle wurden, wenn irgend möglich, in poliertem Zustande verwendet, anderenfalls, z. B. bei Kohle, Bor, Arsen u. a., wurden eng gepreßte Pulver benutzt. Die Intensität der Sekundärstrahlen wurde aus dem Sättigungsstrom berechnet, der durch ein hohes Potentialgefälle bei einem Plattenabstand von 1,5 cm Luft (Atmosphärendruck) entstand. Mit alleiniger Ausnahme des Nickels stieg bei allen sehr zahlreich untersuchten Elementen die Intensität der Sekundärstrahlung mit wachsendem Atomgewicht; aus den erhaltenen Kurven könnte man schließen, daß Ni ein höheres Atomgewicht hat als Co. Die Kurve verläuft jedoch nicht gleichmäßig, sondern besitzt eine große Reihe von Knickpunkten. Die Lage dieser Knickpunkte hängt von der Härte der primären Röntgenstrahlen ab. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 109—14. 6/3. 1907. [12/11.* 1906].) SACKUR.

Norman R. Campbell und Alexander Wood, *Die Radioaktivität der Alkalimetalle*. Nach den früheren Ergebnissen ist die natürliche Radioaktivität eine Atoemeigenschaft, und demnach kann die Aktivität einer Verb. aus der ihrer Komponenten berechnet werden (Proc. Cambridge Philos. Soc. 13. 282; C. 1906. II. 4). Diese Tatsache gibt die Möglichkeit, auch die Radioaktivität von Elementen zu untersuchen, die in reinem Zustande nicht leicht zu behandeln sind, z. B. der Alkalimetalle. Mit Hilfe der früher benutzten Methoden ergab sich, daß von allen früher untersuchten Stoffen *Kaliumsulfat* am stärksten aktiv ist, etwa 8 mal so stark wie Blei. Doch sind diese Zahlen nicht direkt vergleichbar, weil die von K_2SO_4 ausgesandten Strahlen ein weit größeres Durchdringungsvermögen besitzen. Die Ggw. eines der bekannten „radioaktiven“ Elemente wurde durch sorgfältige Unters. ausgeschlossen, andere K-Salze zeigten eine ihrem K-Gehalt entsprechende Aktivität, und zwar unabhängig davon, ob die K-Salze aus Staßfurter Mineralien, aus Holzasche oder Orthoklas dargestellt waren. Auch durch fraktionierte Kristallisation oder Fällung mit $BaSO_4$ konnte keine Trennung der Aktivität vom K erreicht werden. Verss., bei denen die Strahlen durch mehrere Schichten von Stanniol absorbiert wurden, zeigten, daß sie heterogen sind, und ihr Durchdringungsvermögen von dem der β -Strahlen des Urans abwärts variiert. Salze von Na, Li, NH_4 und Cs besitzen nur die Aktivität der am schwächsten aktiven Metallsalze (Zn), dagegen ist die Aktivität des Rb bedeutend, aber geringer als die des K; ebenso ist ihr Durchdringungsvermögen kleiner. Möglicherweise hängt diese Aktivität des K und Rb mit der von THOMSON entdeckten Tatsache zusammen, daß diese Metalle im Licht, aber auch im Dunkeln, negative Elektrizität abgeben. Die K-Strahlen konnten sogar photographisch nachgewiesen werden. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 15—21. 6/3. 1907. [12/11.* 1906].) SACKUR.

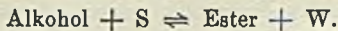
Norman R. Campbell, *Die β -Strahlen von Kalium* (cf. vorst. Ref.). Um zu untersuchen, ob die von Kaliumsalzen ausgehenden Strahlen eine elektrische Ladung besitzen, hat der Vf. versucht, ihre Ablenkung festzustellen. Die photographische Einw. ist zwar nach einer Exposition von 8 Wochen deutlich — ein Parallelvers. mit Na-Salz ergab keine Schwärzung —, jedoch zu schwach, als daß eine Ablenkung im Magnetfeld nachgewiesen werden könnte. Der Vf. entschied sich aus experi-

mentellen Gründen, die elektrostatische Ablenkung nach der elektrischen Methode zu untersuchen. Es ergab sich, daß der durch die Kaliumstrahlen erzeugte Sättigungsstrom um etwa 6,5% geschwächt wird, wenn die Strahlen ein Feld von 8000 Volt passieren, daß also eine tatsächliche Ablenkung stattfindet. Ein Feld von 5600 Volt rief eine Schwächung von 3% hervor. Eine ähnliche Wrkg. übten diese Felder auf die β -Strahlen, die von Uranium ausgesendet werden, aus. Daraus folgt, daß die Kaliumstrahlen, die ja, wie in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt ist, durchdringend sind, β - und nicht γ -Strahlen sind. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 211—16. 13/6. [6/5.] SACKUR.)

C. Chabrié, *Über die Erzielung hoher Temperaturen bei Laboratoriumsuntersuchungen.* Nach vielen vergeblichen Verss., eine über dem F. des Platins liegende Temperatur bei Ausschluß des elektrischen Ofens zu erzielen, gelangte Vf. auf folgendem Wege zum Ziel: Man bringt den betreffenden Körper in einen Magnesia-tiegel, stellt diesen in einen anderen gewöhnlichen Tiegel, füllt den Zwischenraum zwischen beiden mit einem Gemisch von Eisenoxyd und Aluminium und entzündet dasselbe nach einem der bekannten Verff. Man kann den Magnesiatiegel auch durch eine Röhre aus gleichem Stoff ersetzen, welche man durch den großen Tiegel hindurchführt. Eine Porzellanröhre hält diese hohe Temperatur nicht aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 188—89. [16/7.*]) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Dietz, *Über eine umkehrbare Fermentreaktion im heterogenen System. Esterbildung und Esterverseifung.* Um die Geschwindigkeits- und Gleichgewichtsverhältnisse einer umkehrbaren Fermentreaktion im heterogenen System festzustellen, untersucht Vf. die von POTTEVIN (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 693; C. 1906. II. 1346) aufgefundene Esterbildung und Esterzersetzung durch ein Enzym aus der Pankreasdrüse des Schweins. Da die Isolierungsverss. des Ferments mißlingen, stellte Vf. seine Verss. mit zerhackten, mit A. und Ä. entfetteten, dann mit W. vom proteolytischen Ferment befreiten Pankreasgeweben an, die zur Erzielung eines feinen, gleichmäßigen Prod. gesiebt wurden. Nach orientierenden Verss. mit Ölsäure und A. wurden die weiteren Verss. mit *n*-Buttersäure und *i*-Amylalkohol ausgeführt.

Die Gleichgewichtsmessungen wurden meist von beiden Seiten:



ausgestellt, wobei Alkohol und W. in Mengen gewählt wurden, daß sie während der Rk. als konstant angesehen werden können. Dadurch geht die Gleichung:

$K_1 = \frac{C_E \cdot C_W}{C_S \cdot C_A}$ in die einfachere $K = \frac{C_E}{C_S}$ über. Die Rk. wurde durch Titration der verbrauchten oder gebildeten S. verfolgt. Es zeigte sich, daß die Konstanz von K nur bei geringerem Wassergehalt (bis 6,5%) annähernd erfüllt ist, während bei 8% W. die Beziehung besteht: $K' = \frac{C_E^{1/2}}{C_S}$.

Auch bei den *Geschwindigkeitsmessungen* tritt der Einfluß des W. bei den Konstanten in Erscheinung. Für 5,5% W. ist der k -Wert fast doppelt so groß, als für 3,5%. Aber auch hier zeigen die für einzelne Reihen ermittelten k -Werte nur dann Übereinstimmung, wenn man nicht die ganze vorhandene Estermenge, sondern nur die Quadratwurzel aus derselben als aktive Konzentration annimmt. Bezeichnet man mit ξ die Werte von x (Esterkonzentration) im Gleichgewicht, so erhält man für die integrierte Gleichung: $\frac{dx}{dt} = k_1'(a-x) - k_2' \cdot x^{1/2}$ die folgenden Ausdrücke für k_1' und k_2' :

$$k_1' = \frac{1}{t} \frac{2a}{(a + \xi)} \cdot \left\{ \frac{\xi}{a} \cdot \ln \left(\frac{\sqrt{\xi}}{\sqrt{\xi} - \sqrt{x}} \right) + \ln \left(\frac{a}{\sqrt{x} \cdot \xi + a} \right) \right\};$$

$$k_2' = \frac{2\xi\sqrt{a-\xi}}{t \cdot (2a-\xi)} \cdot \left\{ \ln \left(\frac{\sqrt{a-\xi}}{\sqrt{a-x} - \sqrt{a-\xi}} \right) + \frac{a}{a-\xi} \cdot \ln \left(\frac{\sqrt{a-\xi} \cdot \sqrt{a-x} + a}{\sqrt{a-\xi} \cdot \sqrt{a-x} + a} \right) \right\}.$$

Bei Einsetzung dieser Werte besteht Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung, die Werte für k_1' und k_2' sind in den verschiedenen Reihen nahezu gleich. k_1' u. k_2' sind die Konstanten der vom Ester ausgehenden Verss., während in den von S. und Alkohol ausgehenden Verss. die Konstanten k_1 und k_2 sich nach den Formeln berechnen lassen:

$$k_1 = \frac{\xi}{a} \cdot \frac{1}{t} \ln \frac{\xi}{\xi - x}; \quad k_2 = \frac{\xi_1}{a_1} \cdot \frac{1}{t} \ln \frac{\xi_1}{\xi_1 - x_1}.$$

8% W. Esterbildung				5,01 g Ferment. Esterverseifung			
<i>t</i>	Titer der Lsg.	k_1	k_1'	<i>t</i>	Titer der Lsg.	k_2	k_2'
0 Std.	50,64	—	—	0 Std.	0,00	—	—
5,15 "	46,77	0,0069	0,0078	6,31 "	4,63	0,0071	0,050
9,17 "	44,63	0,0063	0,0075	10,58 "	6,43	0,0062	0,044
12,97 "	43,17	0,0057	0,0071	19,58 "	11,58	0,0072	0,050
				26,41 "	15,02	0,0082	0,055
				44,45 "	17,60	0,0069	0,047

In zwei anderen Versuchsreihen wurde im Mittel gefunden: $k_1 = 0,0070$ und $0,0073$, $k_1' = 0,0078$ u. $0,0081$, $k_2 = 0,0042$ u. $0,0030$, $k_2' = 0,044$ u. $0,044$.

Der *Fermentkonzentration* proportional steigt die Reaktionsgeschwindigkeit; das Gleichgewicht ist von ihr unabhängig. Betrachtet man die Gleichgewichtskonstante als Quotient der Geschwindigkeitskonstanten: $K = \frac{k_1}{k_2}$ und $K' = \frac{k_1'}{k_2'}$, so findet man befriedigende Übereinstimmung.

Für Verss. mit 6,5% W. wurde gefunden:

Anfangskonzentration	0,05-n.	0,10-n.	0,20-n.
K	4,0	5,2	6,0
k_1/k_2	6,0	5,1	5,0.

Mit 8% W.:

Anfangskonzentration	0,05-n.	0,10-n.	0,20-n.
K	1,3	2,2	3,3
k_1/k_2	1,6	2,1	3,4.

Ebenso ist das Resultat für $K' = C_E^{1/2}/C_S = k_1'/k_2'$ im ganzen befriedigend.

Das Auftreten der halben Potenz bei den Esterkonzentrationen erklärt Vf. durch die Annahme, daß die Konzentrationen im Ferment durch Adsorption hervorgerufen sind. Diese Annahme wird durch Adsorptionsverss. mit *Buttersäure* und *Ferment* wahrscheinlich gemacht.

Die eigentümliche Tatsache, daß das durch das Ferment erreichte Gleichgewicht ein anderes ist, als durch das H⁺ erreichbare, konnte nicht aufgeklärt werden. Sie steht im Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik. Vielleicht erleidet das Ferment durch die Adsorptionen physikalisch-chemische Änderungen (cf. auch BODENSTEIN, Ztschr. f. Elektrochem. 12. 605). Einzelheiten der Methodik

und die theoretischen Ableitungen lassen sich nicht im Auszuge wiedergeben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 279—325. 16/7. [29/5.] Leipzig. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) LÖB.

Anorganische Chemie.

William Barlow u. William Jackson Pope, *Die Beziehung zwischen Krystallform und chemischer Konstitution einfacher anorganischer Substanzen.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 89. 1675; C. 1907. I. 603.) Vff. zeigen, daß nur zwei einfache, homogene, dicht gelagerte Anhäufungen gleicher Kugeln existieren: die eine besitzt holoedrische Würfelsymmetrie und die andere holoedrisch hexagonale Symmetrie mit dem Achsenverhältnis $a : c = 1 : 0,8165$. Dicht gelagerte Haufen aus zwei oder mehr Arten von Kugeln fast desselben Inhaltes müssen sich einem dieser beiden Typen oder einer Kombination derselben annähern. Alle bekannten Krystallformen der Elemente können mit diesen geometrischen Prinzipien erklärt werden; letztere erklären auch, warum binäre Verb. zweier Elemente der gleichen Valenz, z. B. die Alkalihalogenide, in Würfeln krystallisieren und die hexagonalen Krystalle des Jodsilbers das Achsenverhältnis $a : c = 1 : 0,8196$ zeigen. Eine Unters. der isomorphen Reihe der Trihalogenide, zu welcher CsJ_3 , u. RbJ_3 gehören, ergibt, daß das Achsenverhältnis dieser orthorhombischen Substanzen ebenfalls mit dieser Theorie übereinstimmt. Die homogenen Gebilde, welche diesen Salzen und den isomorphen Ammoniumsalzen entsprechen, werden beschrieben und ferner die Krystallformen einiger Chlorate, Carbonate und Nitrate diskutiert. Bezüglich der kristallographischen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Proceedings Chem. Soc. 23. 142—43. 30/5; Journ. Chem. Soc. London 91. 1150—1214. Juli. Manchester. Victoria-Univ. Municipal School of Technology.) FRANZ.

B. H. Mc Crea u. A. Wilson, *Der Entzündungspunkt von Schwefel.* (Vergl. Chem. News 95. 169; C. 1907. II. 1305.) Die Vff. brachten etwa 1 g S in die Biegung eines U-Rohres von 10 mm Durchmesser, tauchten dieses in ein Schwefelsäurebad, saugten mit Hilfe einer Wasserpumpe mit Hg-Manometer langsam Luft (oder Sauerstoff) durch den App., erhöhten langsam die Temperatur des Bades bis zum erforderlichen Punkt und hielten sie hier 5 Min. lang; wenn die Temperatur einige Zeit konstant war, steigerten sie den Luftstrom; sie fanden dabei, daß unter 255° (unkorr.) keine, über 255° leicht Entzündung eintrat. Strömte Sauerstoff durch den App., so waren die niedrigsten Temperaturen 257, 259,5, 263,5 u. 264° (unkorr.). Wurde die Kugel des Thermometers in das Bad auf gleiche Höhe mit der Biegung der U-Röhre gebracht, so war der Entzündungspunkt in Luft 261° (korr.) Die Verss. der Vff. bestätigen die B. von SO_2 unterhalb des Entzündungspunktes. (Chem. News 96. 25. 19/7. [6/7.] Herne Bay.) BLOCH.

Amé Pictet und Georges Karl, *Über ein gemischtes Anhydrid der Schwefel- und Salpetersäure.* N_2O_5 löst sich in frisch destilliertem, geschmolzenem SO_3 unter Wärmeentw. Das so gewonnene Prod. destilliert nahezu vollständig zwischen 218 und 220° als dickliche, beim Erkalten zu einer weißen, harten Krystallmasse vom F. 124 — 125° erstarrenden Fl. über. Den gleichen Körper erhält man, wenn man die beiden Anhydride getrennt in CCl_4 löst und die beiden Lsgg. mischt. Diese Verb., welche an der Luft raucht, sehr hygroskopisch ist und sich in W. unter Wärmeentw. zu einem Gemisch von H_2SO_4 und HNO_3 löst, entspricht der Formel $(SO_3)_4N_2O_5$ und dürfte das Nitryltetrasulfat, $NO_2 \cdot O \cdot SO_3 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot NO_2$, sein.

Dieses gemischte Anhydrid reagiert mit den meisten organischen Körpern sehr energisch unter B. komplexer Verb., indem die Nitrierung häufig von einer Sulfurierung und, wenn in der Hitze gearbeitet wird, selbst von einer Oxydation und Verkohlung begleitet wird. Auch vermochten Vf. bis jetzt kein geeignetes Lösungsmittel für das Anhydrid zu finden. — Trägt man das pulverisierte Anhydrid in *Benzol* ein, so bildet sich in lebhafter Rk. Nitrobenzol und Benzolmonosulfosäure, während bei umgekehrter Reihenfolge m-Dinitrobenzol entsteht. Der letztere Körper wird gleichfalls bei der Einw. des Anhydrids auf *Nitrobenzol* erhalten. *Naphthalin*, *Anthracen* und *Phenanthren* liefern nur teerige Reaktionsprodd., während *Pyridin* anscheinend ein Additionsprod. bildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 238—40. [22/7.*].) DÜSTERBEHN.

Paul Lebeau, *Über die Analyse des Selenhexafluorids*. (Vgl. S. 205 u. 575.) Eine Best. des F im Selenhexafluorid durch Erhitzen des Gases in Glas- oder Kieselsäuregefäßen lieferte keine übereinstimmenden Resultate, dagegen gelang die gleichzeitige Best. des F und Se durch Zers. des Gases mittels einer Lsg. von Natriumammonium in fl. NH_3 . Hierbei ergab sich, daß die verschiedenen Fraktionen des Gases eine dem SeF_6 sehr nahe kommende Zus. besaßen, daß sie andererseits aber auch stets etwas Oxyfluorid enthielten, was durch die Ggw. von Natriumselenit unter den Reaktionsprodd. bewiesen wurde. Eine Entfernung des Oxyfluorids durch Fraktionieren des Gases ist nicht möglich, dagegen läßt sich eine merkliche Reinigung durch längere Behandlung des Gases mit Glas und Hg erzielen. Das Oxyfluorid wird durch Glas und Hg zuerst zersetzt, ein Verhalten, welches die befriedigenden Resultate PRIDEAUX' bei dessen physikalischen Bestst. erklärt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 190—92. [16/7.*].) DÜSTERBEHN.

O. Manville, *Änderung der Verbindungstemperatur von Sauerstoff und amorphem Kohlenstoff, wenn man den letzteren dem Einfluß der Temperatur und der Wirkung von Temperaturschwankungen unterwirft*. Nach einer historischen Einteilung faßt Vf. seine Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1190 u. 1523; C. 1906. II. 90 u. 408) zusammen, indem er sich über seine Experimentalmethode (Bereitung des amorphen Kohlenstoffes, B. von CO_2 u. CO), über die Änderung der Bildungstemperaturen von CO_2 und CO durch Zustandsänderungen des amorphen Kohlenstoffes infolge von langsamen, sowie infolge von plötzlichen Temperaturänderungen verbreitet. (Journ. de Chim. physique 5. 297—339. 31/7. [Mai.] Bordeaux. Lab. für theoret. Physik der Univ.) GROSCHUFF.

Frederic H. Getman, *Über die Viscosität einiger Salzlösungen*. (Cf. Journ. de Chim. physique 4. 386; C. 1906. II. 1813.) Die Beobachtungen von SPRUNG (Ann. der Physik [2] 159. 1; C. 76. 753), daß gewisse Kaliumsalze die Viscosität des W. erniedrigen, veranlaßte Vf., die Viscosität wss. Lsgg. von *Natriumchlorid*, *-bromid*, *-nitrat*, *Kaliumchlorid*, *-bromid*, *-jodid*, *-nitrat* und ihren Mischungen zu studieren.

Die Viscosität der Natriumsalzlsgg. ist immer größer als die des reinen W., während die gewisser Kaliumsalzlsgg. geringer ist. Die Kurven (siehe Zeichnungen im Original), welche die Beziehungen zwischen Konzentration u. Viscosität wiedergeben, zeigen bei den studierten Kaliumsalzen wohl definierte Minima; durch Hydratbildung kann diese Anomalie nicht erklärt werden. Für den absteigenden Ast der Kurven wird die Beziehung zwischen Dissoziation und Viscosität durch $\eta = K^\alpha$ wiedergegeben (K eine Konstante, η Viscosität in Dyne/qcm, α Dissoziationskoeffizient). Das Kaliumion scheint die Viscosität des W. zu erniedrigen, die verschiedenen Anionen und die undissoziierten Mole sie zu steigern.

Die Natriumsalze und der *Rohrzucker* folgen sehr genau dem Exponentialgesetz von ARRHENIUS (Ztschr. f. physik. Ch. 1. 285), der aufsteigende Ast der Viscositätskurven für die Kaliumsalzlgg. aber nicht.

Für gemischte Salzlgg. sind die Kurven für die Beziehungen zwischen Mengenverhältnis der beiden gemischten Salze und Viscosität ihrer Lsgg. bei schwacher Gesamtkonzentration gerade und werden, wenn letzterer wächst, konvex zur Achse für das Mengenverhältnis. Im System NaBr-KBr beobachtet man noch eine besondere wellenförmige Krümmung, die in dem Maße schwächer wird, als sich die Gesamtkonzentration vermehrt. (Journ. de Chim. physique 5. 344—63. 31/7. [22/3.] Stamford Conn. U. S. A. Hochsch.) GROSCHUFF.

F. M. Jaeger, *Die pseudo-hexagonale Symmetrie des Rubidiumnitrats, $RbNO_3$* . Aus wss. Lsg. entstehen bei ca. 17° langprismatische, farblose, sehr harte Krystalle, die rhombisch-bipyramidal, dabei ausgezeichnet pseudo-hexagonal sind. 1,7366 : 1 : 0,7108. Mäßige Doppelbrechung. (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 588—89. 20/8. Zaandam.) ETZOLD.

Roland Edgar Slade, *Die Reduzierbarkeit der Magnesia durch Kohle*. (Vorläufige Mitteilung.) Die Unterss. bestätigen die Resultate LEBEAUS (S. 19). Im Gegensatz zu LEBEAU scheint aber aus den Verss. hervorzugehen, daß die Reduktion schon unter F. des MgO eintreten kann. (Proceedings Chem. Soc. 23. 152—53. 30/5. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

Binet du Jassonneix, *Über die Darstellung und Eigenschaften der Eisenboride Fe_2B und FeB_2* . Durch Zusammenschmelzen von reduziertem Fe und amorphem Bor entweder im Porzellanrohr im Windofen oder im Magnesiatiegel im elektrischen Ofen erhielt Vf. außer der von MOISSAN bereits beschriebenen Verb. FeB zwei weitere Boride von der Zus. Fe_2B und FeB_2 , von denen das letztere die obere Grenze der Verbindungsfähigkeit der beiden Elemente in Ggw. von Kohlenstoff repräsentiert. Das *Borid* Fe_2B , welches im Windofen dargestellt wird, bildet lange, stahlgraue Prismen, D^{18} 7,37, oxydiert sich an trockener Luft erst bei beginnender Rotglut, ist dagegen in der Kälte an feuchter Luft sehr unbeständig, langsam l. in h. verd. und konz. HCl und H_2SO_4 , beständig gegen diese beiden SS. in der Kälte, l. in h. verd. HNO_3 , wird von konz. HNO_3 in der Kälte lebhaft angegriffen.

Das *Borid* FeB_2 kann nur im elektrischen Ofen erhalten werden. Bei der hohen Temperatur des elektrischen Ofens tritt jedoch der Kohlenstoff der Ofengase mit in Rk., so daß sich ein Gleichgewicht zwischen den Verb. des Fe, C und B herausbildet. Die Verb. FeB_2 stellt eine etwas gelbliche, harte und brüchige M. dar, welche Quarz ritzt. Nach dem Pulverisieren und Schlämmen mit Bromoform zeigt der Körper die D^{18} 5; er wird durch verd. HCl weder in der Kälte, noch in der Hitze, durch konz. h. HCl sehr langsam angegriffen, durch HNO_3 leicht unter Zurücklassung von Borkohlenstoff gelöst. An feuchter Luft oxydiert sich das *Borid* sehr langsam. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 121—23. [8/7.*.] DÜSTERBEHN.

Binet du Jassonneix, *Über die Verbindungen des Nickels und Kobalts mit Bor*. (Vgl. vorst. Ref.) Erhitzt man Gemische von Co, bezw. Ni mit Bor in einer Porzellanröhre im H-Strom auf 1100 — 1200° , so erhält man neben den bereits von MOISSAN beschriebenen Körpern NiB und CoB borärmere Verb. von der Formel Ni_2B , bezw. Co_2B und borreichere von der Zus. NiB_2 , bezw. CoB_2 , von denen die beiden letzteren die obere Grenze der direkten Verbindungsfähigkeit der beiden Metalle mit Bor repräsentieren. — Die 5% Bor enthaltende Bor-Kobaltschmelze liefert bei der Behandlung mit h. HCl das *Borid* Co_2B in kleinen, glänzenden,

stahlgrauen Nadeln, D^{20} 7,9, die durch HNO_3 lebhaft angegriffen werden und sich an feuchter Luft langsam oxydieren. — Die korrespondierende Bor-Nickelschmelze muß zur Abscheidung des *Borids* Ni_2B der Elektrolyse in einer NiCl_2 -Lsg. unterworfen werden, wobei die als Anode dienende Schmelze in ein aus schwach gelblichen, feinen Nadeln bestehendes Krystallpulver zerfällt. Dieses Borid, D^{20} 8,0, wird durch HNO_3 lebhaft angegriffen, oxydiert sich langsam an feuchter Luft und scheint sich in h. HCl langsam zu lösen.

Die mehr als 20% B enthaltenden Schmelzen besitzen einen niedrigeren F. als die korrespondierenden Bor-Eisenschmelzen; sie lassen sich im elektrischen Ofen mit schwächeren Strömen herstellen und lösen nur wenig Borkohlenstoff auf. Schmelzen mit mehr als 27% B — die *Verbb.* CoB_3 und NiB_3 enthalten 27,1, bezw. 27,2% — lassen sich unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht darstellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 240—41. [22/7.*]) DÜSTERBEHN.

F. Bourion, *Über eine allgemeine Darstellungsweise der wasserfreien Metallbromide aus den Oxyden*. Gute Resultate erzielte Vf. durch die gleichzeitige Einw. von HBr -Gas und S_2Cl_2 auf die erhitzten Oxyde. Wenn das S_2Cl_2 im Überschuß zu dem HBr hinzutritt, so wird es teilweise in tiefroten Bromschwefel verwandelt; das nicht in Rk. getretene S_2Cl_2 verwandelt sodann das Metalloxyd in Chlorid. Unterbricht man darauf den Zutritt des S_2Cl_2 , so bewirkt das HBr nachher die vollständige Umwandlung in Bromid. — Leicht reduzierbare Oxyde, wie Nickel- und Kobaltoxyd und die Oxyde der seltenen Erden, können auch durch HBr -Gas allein unterhalb Rotglut in Bromide überführt werden, vorzuziehen ist jedoch, in diesen Fällen dem HBr -Gas eine geringe Menge S_2Cl_2 zuzusetzen. Das S_2Cl_2 darf man hier nur so weit erhitzen, daß sein Dampf $60\text{--}90^\circ$ h. ist. Das HBr -Gas darf nicht durch das fl. S_2Cl_2 hindurchgeleitet werden. Alle diese Umwandlungen werden in Glasröhren bei einer Rotglut nicht übersteigenden Temperatur vorgenommen.

Thoriumtetrabromid, ThBr_4 , wird als weiße Krystallmasse erhalten, wenn man S_2Cl_2 bei 135° in einem langsamen HBr -Strom über Thorerde destilliert und dann HBr allein über die M. leitet. Passiert das S_2Cl_2 die Röhre in einem HBr -Strom nur bei 125° , so entsteht *Thoriumoxybromid*, ThOBr_2 , als weiße, amorphe, zerreibliche M., die sich in W. vollständig unter schwachem Zischen löst. Cr_2O_3 liefert unter den gleichen Bedingungen, unter welchen das ThBr_4 erhalten wird, *Chrombromid*, CrBr_3 , in Form schwarzer, in sd. W. nahezu völlig l. Blättchen.

Aus NiO und CoO erhält man in der oben angegebenen Weise prächtig krystallisierte, lachsfarbenes *Nickelbromid*, NiBr_3 , bezw. grünes *Kobaltbromid*, CoBr_3 . Die Oxyde der seltenen Erden liefern sämtlich Bromide von der Zus. MBr_3 , gleichviel von welcher Oxydationsstufe ausgegangen wird. Das NdBr_3 , PrBr_3 , SmBr_3 und CeBr_3 schm. unter diesen Bedingungen, die übrigen Bromide dagegen nicht; die geschmolzenen Bromide lösen sich langsam in W., die anderen unter Zischen. Die Lsgg. reagieren Methylorange gegenüber neutral, färben aber Lackmus weinrot. — Außer den oben genannten Bromiden und dem bereits bekannten *Neodym-* und *Ceriumbromid* wurden dargestellt: *Praseodymbromid*, PrBr_3 , grün, *Samariumbromid*, SmBr_3 , hellgelb, *Lanthanbromid*, LaBr_3 , weiß, *Dysprosiumbromid*, DyBr_3 , weiß, *Gadoliniumbromid*, GdBr_3 , weiß, *Ytterbiombromid*, YtBr_3 , weiß, und *Terbiombromid*, TbBr_3 , weiß. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 243—46. [22/7.*]) DÜSTERBEHN.

Th. V. Barker, *Vergleichende Untersuchungen der Perchlorate und Permanganate der Alkalien und des Ammoniumradikals*. (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 529 bis 547. — C. 1906. I. 1526.) ETZOLD.

K. A. Hofmann u. O. Burger, *Zur Kenntnis der Kobaltinitrite*. Wegen der

Beständigkeit der Nitritokobaltisalze lag die Vermutung nahe, daß die Nitritgruppe nicht den n. Bau der salpetrigen S. O : N · OH besitze. Zu den Rkk. dieser S. gehört, daß sie nach von BAEYER u. VILLIGER in verd. wss. Lsg. Ester bildet. Erwärmt man das Kobaltkaliumnitrit mit einer absol. alkoh. Lsg. von Chloroplatinsäure, so wird Äthylnitrit entwickelt. Doch kann hieraus kein Schluß auf die Form der salpetrigen S. gezogen werden, da inzwischen Umlagerung stattgefunden haben kann. Daß drei Salpetrigsäuremoleküle im Kobaltihexanitrit sich verhalten wie in den einfachen Salzen, ergibt sich aus der quantitativen B. von N und W., bezw. N und A. aus dem Ammonium- und Äthylammoniumsalz der Nitritokobaltsäure.

Das Ammoniumsalz, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3](\text{NH}_4)_3$, entsteht am besten durch Einleiten von N_2O_3 -Dämpfen in eine ammoniakalische Aufschwemmung von CoCO_3 , bis die Fl. tiefbraun erscheint. Gelbes, aus oktaederähnlichen Skeletten bestehendes Krystallpulver. Das Salz gibt, mit Mennige erhitzt, von seinen 32,3% 20,39% als N, 6,63% als Stickoxyd, den Rest als PbNO_3 (20,39% N entspricht annähernd dem Gehalte von 3 Mol. Ammoniumnitrat an N). Dies Resultat wird durch Untersuchung des Äthylammoniumsalzes, $\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_3$, bestätigt.

Dieses entsteht durch Einleiten von N_2O_3 in eine Aufschwemmung von CaCO_3 in 10 cem W. und 60 cem einer 33%igen Äthylaminlg. Sechseckige, orangegelbe Platten, ll. in W. (100 g W. bei 0° 31,7 g Salz). Das Salz ist daher als Reagens auf K- und NH_4 -Salz zu verwenden. Bei 131° erfolgt Zers. Bei 145° entwickelt es mit Mennige N_2 , NO, W., A., ohne daß Äthylamin auftritt. Auch in diesem Salz reagieren 3 Nitritgruppen normal. Es gelang bei keinem Salze der Nitritsäure, eine Verpuffung herbeizuführen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3298—3301. 20/7. [5/6.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) MEUSSER.

Raymond Foss Bacon, *Katalyse mit Hilfe von Uransalzen im Sonnenlicht*. Vf. untersucht die Frage, ob die seit langer Zeit bekannte katalytische Wirkung der Uransalze im Sonnenlicht mit deren Radioaktivität zusammenhängt. Er vergleicht zu diesem Zweck die Wirkung der Uransalze mit der Wirkung einer die gleiche Uranmenge enthaltenden Pechblende von etwa fünfmal stärkerer Radioaktivität auf den Zerfall der Oxalsäure. Der Versuch ergibt, daß die Radioaktivität offenbar von keinem Einfluß ist. Auch die Wirkung von Alkaloiden, die als Gifte für Katalysatoren bekannt sind, wird untersucht. Es zeigt sich, daß die Oxalsäure nicht zuerst in CO_2 u. Ameisensäure zerfällt, sondern daß die vorhandene Ameisensäure umgekehrt aus CO und H_2O unter dem Einfluß des Katalysators entsteht. Die Menge der vorhandenen Uransalze hat keinen, die Menge der vorhandenen Oxalsäure nur geringen Einfluß auf den quantitativen Verlauf der Zers. Auch die Zers. anderer SS. wird kurz untersucht. Auffallend ist die starke Beschleunigung der Rkk. durch das tropische Sonnenlicht, die auch von elektrischen Entladungen von hoher Frequenz ausgeübt wird. Vf. hält es für wahrscheinlich, daß die Wirkung der Uransalze mit ihrer Fluorescenz zusammenhängt. (The Philippine Journal of Science 2. 129—37. Mai. Manila. Chem. Lab. Bureau of Science.) POSNER.

L. Rosenthaler, *Über die adsorbierende Wirkung des Bleisulfids*. Vf. prüfte Mannit, Glucose, Weinsäure, Kodein, Kaffein, Amygdalin und Salicin auf das Verhalten zu PbS; er trocknete diese Substanzen bei 100° vor, löste sie in einer wss. 3,3%igen Lsg. von Bleiacetat, befreite die Fl. durch H_2S vom Blei, die PbS-Filtrate vom H_2S durch CO_2 und bestimmte in einem abgemessenen Teil der Fl. die gelöst gebliebene Substanz. Bei Vorversuchen zeigte sich, daß die Steigerung der Konzentration durch Entfernung des Pb (als PbS) praktisch nicht in Betracht kommt. Seine Resultate sind in folgender Tabelle niedergelegt.

Substanz	Adsorption durch PbS	Substanz	Adsorption durch PbS
Mannit	0	Kaffein	4,5 %
Glucose	0	Amygdalin	4,18 „
Weinsäure	0	Salicin	0,984 „
Kodein	2,12%		

Die Festigkeit, mit welcher diese Substanzen durch PbS fixiert werden, ist also sehr gering, doch darf im ganzen die adsorbierende Wrkg. des PbS nicht ignoriert werden, insbesondere darf man bei quantitativen Bestst., bei denen die Bleimethode als Reinigungs- u. Entfärbungsmittel angewendet wird, nicht ohne weiteres von bestimmten Teilen des Filtrates ohne Berücksichtigung einer etwaigen Adsorption ausgehen. (Arch. der Pharm. 245. 259—61. 26/6. [9/4.] Straßburg i/E. Pharmaz. Inst. d. Univ.)

BLOCH.

M. Pleissner, *Über die Löslichkeit einiger Bleiverbindungen in Wasser*. In Anbetracht der Wichtigkeit der Frage über die Löslichkeit des Bleies in Leitungswasser hat Vf. eingehende Unterss. darüber angestellt. Diese erstreckten sich auf Bleioxyd, Bleihydroxyd, auf die neutralen u. basischen Bleicarbonate, -sulfate und -chloride. Es wurden quantitative analytische Bestst. mit elektrischen Leitfähigkeitsmessungen verbunden, um einerseits die Löslichkeit unabhängig von theoretischen Voraussetzungen zu ermitteln, andererseits die elektrolytische Konstitution der Bleiverbb. aufzuklären und damit die Verss. von KOHLRAUSCH u. W. BÖTTGER (Ztschr. f. physik. Ch. 12. 234; 44. 197; 46. 521; 50. 356; C. 1893. II. 466; 1903. I. 200; II. 275; 1904. I. 777) zu ergänzen. Die feinzerriebenen Salze wurden mit W. von möglichst geringem, vorher gemessenem Leitvermögen in Glasgefäße gebracht und diese zunächst stundenlang, darauf tagelang in einem Wasserthermostaten rotiert. Die Versuchstemperatur war 18°. Der benutzte Thermostat ist von HIS u. PAUL (Ztschr. f. physiol. Ch. 31. 1; C. 1901. I. 21) beschrieben worden.

Alkalien u. Barytlaugé fallen aus Bleisalzen in der Wärme PbO, in der Kälte Hydrate des Bleioxyds. Das *Bleioxyd* bildet graugelbe, metallisch glänzende Schuppen, die ein grünlichgelbes Pulver liefern. Dasselbe grünlichgelbe PbO bildet sich bei der Einw. von sehr sauerstoffreichem W. auf met. Pb; mit sauerstoffärmerem W. entstehen Hydrate des PbO. Die Löslichkeit des PbO nimmt mit steigender Hydratisierung zu. Von den *Hydraten* konnte nur sicher nachgewiesen und in seinen Eigenschaften bestimmt werden ein solches *von der Zus. Pb₃O₂(OH)₂*, doch ist die Existenz von höheren Hydraten mit größerer Löslichkeit wahrscheinlich. — Der *elektrolytische Zerfall von PbO und seinen Hydraten* in wss. Lsg. ließ sich aus Leitungsmessungen nicht sicher ermitteln, jedoch sprechen die Ergebnisse dafür, daß im wesentlichen die Dissoziation $\text{Pb(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Pb(OH)}^+ + \text{OH}^-$ statthat, und der Dissoziationsgrad in der bei 18° gesättigten Lsg. rd. 25% beträgt. Löslichkeit und Leitvermögen der drei neutralen Salze, PbCO₃, PbSO₄ und PbCl₂, in W. wurden bestimmt. Beim PbCO₃ war die *Löslichkeitsbest.* insofern mit Schwierigkeiten verbunden, als die kleinen CO₂-Konzentrationen, die sich in jedem dest. W. und auch in sorgfältig durchlüftetem sogen. „Leitfähigkeitswasser“ vorfinden, von großem Einfluß auf die Löslichkeit sind. Die wirkliche Löslichkeit des PbCO₃ in CO₂-freiem W. konnte jedoch errechnet werden. — Wie theoretisch zu erwarten war, ist experimentell nachgewiesen worden, daß die *Löslichkeit von PbSO₄ und PbCl₂ in W.* durch Zugabe von geringen Mengen H₂SO₄ und HCl vermindert, die von PbCO₃ durch CO₂ vergrößert wird.

Für die Berechnung der Löslichkeit von PbSO₄ in verd. H₂SO₄ wurden aus Leitfähigkeitsmessungen höchst verdünnter Schwefelsäuren unter gewissen verein-



fachenden Annahmen die Konzentrationen der Sulfationen in diesen Schwefelsäuren und mit Hilfe dieser Werte die zu erwartende Beeinflussung der Löslichkeit von PbSO_4 abgeleitet. Auf verschiedenen Wegen, insbesondere durch hydrolytische Spaltung von neutr. PbCO_3 , durch Zusammenbringen neutraler Bleisalze mit $\text{Pb}(\text{OH})_2$ und W. wurden *basische Bleisalze* gewonnen, deren Individualität auf Grund der Phasenregel sichergestellt wurde; es sind dies:

$\frac{1}{3}$ basisch . . .	$\text{PbO} \cdot 2\text{PbCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	—
$\frac{1}{2}$ „ . . .	—	$\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$	$\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\frac{3}{4}$ „ . . .	—	$3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$3\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Von diesen Salzen wurde Löslichkeit und spezifisches Leitvermögen in W. ermittelt; ihre Löslichkeit ist durchgehend niedriger, als die der neutralen Salze.

Die Löslichkeit (Millimole Pb im Liter) und das spezifische Leitvermögen der gesättigten Lsg. nach Abzug des Leitvermögens des W. ($\frac{2}{3} \cdot 10^6$) war folgendes:

	PbO	$\text{Pb}_3\text{O}_3(\text{OH})_2$	PbCO_3	$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	PbSO_4	$\text{Pb}_2(\text{SO}_4)_2\text{O}$
Löslichkeit . . .	0,31	0,45	0,0002*	$<0,0002^*$	0,126	0,050
spez. Leitvermögen	19,5	27,3	—	—	33,9	8,8
		$\text{Pb}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$	PbCl_2	$\text{Pb}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2$	$\text{Pb}_4\text{Cl}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$	
Löslichkeit . . .		0,106	33,6	0,38	0,10	
spez. Leitvermögen		9,3	4512	68	19	

*) Sind berechnete Werte.

Vf. glaubt, daß sich die gewonnenen Ergebnisse für diejenigen hygienischen Fragen, bei denen es auf die Löslichkeit der Bleiverbb. ankommt, insbesondere für die Frage der Angreifbarkeit von Bleiröhren durch Leitungswasser, verwerten lassen werden. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 26. 384—443. August. Berlin.) PROSKAUER.

W. B. Giles, *Beobachtungen an Niob, Tantal und Titan*. Die Farbenrkk. der Metalle *Niob*, *Tantal* und *Titan* bei der Reduktion mit Zink sind, falls die Metalle in einer zu untersuchenden Substanz zusammen vorliegen, bekanntlich nicht zuverlässig. Die Gründe hierfür sind, daß die SS., als welche die Metalle vorliegen, größtenteils in unl. Form gefällt werden, daß weiter die so ausgeschiedenen SS. mit den überhaupt gebildeten niederen Oxyden unl. Verbb. bilden, u. daß schließlich die Reduktion der unl. Säuren so langsam erfolgt, daß die B. der Salze wie auch die Oxydation durch Luftsauerstoff begünstigt werden. Die vorliegenden Verss. beschäftigen sich mit der Beschleunigung der Reduktion und mit der Überführung aller drei Säuren in eine l. Form und ergeben, daß die Reduktion mit Zinkstaub oder Zinkschwamm in wenigen Minuten ausgeführt werden kann, wenn die Säuren durch viel überschüssige Phosphorsäure oder Oxalsäure in Lsg. gehalten werden. *Tantallsgg.* zeigen dann keine Färbungen, *Nioblsgg.* werden je nach der Verdünnung schwarz, braun oder gelb, *Titan* in Oxalsäure zeigt ähnliche Färbungen wie Niob, in phosphorsaurer Lsg. aber u. in Ggw. genügend freier S. stets violette oder lila Färbungen. Eine analytisch wichtige Eigenschaft des *Tantals* scheint die Unlöslichkeit in k. Kaliumdioxalatlösung zu sein. (Chem. News 96. 1—3. 4/1. 37—39. 25/1.) FRANZ.

P. Lebeau u. A. Novitzky, *Über ein neues Platinsilicid*. Wird ein zu Pastillen zusammengepreßtes Gemisch aus gleichen Teilen fein verteiltem Si u. Platinmohr $\frac{1}{3}$ Stunde in einem FORQUIGNON-LECLERCschen Ofen auf lebhafte Rotglut oder im elektrischen Ofen 5 Minuten mit einem Strom von 250 Amp. erhitzt u. die resultierende Schmelze mit verd. Kalilauge behandelt, so erhält man ein *Platinsilicid*

von der Zus. SiPt in Form von Bruchstücken ohne ausgeprägte Krystallform. Um dieses Silicid in krystallinische Form zu bringen, benutzte Vf. mit Vorteil Silber als Lösungsmittel, indem er 10 g Ag, 10 g Si u. 2 g Pt im elektrischen Ofen erhitze und die Schmelze abwechselnd mit verd. Natronlauge u. HNO_3 behandelte. Das auf diese Weise krystallisierte Silicid bildet feine Prismen, D^{16} 11,63, F. ca. 1100° , beständig gegen HNO_3 , HCl , H_2SO_4 u. HF . In Königswasser ist das Silicid völlig l., von bromhaltiger HCl wird es in der Kälte langsam, in der Hitze ziemlich rasch angegriffen. Schm. KOH u. NaOH , Na_2O_2 , Alkalicarbonate u. -nitrate reagieren heftig und bisweilen unter Glüherscheinungen auf das Silicid. Wird letzteres mit Sn ohne Zusatz von Si erhitze, so löst es sich, um beim Erkalten ein Gemisch von Prismen, Blättchen und freiem Si zu bilden; der mit Kalilauge behandelte Rückstand enthält 7,4% Si, während das Silicid SiPt_2 6,78% Si verlangt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 241—43. [22/7.*]) DÜSTERBEHN.

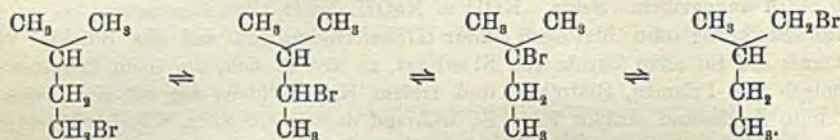
Em. Vigouroux, *Über die Nickel-Zinn-Legierungen.* (Forts. von S. 580.) Dargestellt und untersucht wurden 3 Legierungen mit 45,34, 52,71 u. 56% Sn. Die Legierungen mit 45,34 u. 52,71% Sn zeigten schwach bronzeartige Reflexe, welche auf die Ggw. der Verb. Ni_3Sn zurückzuführen sein dürften. Der Legierung mit 56% Sn fehlen diese Bronzetöne. Die Legierung mit 52,71% Sn besitzt Klang, ist hart und brüchig, wird von Stahl schwer geritzt und läßt ausgebildete Krystalle erkennen. Die Legierung mit 56% Sn besitzt einen metallischen, körnigen, glänzenden Bruch, ist sehr hart, läßt sich im Mörser zu Pulver zerreiben und zwischen den Fingern etwas zerbröckeln. Bei wiederholter Behandlung mit 25%ig. HCl hinterlassen sämtliche 3 Legierungen den gleichen Körper von der Zus. Ni_3Sn_2 . (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 246—48. [22/7.*]) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

Al. Faworski, *Gleichgewichts-isomerie beim Erhitzen der Bromide von der Zusammensetzung $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Br}$ und $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Br}_2$.* Unter den genügend untersuchten isomeren Umwandlungen, findet man immer mehr umkehrbare, d. h. solche, welche in beiden Richtungen vor sich gehen. In allen diesen Fällen stellt man sich den Mechanismus der Umwandlung so vor, daß ein Körper, der als Katalysator wirkt, angelagert u. in anderer Richtung wieder abgespalten wird: $\text{A} + \text{K} \rightleftharpoons \text{A}' + \text{K}$. Nach den Verss. von ARONSTEIN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 1. 134) isomerisiert sich Propylbromid bei 280° zu Isopropylbromid, und dieser Autor nimmt an, daß hier primär Zerfall in Propylen u. HBr u. dann Wiedervereinigung zu Isopropylbromid vor sich geht. Hiernach sollte man, entgegen der Ansicht ARONSTEINS, die Umkehrbarkeit dieser Rk. erwarten, und Vf. weist in der Tat nach, daß auch Isopropylbromid bei 250° zu Propylbromid isomerisiert wird. Gleich viel, ob man von dem einen oder dem anderen Isomeren ausgeht, verläuft die Umwandlung bis zu einem Gleichgewichtszustand, bei dem der Menge nach das Isopropylbromid überwiegt. Ähnlich hat ELTEKOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 8. 1244 u. Diss. Charkow 1884) die Umwandlung des Isobutylbromids in tertiäres Butylbromid und des Isoamylbromids in tertiäres Amylbromid festgestellt, nimmt aber an, daß diese Umwandlungen vollständig, d. h. nicht umkehrbar verläuft, und daß der Mechanismus der Isomerisation als intramolekulare Umlagerung der Atome aufzufassen ist. Vf. weist nun nach, daß auch diese beiden Umwandlungen in gleicher Weise umkehrbar sind.

Nimmt man nun als Mechanismus dieser Rkk. Abspaltung u. Wiederanlagerung von HBr an, so folgt aus der Umkehrbarkeit, daß die Wiederanlagerung auch ent-

gegen der allgemein anerkannten Regel von MARKOWNIKOW verläuft, nach der das Halogen immer an das am wenigsten hydrogenisierte Kohlenstoffatom tritt. Bei der erwähnten Umlagerung der Propyl- u. Butylbromide kann ein drittes Isomeres nicht auftreten, weil als Zwischenprod. nur je ein Propylen u. Butylen entstehen können. Beim Isoamylbromid kompliziert sich der Vorgang, u. die genaue Untersuchung hat gezeigt, daß an dem Gleichgewicht alle vier theoretisch möglichen Bromide des Isopentans teilnehmen:



Die qualitative und quantitative Zus. des Systems ist unabhängig von der Konstitution des Ausgangsmaterials, immer entsteht ein Gleichgewichtssystem aller vier Isomeren mit demselben Kohlenstoffskelett. Hier muß man nun nicht nur eine Abweichung von der Regel von MARKOWNIKOW, sondern auch von der Regel von SAYZEW annehmen, nach der die Halogenwasserstoffabspaltung immer mit Wasserstoff von dem am wenigsten hydrogenisierten Kohlenstoffatom erfolgt.

Vf. geht dann darauf ein, weshalb die genannten isomeren Umwandlungen bei viel niedrigerer Temperatur vor sich gehen als der Anfangstemperatur der Dissoziation der Bromide entspricht, und führt dies auf die katalysierende Wrkg. des Glases und des stets vorhandenen freien Bromwasserstoffs zurück.

Auch für die Dibromide $C_nH_{2n}Br_2$ ist der Charakter der Rk. im wesentlichen derselbe, wie bei den Monobromiden. Beim Erhitzen irgend eines Isomeren resultiert stets ein Gleichgewichtsgemisch, das alle theoretisch möglichen Isomeren mit demselben Kohlenstoffskelett enthält, doch entstehen diejenigen Isomeren, welche beide Bromatome an demselben Kohlenstoffatom enthalten, stets in sehr geringer Menge, so daß sie nur mit Mühe oder gar nicht isoliert werden können. Vf. vertritt schließlich die Ansicht, daß auch die Tautomerieerscheinungen in die gleiche Gruppe der umkehrbaren isomeren Umwandlungen gehören.

Gleichgewichtsisomerie beim Erhitzen des Isobutylbromids und des tertiären Butylbromids (bearbeitet von Wad. Tolstopjatow). Das Resultat ist schon in der Einleitung besprochen. 360 g tertiäres Butylbromid lieferte 44 g reines Isobutylbromid; 15 g des letzteren liefern so viel tertiäres Bromid, als 3,5 g Trimethylcarbinol entspricht. Als Nebenprodd. entstehen anscheinend Isodibutylbromid und ein Bromhydrin des Triisobutylens.

Gleichgewichtsisomerie beim Erhitzen der Bromisopentane (bearbeitet von E. Fritzmann). Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Das entstehende Gleichgewichtsgemisch enthält 75–80% tertiäres, 15–20% sekundäres, zusammen 3–4% der beiden primären Bromide und 1–2% höher siedende Nebenprodd., nämlich Dibromide und Tribromide.

Gleichgewichtsisomerie beim Erhitzen des Äthylenbromids und des Äthylidenbromids (bearbeitet von N. Ssokownin und Shinewski). Beide Isomeren liefern bei 300–315° das gleiche Gemisch, in dem Äthylenbromid vorherrscht. Als Nebenprodd. entstehen Bromäthyl und Tribromäthan.

Gleichgewichtsisomerie beim Erhitzen der Dibrompropane (bearbeitet von N. Ssokownin). Propylenbromid liefert bei 240–250° Bromacetol und ca. 2–3% Trimethylenbromid. Letzteres lieferte ein Gemisch von Propyl- u. Isopropylbromid, Propylenbromid und Tribrompropan. Bromacetol lieferte hauptsächlich Propylenbromid. Das dem Propionaldehyd entsprechende, noch unbekannt, Dibromid konnte nicht aufgefunden werden.

Gleichgewichtsisomerie beim Erhitzen der Dibromisobutane (bearbeitet von N. Ssokownin). Das dem Isobutyraldehyd entsprechende Dibromid konnte auch hier nicht isoliert werden. *Isobutylbromid* lieferte α - (soll wohl heißen β -? D. Ref.) *Methyltrimethylenbromid* neben tertiärem Butylbromid, Isobutylbromid u. Tribrombutan, u. ebenso gelang die Umkehrung der Hauptreaktion.

Gleichgewichtsisomerie beim Erhitzen der normalen Dibrombutane (bearbeitet von N. Ssokownin). *Äthyläthylenbromid* (*n-Butylenbromid*) liefert *Dimethyläthylenbromid* (*Pseudobutylenbromid*), und ein Gemisch beider liefert β - (soll wohl heißen α -? D. Ref.) *Methyltrimethylenbromid* u. *Tetramethylenbromid*.

Gleichgewichtsisomerie beim Erhitzen der Dibromisopentane (bearbeitet von L. Kutscherow). Als Ausgangsmaterial diene das *Trimethyläthylenbromid*. Dasselbe lieferte bei 180—185° neben Mono- und Tribrompentanen *Dimethyltrimethylenbromid*, $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, *Isopropyläthylenbromid* u. *Methyltetramethylenbromid*. Das andere biprimäre Bromid konnte nicht aufgefunden werden. Das Methyltetramethylenbromid, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, zeigt den $K_{p_{11.5}}$ 80—83° u. D_{20}^{20} 1,7225. Auch die Umkehrung der Rk. konnte nachgewiesen werden. (LIEBIGS Ann. 354. 325—89. 19/7. [2/4.] Petersburg. Chem. Lab. d. Univ.)

POSNER.

Louis Henry, *Über die strukturelle Beständigkeit des Äthylenoxyds*. Nach GRIGNARD reagieren die Organomagnesiumverb. auf das Äthylenoxyd unter B. von primären Alkoholen. Da das Äthylenjodhydrin, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_2\text{J}$, mit den Organozinkverb. sekundäre Alkohole u. das Isobutylenoxyd mit CH_3MgBr den sekundären Isoamylalkohol bildet, so bezweifelte Vf. die Richtigkeit der GRIGNARDSchen Angabe, bestätigte sie aber, als er beim Einleiten von dampfförmigem Äthylenoxyd in eine äth. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ -Lsg. normalen primären *Butylalkohol*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, Kp. 116—117°, und keine Spur von sekundärem Butylalkohol erhielt. — Vf. führt die strukturelle Beständigkeit des Äthylenoxyds — Ausbleiben einer Umlagerung in Acetaldehyd — auf die reichliche Ggw. von H im Mol. zurück. — Vf. wird im Anschluß hieran die Einw. der Organomagnesiumverb. auf Propylenoxyd u. s. Butylenoxyd studieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 154—56. [16/7*.]

DÜSTERBEHN.

Alexander Saizew, *Über die Einwirkung von Jodzinkallyl auf Anhydride einbasischer Säuren*. Die früher (Journ. russ. Phys.-Chem. Ges. 26. 16) gemachte Beobachtung, daß Diallylmethylcarbinol in guter Ausbeute aus Jodzinkallyl u. Essigsäureanhydrid bei Ggw. von Ä. entsteht, wird jetzt auf Anhydride anderer einbasischer SS. übertragen. Ein Gemisch von 1 Mol. Anhydrid u. 2 Mol. Jodallyl wird mit Ä. verd. und mit dem dreifachen der berechneten Menge angeätzter, gewaschener und schwach geglühter Zinkspäne unter Eiskühlung in Rk. gebracht, nach mehreren Tagen mit W. u. verd. H_2SO_4 zers. und das Prod. mit alkoh. KOH gekocht. — *Diallylmethylcarbinol*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$. Aus Essigsäureanhydrid und Jodallyl mit Zink. Kp. 157—159° (Faden fast ganz im Dampf). D_{20}^{20} 0,86258. — *Diallyläthylcarbinol*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$. Analog aus Propionsäureanhydrid. Kp. $_{75.8}^{20}$ 175—176° (Faden fast im Dampf), D_{20}^{20} 0,87002. — *Diallylpropylcarbinol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$. Analog aus Buttersäureanhydrid. Kp. 192—194°, D_{20}^{20} 0,86412. — *Diallylisopropylcarbinol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$. Analog aus Isobuttersäureanhydrid. Kp. $_{75.8}^{20}$ 187—188° (Faden fast im Dampf), D_{20}^{20} 0,87259. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 98—104. 20/7. Kasan. Chem. Lab. von SAIZEW.)

POSNER.

R. Dionneau, *Unsymmetrische Derivate des Hexandiols-1-6; Heptamethylen-glykol*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 91; C. 1906. I. 443.) Glatter als durch Einw. von HBr auf die Diäther $\text{RO}(\text{CH}_2)_6\text{OR}$ verläuft die B. der Bromäther $\text{RO}(\text{CH}_2)_6\text{Br}$ durch Behandlung von Hexandibromid-1-6 mit Na-Alkoholaten. So

entsteht aus je 1 Mol. des Dibromids u. Natriummethylats in Ggw. von Holzgeist u. Ä. Methoxybromhexan-1.6 in einer Ausbeute von 75%, einschließlich des nicht in Rk. getretenen Dibromids, neben etwas Dimethoxyhexan und einer gewissen Menge von Äthylenverb. *Methoxybromhexan-1.6*, farblose Fl. von schwachem Fruchtgeruch, $K_{p_{85}}$ 112°, D^{21} 1,194, erstarrt in einer Eis-Kochsalzmischung nicht. — Aus der Mg-Verb. dieses Bromäthers und Brommethyläther erhält mau *Heptandiol dimethylin*, $CH_3O \cdot (CH_2)_7 \cdot OCH_3$, welches durch HBr-Gas bei 100° in *Dibromheptan-1.7*, Fl., $K_{p_{85}}$ 156°, verwandelt wird. Aus diesem Dibromheptan u. Natriumphenolat entsteht das *Diphenoxyheptan* von SSOLONINA, F. 53°, aus dem gleichen Dibromid u. Silberacetat das *Heptamethylendiacetin*, farblose Fl., K_p 270°, D^{15} 1,01, erstarrt in einem Eis-Kochsalzgemisch nicht. Durch Dest. dieses Diacetins über Natronkalk erhält man das *Heptamethylenglykol* (*Heptandiol-1.7*), sehr dickliche Fl., $K_{p_{85}}$ 172°, K_p 259°, erstarrt langsam zu stark hygroskopischen Krystallen, F. 19°, ll. in W. und A., wl. in Ä. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 127—29. [8/7.*])

DÜSTERBEIN.

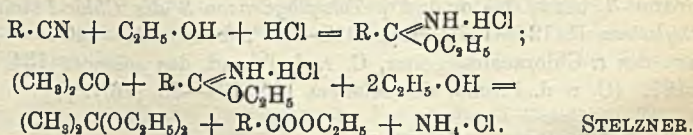
H. Gault, *Über eine neue Methode zur Darstellung der Aminoalkohole mit primärer Alkoholgruppe*. Primäre Aminoalkohole mit sekundärer u. vor allem mit tertiärer Aminogruppe lassen sich durch Reduktion der korrespondierenden Aminocaster mittels Na und A. nach dem Verf. von BOUVEAULT und BLANC darstellen. Studiert wurde die Rk. beim *Glykokolläthylester*, bei den *Benzyl-, Phenyl-, m- und p-Toluyll-, Methylphenylaminoessigestern* und dem β -*Diäthylaminopropionsäureester*. Erhalten wurden diese Ester, mit Ausnahme des Glykokollesters, durch Kondensation von Chloressigester, bezw. β -Chlorpropionsäureester mit den korrespondierenden Aminen. — Glykokolläthylester ließ sich nicht zum korrespondierenden A. reduzieren. — Diäthylaminoessigester lieferte etwa 50% *Diäthylaminoäthanol*, Benzylaminoessigester ca. 20% *Benzylaminoäthanol*, Phenylaminoessigester 40—50% *Phenylaminoäthanol*, Methylphenylaminoessigester 30% *Methylphenylaminoäthanol* neben größeren Mengen von Monomethylanilin, Diäthylaminopropionsäureester 40% *Diäthylaminopropanol*. — m- u. p-Toluylessigester bildeten sofort unl. Na-Verb., die der Reduktion völlig widerstanden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 126—27. [8/7.*].)

DÜSTERBEIN.

E. E. Blaise, *Über die Konstitution der Organomagnesiumderivate*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 93; C. 1906. I. 907.) Von den Einwänden GRIGNARDS (Bull. Soc. Chim. de France [4] I. 256; C. 1907. I. 1781) will Vf. nur den einen bezüglich der Einw. der Organomagnesiumverb. auf Äthylenoxyd gelten lassen. Um jedoch bei dieser Rk. eine gute Ausbeute an primärem A. zu erzielen, muß man den Ä. verjagen und die Reaktionstemperatur erhöhen. Unter diesen Umständen ist die Rk. jedoch eine heftige und infolgedessen kein Beweismittel mehr für die Richtigkeit der von GRIGNARD verteidigten Konstitution der Organomagnesiumverb. Vf. ist der Ansicht, daß der einzige Anhänger der GRIGNARDSchen Konstitutionsformel GRIGNARD selbst sei, nachdem sich auch TSCHELINZEW neuerdings bezüglich der tertiären Amine seinen (Vfs.) Anschauungen angeschlossen habe. — Vf. berichtet bei dieser Gelegenheit einen Druckfehler (hydrure anstatt hydrate d'ammonium) in seiner Abhandlung (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 94.) (Bull. Soc. Chim. de France [4] I. 610—12. 20/6. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERB.

H. Reitter und Edgar Hess, *Über die Darstellung einiger aliphatischer Orthoketonäther und Orthosäureester*. Im Referat auf S. 683 muß es im dritten Satz heißen: Die Synthese dieser Verb. wurde, nachdem Verss. zur *Kondensation von Ketonen mit freiem Orthoameisensäureester* fehlgeschlagen waren, mit aus dem betreffenden Iminoätherchlorhydrat und A. *nascierendem Orthoessig- und Orthophenyl-*

essigester bewerkstelligt; diese Methode bietet den Vorteil, daß man an Stelle der von CLAISEN benutzten wasserfreien Blausäure die weit bequemer zu handhabenden Nitrile, $\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, anwenden kann:

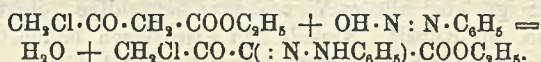


Paul Sabatier u. A. Mailhe, *Direkte Hydrierung der aliphatischen Isocyanide*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. S. 135.) Nachzutragen ist folgendes. *Methylbismethoäthylamin*, Kp. 54–56°; Oxalat, F. gegen 166° unter Zers. — Kupfer reagiert in der gleichen Weise wie Nickel, aber bedeutend laugsamer, als dieses. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 612–15. 20/6.) DÜSTERB.

B. L. Vanzetti, *Elektrolytische Zersetzung von organischen, dicarboxylierten Säuren. Korksäure*. (Forts. von Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. I. 574; C. 1906. II. 321.) Während die niederen Glieder der Oxalsäurereihe bei der elektrolytischen Zers. leicht KW-stoffe liefern, lassen sich diese beim Ansteigen der C-Ketten kaum nachweisen, die Rkk. werden immer komplizierter, und sekundäre Prodd. treten in den Vordergrund. Zur Darst. von Korksäure wurde Ricinusöl nach der etwas abgeänderten Methode von ETAIX (Ann. Chim. et Phys. [7] 9. 384) mit HNO_3 , D. 1,25–1,35, mehrere Stunden unter mechanischem Rühren erhitzt. (Ausbeute etwa 15% des Öles.) Bei der Zers. der S. in Form des Dikaliumsalzes wurden im Mittel etwa 78% H, 15,5% CO_2 , 4% O, 0,5% CO, 1% von Br absorbierbare u. ganz geringe Mengen von durch Br nicht absorbierbaren, flüchtigen, organischen Prodd. erhalten. Aus 800 g Korksäure wurden 30 ccm eines Öles gewonnen, das ungesättigte Verb. enthielt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 79–84. 7/7. Mailand. Organ.-chem. Lab. d. Höheren Agrikulturschule.) ROTH-Cöthen.

B. L. Vanzetti, *Elektrolytische Zersetzung von dicarboxylierten, organischen Säuren. Korksäure*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Das bei der Elektrolyse des Dikaliumsalzes der Korksäure erhaltene Öl besteht aus einem Hexylenalkohol, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, D²⁰, 0,859, Kp. 160°, offenbar einem Gemenge von Isomeren, einer auch nicht rein erhaltenen ungesättigten Säure, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$, dem Lacton, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$, einer Oxyssäure, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$, neutralen Verb. mit Aldehydfunktion, sowie aus Keto- u. Aldosäuren. Bezüglich der Einzelheiten der Trennung dieser weiter noch nicht identifizierten Rk.-Prodd. und der vom Vf. versuchten Erklärung ihrer B. sei auf das Original verwiesen. Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 139–44. 21/7.) ROTH-Cöthen.

G. Favrel, *Einwirkung der Diazochloride auf die γ -Chloracetessigester*. Trägt man 15,5 g γ -Chloracetessigsäureäthylester in eine mit 150 ccm 20%ig. Na-Acetalösung, versetzte 0° k. Diazobenzollsg. aus 9,3 g Anilin, 25 ccm HCl, 100 ccm W. u. 100 ccm n. NaNO_2 -Lsg. ein, so scheidet sich ein gelber, flockiger Nd. ab, der aus A. in gelben Nadeln vom F. 92–93° krystallisiert u. das *Phenylhydrazon-3 des Chlor-1-butandion-2-3-säureäthylesters* vorstellt:

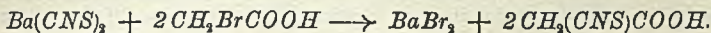


Durch längere Einw. einer mit Soda alkal. gemachten Diazobenzollsg. geht dieser Körper in *Diphenylformazyläthylformiat*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}(\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,
XI. 2. 73

F. 117—118°, über. — Auf analoge Weise wurden erhalten: das *o*- u. *p*-Toluyldiazon-3 des Chlor-1-butandion-2,3-säureäthylesters, gelbe Nadeln, F. 121—122°, wl. in A., bezw. orangegelbes Krystallpulver, F. 96—97°, l. in A., u. das Phenylhydrazon-3, bezw. das *o*- und *p*-Toluyldiazon-3 des Chlor-1-butandion-2,3-säuremethylresters, F. 126—127°, bezw. 158—159°, bezw. 139—140°. — Vgl. hierzu die Einw. des α -Chloracetessigester, C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 1312; C. 1902. II. 187. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 194—96. [16/7.*]) DÜSTERBEHN.

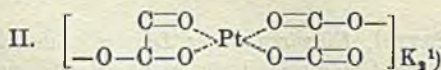
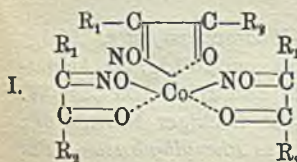
Paul Sabatier und A. Mailhe, *Direkte Hydrierung der substituierten Carbimide*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 615—18. 20/6. — C. 1907. II. 42.) DÜSTERBEHN.

Henri Demierre u. Marcel Duboux, *Studium der Reaktion zwischen Bariumsulfocyanid und Bromessigsäure in Acetonlösung*:

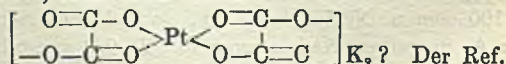


(Forts. von DUTOIT u. DEMIERRE, Journ. de Chim. physique 4. 565; C. 1907. I. 458.) Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit war zur Verfolgung dieser Rk. nicht verwendbar. BaBr_2 ist in Aceton unl.; deshalb konnte der Fortgang der Rk. gemessen werden durch Ausfällen des Ba in der filtrierten Lsg. mit H_2SO_4 . Die Rk. ist eine Rk. zweiter Ordnung. Der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit ist im Mittel 2,52. Die Konstanten der Geschwindigkeit wachsen, wenn die Anfangskonzentrationen abnehmen; das scheint das Vorliegen einer Ionenrk. anzuzeigen. (Journ. de Chim. physique 5. 340—43. 31/7. Lausanne. Phys.-chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

L. Tschugajew, *Einige Bemerkungen über die Ringbildung bei Komplexverbindungen*. (Fortsetzung von Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 153; C. 1907. I. 1178.) Von den Nickelverb. der Diaminreihe des Trimethyldiamins hat Vf. außer dem schon beschriebenen Rhodanid, $[\text{Ni}\cdot 2\text{Tr}](\text{SCN})_2$, noch das ll. Sulfat, $[\text{Ni}\cdot 2\text{Tr}]\text{SO}_4$, dargestellt, das ebenfalls bläulichviolett ist. Mit überschüssigem Trimethyldiamin entsteht das unbeständige rötlichviolette Sulfat der Triaminreihe. Es existiert auch ein beständiges Derivat der Base $[\text{Ni}\cdot 3\text{Tr}](\text{OH})_3$, nämlich das Chloroplatinat, $[\text{Ni}\cdot 3\text{Tr}]\text{PtCl}_4$, das aus einer wss. NiCl_2 -Lsg. mit überschüssigem Trimethyldiamin bei nachträglichem Zusatz von K_2PtCl_4 entsteht. Auch Platin- u. Palladiumverb. des Trimethyldiamins hat Vf. dargestellt u. sehr beständig gefunden. Es konnten Vertreter der Reihen $[\text{Pt}\text{TrCl}_2]$, $[\text{Pt}\cdot 2\text{Tr}]\text{Cl}_2$ und $[\text{Pt}\cdot 2\text{Tr}]\text{PtCl}_4$ isoliert werden. — Ähnlich wie das Trimethyldiamin verhält sich 2,4-Diaminopentan. Die beiden stereoisomeren Modifikationen (vergl. HARRIES, HAGA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1193) verbinden sich mit Nickelsalzen im Verhältnis 1 Nickel : 2 Mol. Amin. Hierbei zeigte sich ein neuer Fall von Stereoisomerie bei Komplexverb.



1) Muß wohl heißen:



Es hat sich gezeigt, daß alle α -Nitrosoketone beständige, elektrolytisch nicht dissoziierbare Verb. mit Kobalt-, Nickel- und Eisensalzen bilden. So wurde aus Benzilmonoxim eine bräunlichrote, schön krystallisierende Verb., $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CNO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_3$, erhalten. Dem dreiwertigen Co-Atom muß hierbei nach Analogie die Koordinationszahl 6 zukommen, die 3 Mol. Oxim müssen also sechsmal mit dem

Kobaltatom in Verb. treten. Dies ist aber nur unter Ringschluß u. Betätigung von Nebenvalezen möglich. Vf. schlägt die Konstitutionsformel I. vor. Die B. ähnlicher Komplexe kann auch bei anderen Metallverb. angenommen werden, so läßt sich die Konstitution des komplexen *Platosoxalsäuresalzes* $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K}$, durch die Formel II. darstellen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 88—93. 20/7. Moskau. Lab. d. Kaiserl. techn. Hochschule.)

POSNER.

Paul Woog, *Über die direkte Oxydation des Toluols durch Katalyse*. Zunächst benutzte Vf. einen sehr energischen Katalysator, welcher durch Imprägnieren von Meerschamstückchen mit einem Platinsalz, Reduktion des letzteren u. sorgfältiges Auswaschen hergestellt worden war. Wurde durch eine Röhre, in welcher sich dieser Katalysator befand, ein mit Toluoldampf beladener Luftstrom geleitet, so wurde, zumal wenn man die Rk. durch gelindes Erhitzen der Röhre an einem Punkte einleitete, das Toluol unter Glüherscheinungen vollständig zu CO_2 und W. verbrannt. Wurde die Röhre gekühlt, so unterblieb jede Rk. — Weiter wurden als Kontaksubstanz Eisen-, Nickel-, Kupfer- und Manganoxyd, bezw. mit diesen Oxyden imprägnierte Bimssteinstücke verwandt. In Ggw. von Eisenoxyd wurde die größte Menge von Benzaldehyd gebildet, wenn die Röhre auf 280° und das Toluol auf 90° erhitzt wurde, und der Luftstrom kein zu schneller war. Oberhalb 280° geriet das Eisenoxyd ins Glühen, u. es trat Abscheidung von kohlehaltigen Prodd. ein. NiO lieferte unter den gleichen Versuchsbedingungen von 150° an gleichfalls Benzaldehyd; oberhalb 230° bildeten sich gleichzeitig geringe Mengen von phenolartigen Verb. Bei 270° begann das NiO zu glühen. In Ggw. von Kupferoxyd entstand zwischen 180 und 260° ebenfalls eine gewisse Menge von Benzaldehyd, der größte Teil des Toluols wurde indessen völlig verbrannt. Oberhalb 250° geriet das CuO ins Glühen. Durch Mangandioxyd wurde das Toluol vollständig verbrannt. Kohlenstoff in Form von Koksstückchen lieferte von 250° ab eine geringe Menge von Benzaldehyd, während in der Hauptsache das Toluol zu Benzoesäure oxydiert wurde. Bei 370° war die B. dieser S., ohne daß Glüherscheinungen auftraten, eine reichliche. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 124—26. [8/7.*])

DÜSTERBEHN.

Robert Howson Pickard u. Joseph Kenyon, *Die Reaktion zwischen Organomagnesiumhalogeniden und Nitroverbindungen*. (Vorläufige Mitteilung.) *Aromatische Nitrokörper* reagieren sehr lebhaft mit *magnesiumorganischen Verb.* in Ä. *p-Nitrotoluol* bildet so eine amorphe gelbe Verb. unbekannter Zus., aus welcher durch Einw. von Säuren hauptsächlich *p-Nitrosotoluol*, *p-Tolyhydroxylamin*, *pp'-Azoxytoluol* (wohl ein sekundäres Prod. aus den beiden ersteren Substanzen) u. *p-Toluidin* entstehen. (Proceedings Chem. Soc. 23. 153. 30/5. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.)

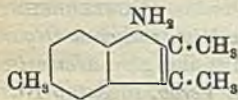
FRANZ.

B. Ciusa, *Über die aromatischen Nitroderivate*. (Forts. von Atti R. Ac. cad. de Lincei, Roma [5] 15. II. 238; 16. I. 409; C. 1906. II. 1249; 1907. I. 1537.) *Pikrylchlorid* liefert mit *Acetonazin* unter Freiwerden von einem einzigen Mol. Aceton das *Trinitrophenylhydrazon* des Acetons ohne weitere Einw. auf dasselbe. Dagegen reagiert es ziemlich leicht mit Dinitro- und Mononitrophenylhydrazon des Acetons unter B. von *2,4,6,2',4'-Pentanitro-*, bezw. *2,4,6,4'-Tetranitrohydrazobenzol*. *1,2,4-Chlordinitrobenzol* liefert analog wie *Pikrylchlorid* mit Benzal-, Acetonazin, sowie mit Benzylidenanilin die *Dinitrophenylhydrazone* von *Benzaldehyd*, *Aceton* und *Dinitrodiphenylamin*.

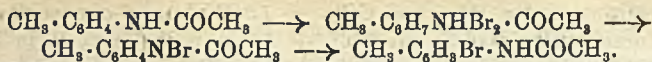
Experimenteller Teil. *Trinitrophenylhydrazon des Acetons*, $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NHN}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$. B. Beim 2-std. Kochen einer alkoh. Lsg. von Acetonazin (1 Mol.) mit einer alkoh. Lsg. von *Pikrylchlorid* (2 Mol.) am Rückflußkühler. Gelbe, nadel-

förmige Krystalle, F. 130°. — *2,4,6,2',4'-Pentanitrohydrazobenzol*, $C_{11}H_7O_{10}N_7$. B. Beim Kochen von 3,65 g Dinitrophenylhydrazon des Acetons in sehr wenig A. mit einer konz. alkoh. Lsg. von Pikrylchlorid am Rückflußkühler. Gelbe, mikroskopische Tafeln, F. 226° unter Zers., swl. in A., l. in Aceton, Eg. und Essigester. Die Lsgg. färben sich auch mit nur etwas Alkali dunkelviolett, weshalb man beim Umkrystallisieren zweckmäßig etwas Essigsäure zur Lsg. fügt. — *2,4,6,4'-Tetranitrohydrazobenzol*, $C_{11}H_5O_8N_4$. B. Bei 2-stdig. Kochen äquimolekularer Mengen von Pikrylchlorid und p-Nitrophenylhydrazon des Acetons in konz. alkoh. Lsg. am Rückflußkühler. Gelbe, nadelförmige Krystalle (aus wenig Essigester durch überschüssigen A.), F. 210°, wl. in den gewöhnlichen Solvenzien, ll in w. Aceton, Eg. und Essigester; seine Lsgg. färben sich mit Alkali dunkel. — *Acetaldazin* gibt mit Pikrylchlorid neben Acetaldehyd eine Cl-haltige Verb., F. 123°. — *Dinitrophenylhydrazon des Acetons*. B. Bei 2-std. Kochen äquimolekularer Mengen von Acetonazin und Dinitrochlorbenzol in wenig A. am Rückflußkühler. Gelbe, nadelförmige Krystalle, F. 128°. — *Dinitrophenylhydrazon des Benzaldehyds*. B. Bei 6-stdig. Kochen äquimolekularer Mengen von 1,2,4-Chlordinitrobenzol und Benzalazin in wenig A. Gelbe, nadelförmige Krystalle, F. 203–204°. — *2,4-Dinitrodiphenylamin*, $C_8H_5NHC_6H_4(NO_2)_2$. B. Bei 2-std. Kochen konz. alkoh. äquimolekularer Lsgg. von 1,2,4-Chlordinitrobenzol und Benzylidenanilin am Rückflußkühler. Rotes Krystallpulver (aus A.), F. 156°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 133–38. 21/7. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

A. Richard, *Einwirkung der Halogenderivate der Ketone auf einige aromatische Amine*. Nach VLADESCO (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 6. 826) entsteht bei der Einw. von α -Chlormethyläthylketon auf Anilin und Methylanilin in der Hitze Pr-2,3-Dimethyl-, bezw. Pr-1,2,3-Trimethylindol. Alle anderen Chlorketone sollen sich angeblich an diesen Rkk. beteiligen können. Wie Vf. gefunden hat, entstehen jedoch bei der Einw. von 1 Mol. Monochlor- oder Monobromaceton auf 2 Mol. Anilin oder Toluidin bei gewöhnlicher oder Wasserbadtemperatur die *Amine* $C_8H_{11}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, bezw. $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, neben Anilin, bezw. Toluidinchlorhydrat. Diese Amine sind kastanienbraune Ndd. — Bei einer Wiederholung der Versuche von VLADESCO erhielt Vf. aus α -Chlor- oder α -Brommethyläthylketon und Anilin, bezw. p-Toluidin das bereits von VLADESCO dargestellte Pr-2,3-Dimethylindol u. ein Isomeres des Pr-1,2,3-Trimethylindols, das *Bx-3-Methyl-p-2,3-dimethylindol* von nebenstehender Konstitution. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 129 bis 131. [8/7.*]) DÜSTERBEHN.



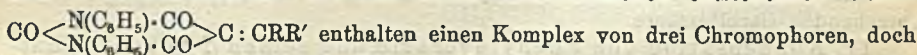
Julius Berend Cohen und William Ernest Cross, *Der Mechanismus der Bromierung von Acylaminoverbindungen*. (Vorläufige Mitteilung.) Bei der gewöhnlichen Bromierung von Acylaminoverbb. in Eg. entsteht das kersubstituierte Prod. beim Eingießen in W. aus einem zuerst gebildeten krystallinischen Körper. Dieses Zwischenprod. konnte beim *Aceto-p-toluidid* isoliert werden; es bildet gelbe Nadeln und enthält 2Br. Im trockenen Zustande ist es sehr unbeständig und geht allmählich unter Austritt von Br wieder in das Ausgangsmaterial über; dasselbe Resultat wird viel schneller erhalten, wenn man die äth. Lsg. des Dibromids mit Quecksilber oder trockenem K_2CO_3 schüttelt. Bringt man aber das Bromid in W., oder schüttelt es mit Pyridin, so wird HBr abgespalten und *2-Bromaceto-p-toluidid* in quantitativer Ausbeute gebildet. Der Prozeß verläuft wahrscheinlich nach dem Schema:



(Proceedings Chem. Soc. 23. 148. 30/5. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

Martha Annie Whiteley, *Studien in der Barbitursäurereihe. I. 1,3-Diphenylbarbitursäure und einige gefärbte Derivate.* (Kurzes Ref. über einen Teil dieser Arbeit nach Proceedings Chem. Soc. s. C. 1906. II. 1404.) I. Synthese von 1,3-Diphenylharnsäure. 1,3-Diphenylbarbitursäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$, entsteht aus 34 g Malonylchlorid und 55 g s. Diphenylharnstoff bei 4-stdg. Kochen mit 150 ccm trockenem Chlf. oder aus 10 g Malonsäure u. 20 g s. Diphenylharnstoff bei 6-stdg. Kochen mit 100 ccm trockenem Chlf. in Ggw. von 30 g Phosphoroxchlorid, farblose, prismatische Nadeln aus A., F. 238°, ll. in organischen Mitteln außer Ä., PAe. Acetylderivat, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3 \cdot \text{COCH}_3$, F. 150°. — 5-Isonitroso-1,3-diphenylbarbitursäure (Diphenylviolursäure), $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$, aus 1,3-Diphenylbarbitursäure, in trockenem Chlf. gel., u. 1 Mol. Äthylnitrit in 44%ig. alkoh. Lsg. bei zweitägigem Stehen in einem geschlossenen Gefäß, farblose Nadeln aus A., welche bei 200° rot werden, F. 227° (Zers.), ll. in organischen Mitteln außer Ä. $\text{K} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_3 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, aus äquivalenten Mengen KOH und S. in A., purpurfarbene Prismen aus konz., wss. Lsg. FeSO_4 färbt die wss. Lsg. des K-Salzes tief blau. Suspensiert man das K-Salz in 30%ig. KOH, so wird es zers.; beim Ansäuern der Lsg. scheidet sich Isonitromalonanilid (Journ. Chem. Soc. London 83. 24; C. 1903. I. 441) ab. Piperidinsalz, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4 = \text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$, rosarote Nadeln aus A. und W., F. 218° (Zers.). Anilinsalz, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4 = \text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, purpurfarbene Schuppen oder Nadeln, unl. in A., wird durch W. dissoziiert. Acetylderivat, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_3 = \text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_3 \cdot \text{COCH}_3$, durch Einw. von Acetylchlorid auf die Violursäure in Eg., farblose Prismen, F. 245° (Zers.), unl. in A., Methylalkohol, Bzl., l. in anderen organischen Fll. — 5-Amino-1,3-diphenylbarbitursäure (1,3-Diphenyluramil) entsteht durch Reduktion von 4 g der Violursäure mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (D. 1,94) bei -15°; man entfärbt die Mischung mit Phosphoniumjodid und etwas W., läßt über Natronkalk eindunsten und löst das erhaltene Jodid, krystallinische Knötchen, in W., wobei es schnell dissoziiert wird; es bildet farblose Nadeln aus A., F. 97°, welche an der Luft sehr schnell rot werden. — 1,3-Diphenylpseudoharnsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$, aus 1 Mol. des Uramils u. 1½ Mol. Kaliumcyanat beim Erwärmen in wss. Lsg. u. Ansäuern der entfärbten, abgekühlten Lsg. mit HCl, farblose Nadeln, F. 217° (Zers.), unl. in A., Essigester, W., l. in Eg. — 1,3-Diphenylharnsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_4$, aus 4 g der Pseudoharnsäure beim 6-stdg. Erwärmen mit 60 g 25%ig. HCl, Nadeln aus A. und W., welche erst über 306° schm., l. in Na_2CO_3 .

II. Kondensation von 1,3-Diphenylbarbitursäure mit Aldehyden und Dichlorketonen. Die bei diesen Kondensationen entstehenden Verb.



enthalten einen Komplex von drei Chromophoren, doch hängt es von der Natur von R und R' ab, ob sie farblos oder gefärbt sind. (Vgl. das analoge Verhalten der Fulgide, STOBBE, LIEBIGS Ann. 349. 333; C. 1906. II. 1762.) 1,3-Diphenyl-5-benzalbarbitursäure, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_3$, aus 1 Mol. der Barbitursäure und 1½ Mol. Benzaldehyd beim Kochen in A., gelbe Nadeln, F. 214°, unl. in Methylalkohol, Ä., PAe., CCl_4 , wl. in A., ll. in anderen organischen Fll.; beim Eindampfen der Lsgg. in Essigester, Aceton oder A. hinterbleibt ein Gemisch gelber und farbloser Nadeln, welche ebenfalls bei 214° schm. — 1,3-Diphenyl-5-benzylbarbitursäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_3$, aus der Benzalverb. bei der Reduktion mit Zinkstaub u. sd. Eg., glänzende Prismen aus CCl_4 oder aus Bzl. + PAe., F. 140—145°, all. in

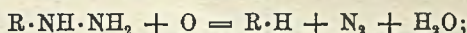
organischen Mitteln außer PAe. und CCl_4 . — *1,3-Diphenyl-5-cinnamalbarbitursäure*, $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$, orangegelbe Nadeln aus Chlf. + A., F. 268° (Zers.), ll. in Eg., Toluol, k. Chlf., unl. in anderen Mitteln; wird durch Zn u. Eg. zu einer farblosen S. reduziert. — *1,3-Diphenyl-5-diphenylmethylenbarbitursäure*, $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$, aus der Barbitursäure beim Kochen mit 1,7 Mol. Benzophenondichlorid in Ggw. von etwas trockenem Chlf., tiefgelbe Prismen aus w. Chlf. durch k. A. abgeschieden, F. 264°, l. in den gewöhnlichen Mitteln außer Ä. und PAe.; wird bei längerem Kochen mit A. oder Eg. rückwärts gespalten. — *1,3-Diphenyl-5-diphenylmethylbarbitursäure*, aus letzterer Verb. durch Reduktion mit Zinkstaub u. sd. Eg. dargestellt, bildet farblose Prismen aus h. Chlf., durch A. abgeschieden, F. 205—206°, l. in organischen Fll. außer CCl_4 , Ä., PAe.

III. Kondensation von 1,3-Diphenylbarbitursäure oder ihrer 5-Alkylderivate mit aromatischen Diazoniumchloriden. Zur Durchführung dieser Kondensationen fügt man die verd. Lsg. eines Diazoniumchlorids langsam zur alk. Lsg. der Barbitursäure. Bei Anwendung der 1,3-Diphenylbarbitursäure selbst entstehen Hydrazone des 1,3-Diphenylalloxans, welche dieselben Eigenschaften haben wie die Prodd. der Einw. von a. disubstituierten Hydrazinen auf 5,5-Dibrom-1,3-diphenylbarbitursäure, während 5-alkylierte Verb. mit Diazoniumsalzen Azokörper geben, welche beim Kochen mit A. und HCl gespalten werden. Einige Hydrazone des 1,3-Diphenylalloxans zeigen dynamische Isomerie, denn sie existieren in zwei durch Farbe und Krystallform unterschiedenen Modifikationen. *1,3-Diphenylalloxanphenylhydrazon*, $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_4$, gelbe Nadeln aus A. + Chlf., F. 265° (Zers.), l. in organischen Mitteln außer A., Methylalkohol, Ä., CCl_4 , PAe., wird durch Zinkstaub und Eg. ohne B. von Anilin reduziert. — *1,3-Diphenylalloxan-p-nitrophenylhydrazon*, $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_5$, gelbe Prismen mit rotem Schimmer aus Eg., F. 274° (Zers.), l. in organischen Mitteln außer A., Ä., PAe., CCl_4 . — *5-Benzalazo-1,3-diphenyl-5-benzylbarbitursäure*, $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_4$, hellgelbe Prismen aus Chlf. + A., F. 170 bis 171° (Zers.), wl. in A., Methylalkohol, unl. in Ä., PAe., CCl_4 , l. in anderen Mitteln; wird durch Kochen mit A., mit $\frac{1}{6}$ Volumen konz. HCl vermischt, in 1,3-Diphenyl-5-barbitursäure, Phenol u. Stickstoff gespalten; bei der Reduktion mit Zn u. Eg. entstehen neben der entsprechenden Barbitursäure Anilin u. Ammoniak. — *5-p-Nitrobenzolato-1,3-diphenyl-5-benzylbarbitursäure*, $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_5$, hellgelbe Prismen oder Büschel gelblicher Nadeln aus A. + Chlf., F. 181—182° (Zers.), l. in organischen Fll. außer Ä. u. PAe.; wird langsamer durch A. u. konz. HCl hydrolysiert als die vorhergehende Verb., verhält sich aber bei der Reduktion wie diese. — *5-Benzolato-1,3-diphenyl-5-diphenylmethylbarbitursäure*, hellgelbe Prismen aus Methylalkohol, F. 160° (Zers.), wird beim Umkrystallisieren zu 1,3-Diphenyl-5-diphenylmethylbarbitursäure zers. — *5-p-Nitrobenzolato-1,3-diphenyl-5-diphenylmethylbarbitursäure*, $\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{N}_5$, kanariengelbe Prismen aus k. Chlf. durch Zusatz von Methylalkohol, F. 175° (Zers.), in der Kälte ll. in organischen Fll. außer PAe., scheidet sich beim Erwärmen aus Methylalkohol ab; Zn u. Eg. reduzieren zur entsprechenden Barbitursäure.

IV. Kondensation von Phenylhydrazin und seinen β -Substitutionsprodukten mit 5,5-Dibrom-1,3-diphenylbarbitursäure. *5,5-Dibrom-1,3-diphenylbarbitursäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_2$, entsteht beim Erwärmen von 1 Mol. der Barbitursäure mit 2 Mol. Brom in Eg., lange, farblose Prismen mit 1 Mol. Benzol aus Bzl., das erst bei 152° austritt; die benzolfreie Substanz schm. bei 160°, ll. in organischen Mitteln außer PAe. *1,3-Diphenylalloxanphenylhydrazon*, aus der Dibromverb. beim Erwärmen mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Phenylhydrazin in Eg. (s. oben). — *1,3-Diphenylalloxanphenylmethylhydrazon*, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_4$, aus 1 Mol. a. Phenylmethylhydrazin u. der w., alkoh. Lsg. der Dibromverb., orangerote Prismen der stabilen Form aus A. + Chlf., F. 175° (Zers.), deren Mutterlauge beim Eindampfen gelbe Nadeln der labilen Form

vom selben F. liefert. — 1,3-Diphenylalloxandiphenylhydrizon, $C_{28}H_{20}O_3N_4$, hellgelbe Nadeln der stabilen Form aus roten Lsgg., F. 254–255° (Zers.), ll. in Eg., Chlf., Bzl.; die rote Farbe der Lsgg. deutet auf die Existenz einer labilen Form; einmal wurden neben den gelben Nadeln rote Prismen beobachtet, die bei 200° gelb wurden und bei 252° (Zers.) schm. — 1,3-Diphenylalloxanphenylbenzylhydrizon, $C_{29}H_{22}O_3N_4$, aus 1 Mol. Phenylbenzylhydrazinchlorhydrat und 1 Mol. der Dibromverb. in w. Methylalkohol, unl. in Ä., PAe., CCl_4 , ll. in anderen organischen Fl. mit tieferer Farbe; aus diesen Lsgg., abgesehen von Bzl. u. Toluol, scheiden sich rote Prismen der labilen Form, F. 130° (Zers.) ab; die Lsg. in Bzl. wird beim Abkühlen gelb und liefert hellgelbe Nadeln der stabilen Form, welche bei 120° rot werden und bei 130° (Zers.) schm.; aus Toluol erhält man ein Gemisch beider Formen. (Proceedings Chem. Soc. 23. 180. 29/6. 203.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1330–50. Juli. South Kensington. London. Royal College of Science.) FRANZ.

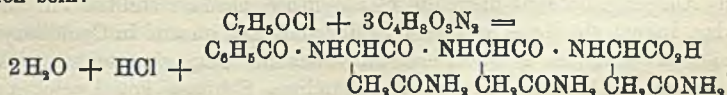
Frederick Daniel Chattaway, *Die Oxydation von Hydrazinen durch elementaren Sauerstoff*. Hydrazine der Formel: $R \cdot NH \cdot NH_2$, wo R eine cyclische Gruppe ist, werden durch freien O leicht oxydiert; diese Rk. wird durch Alkalien wesentlich beschleunigt. Bei dem Phenylhydrizin, im dreifachen Gewicht 4-n. alkoh. KOH gel., verläuft die Rk. so schnell, daß die Fl. von der N-Entw. aufschäumt, sobald der Luftsauerstoff Zutritt findet. Der Prozeß scheint allgemein zu sein u. verläuft fast quantitativ nach der Gleichung:



nur in ganz geringer Menge werden Diphenylderivate und rotgefärbte Prodd. gefunden. p-Bromphenylhydrizin wird mit geringerer Geschwindigkeit zu Brombenzol oxydiert, noch langsamer verläuft die Oxydation von o- u. p-Tolylhydrizin. α - u. β -Naphthylhydrizin werden ebenfalls in Naphthalin übergeführt. (Proceedings Chem. Soc. 23. 183. 29/6; Journ. Chem. Soc. London 91. 1323–1330. Juli.)

FRANZ.

Takaoki Sasaki, *Ein Benzoylpolypeptid des Asparagins*. Bei der Einw. von Benzoesäureanhydrid auf Aminosäuren hat Vf. beobachtet, daß Alanin mit Benzoesäureanhydrid bei 130° eine Substanz liefert, die mit Alkali u. Kupfersalzlsg. eine rote Färbung vom Typus der Biuretrk. gibt, weshalb die Vermutung berechtigt ist, daß ein Zusammentritt von mehreren Alaninmolekülen unter B. eines Polypeptids erfolgt ist. Ein ähnliches Polypeptid, $C_{19}H_{24}O_8N_8$, entsteht aus Asparagin, wenn man 10 g feines Pulver mit 10 g Kieselgur und 50 g Benzoesäureanhydrid 5 Stdn. lang auf 110° erhitzt, und dürfte, da es sich weder mit Benzoylchlorid, noch mit Benzolsulfochlorid u. Naphthalinsulfochlorid kondensiert, nach folgender Gleichung entstanden sein:



Das blaßgelbe, nicht hygroskopische Pulver bläht sich bei 185° auf und zers. sich bei 210° unter Braunfärbung; wl. in k. W., zll. in verd. A., ll. in wasserhaltigem Aceton, unl. in PAe., Chlf. und Bzl., l. in Essigsäure, verd. Mineralsäuren, Laugen und NH_3 . Die Lsg. in W. reagiert neutral; die Substanz ist fällbar durch Mercurinitrat, Ammoniak Eisenalaun, basisches Bleiacetat u. Gerbsäure, nach dem Ansäuern durch Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure; die alkal. Lsg. gibt mit Cu-Lsgg. purpur- bis violettrote Färbung. Charakteristisch ist die Neigung, sich in mkr. Kugeln oder Tropfen und daraus zusammengesetzten Häuten auszuscheiden, auffallend auch die Aussalzbarekeit aus wss. Lsgg. durch Ammonium- u. Zinksulfat;

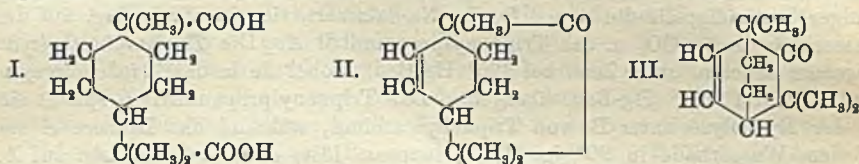
beides weist auf *Albumosen*charakter hin. Daß es in wasserhaltigem A. viel leichter l. ist als in W. oder absolutem A. allein, erinnert an Protalbumose aus Fibrin. — Die Entstehung dieses Polypeptids zeigt, daß Asparagin große Neigung hat, Peptidketten zu bilden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 120—22. Juni. Straßburg, Physiol.-chem. Inst., u. Tokio.) BLOCH.

John Joseph Sudborough u. Gwilym Williams, *Die Anlagerung von Brom an die α - und β -Chlor- und Bromzimsäuren und ihre Methylester*. Die Additionsprodd. von Brom und α - und β -Brom- und Chlorzimsäuren und ihrer Methylester wurden untersucht, um festzustellen, ob in jedem Falle die α - oder β - und die stereoisomere Alloverb. dasselbe Dibromid liefern. Die Addition von Br zu den α -Verbb. erfolgt im Dunkeln nur schwierig; im Tageslicht geben beide α -Bromsäuren dieselbe $\alpha\alpha\beta$ -Tribrom- β -phenylpropionsäure, F. 151—152°; der entsprechende Methylester schm. bei 47—48°. — Die beiden β -Bromsäuren verbinden sich im Dunkeln und im Licht mit Br zur selben $\alpha\beta\beta$ -Tribrom- β -phenylpropionsäure, F. 146—147°; Methylester, F. 42—43° (Zers.). — Die α -Chlorsäuren verbinden sich nur im Tageslicht mit Br, wobei ein Gemisch zweier Dibromide entsteht, das noch nicht zerlegt werden konnte; die beiden β -Chlorsäuren vereinigen sich leichter mit Br unter B. derselben β -Chlor- $\alpha\beta$ -dibrom- β -phenylpropionsäure, F. 143—144° (Zers.). (Proceedings Chem. Soc. 23. 146. 30/5. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

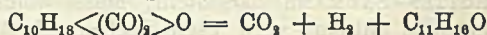
John Joseph Sudborough u. John Thomas, *Die Addition von Brom an ungesättigte Verbindungen. I. Teil*. (Vgl. Proceedings Chem. Soc. 22. 318; C. 1907. I. 411.) Die Additionsgeschwindigkeit von Brom an verschiedene Olefinsäuren wurde bei 15° in CCl_4 bestimmt. Sonnenlicht bewirkt eine Beschleunigung der Rk. Aus dem Verhalten der untersuchten SS.: Zimsäure, Crotonsäure, Phenylisocrotonsäure, Undecylensäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Erucasäure, Brassidinsäure, β -Äthylacrylsäure, Äthylidenpropionsäure und Allylessigsäure geht hervor, daß die Addition des Br in der $\alpha\beta$ -Stellung im Dunkeln nur langsam erfolgt, während andere Säuren das Br unter denselben Bedingungen mit großer Geschwindigkeit aufnehmen, so daß die Rk. in wenigen Minuten beendet ist. Auf diesen Unterschied läßt sich ein Verf. zur Erkennung $\alpha\beta$ -ungesättigter SS. gründen. (Proceedings Chem. Soc. 23. 147. 30/5. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

A. Wahl u. A. Meyer, *Über den Hexahydrobenzoylessigsäureäthylester*. Durch die Mitteilungen von ZELINSKY und SCHWEDOFF (S. 698) veranlaßt, berichten Vff. über die bisherigen Resultate ihrer in der gleichen Richtung unternommenen Verss. — Die als Ausgangsmaterial dienende Hexahydrobenzoesäure stellten Vff. aus Cyclohexanol dar, indem sie dieses in Cyclohexylbromid und darauf in Cyclohexylmagnesiumbromid verwandelten und letzteres mit trockener CO_2 behandelten. Das Cyclohexylbromid, Kp_{23} , 65°, wurde durch mehrstündiges Erhitzen von Cyclohexanol mit einem geringen Überschuß von rauchender HBr auf dem Wasserbade in einer Ausbeute von 75% erhalten. — Die Kondensation der Hexahydrobenzoesäure- und Essigsäureester in Ggw. von Na liefert nur mäßige Ausbeuten an Hexahydrobenzoylessigsäureäthylester, Kp_{25} , 140—143°, bezw. Hexahydrobenzoylessigsäuremethylester, Kp_{23} , 140—141°. Diese Ester besitzen einen sehr anhaftenden, in verd. Zustände an Leder erinnernden Geruch, reagieren mit Hydrazinhydrat unter B. von β -Cyclohexylpyrazolon-5, $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{C}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, weiße Blättchen, F. 244—245° (Hg-Bad) und bilden beim Schütteln mit wss. Kupferacetatlsg. krystallinische Kupfersalze. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 192—94. [16/7.*]) DÜSTERBEHN.

Ph. Barbier u. V. Grignard, *Über die Menthandicarbonsäure-1,8 und über ein neues dicyclisches Keton*. Mg reagiert leicht mit der äth. Lsg. des Dipentendichlorhydrats, wenn man die Rk. durch etwas C_9H_5Br einleitet, unter B. von einer Di- und 2 Monomagnesiumverbb., sowie einer größeren Menge eines bei $171-175^\circ$ sd. KW-stoffs, in dem anscheinend Dipenten vorliegt. Bei der Einw. von CO_2 auf das Gemisch der 3 Organomagnesiumverbb. entstehen eine zweibasische und 2 einbasische, ungesättigte SS., von denen die erstere der äth. Lsg. durch $NaHCO_3$ entzogen werden kann, während die einbasischen SS. nur von verd. Natronlauge aufgenommen werden. Die zweibasische S. ist die *Menthandicarbonsäure-1,8* (I.), welche in ihren beiden stereoisomeren Formen isoliert werden konnte. Die *cis-Modifikation* bildet ein mikrokrystallinisches, in k. W. wl., Pulver vom F. 192° (Hg-Bad), die *cis-trans-Modifikation*, welche in geringerer Menge entsteht, ein in W. leichter l. Krystallpulver vom F. $174-175^\circ$. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht die *cis-Modifikation* unter H_2O -Verlust in ihr *Anhydrid*, $C_{10}H_{18} <(CO)_2 > O$, über, weiße Körner aus Chlf. + PAc., scheinen auf dem Hg-Bad ein Gas zu entwickeln, schm. in geschlossener Röhre zwischen 145 und 148° .



Unterwirft man das Anhydrid der Dest. unter gewöhnlichem Druck und rektifiziert die zwischen 250 u. 350° übergehende Fraktion im Vakuum, so erhält man ein Keton $C_{11}H_{18}O$, schwach grünlichgelb gefärbte, ziemlich bewegliche, stark campherartig riechende Fl., $K_{p_{18}}$. $93-95^\circ$, D_4^{20} . $0,9886$, $D^{12,2}$. $0,9783$, $n_D = 1,49018$, in dem ein gemäß der Gleichung:



entstandenes dicyclisches Keton von der Formel II. oder III. vorliegt. Vff. bezeichnen dieses Keton mit *Trimethyl-1,3,3-dicyclo-1,7,8,4-hexanon-5,2*. *Oxim*, Krystalle aus Ä. + Lg., F. $150-151^\circ$, $K_{p_{18}}$. $133-140^\circ$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 255-57. [22/7.*])

DÜSTERBEHN.

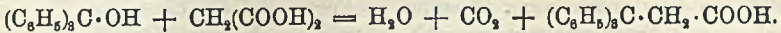
G. F. C. Searle, *Eine Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Kautschuk*. Die Methode ist von jedem Studenten als Übungsbeispiel auszuführen. Durch einen Kautschukschlauch bekannter Länge und Dicke, der in ein Wassercalorimeter eintaucht, wird kontinuierlich Wasserdampf geleitet. Aus dem Thermometergang des Wassercalorimeters kann die Wärme berechnet werden, die aus dem Inneren des Schlauches durch die Wand nach außen geleitet wird. Es ergab sich die Wärmeleitfähigkeit zu $0,000426$, d. h. etwa $\frac{1}{3}$ von der des W. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 190-93. 13/6. [28/1.*])

SACKUR.

W. Marckwald und L. Karczag, *Über das sogenannte Ditolanhexachlorid*. (Vgl. LOEB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3063; C. 1903. II. 946.) Bei der Nachprüfung der Verss. von BLANK (LIEBIG'S Ann. 248. 1) ergab sich, daß das sogenannte *Ditolanhexachlorid* (F. 156°) ein isomorphes Gemenge von *Tolantetrachlorid* (F. $161,5^\circ$) mit *plansymm. Tolandichlorid* (F. 150°) ist. Die FF. von Gemischen der beiden letzteren folgen der Mischungsregel. Beimischung von Tetrachlorid zu dem vermeintlichen Ditolanhexachlorid bewirkt eine kleine Erhöhung, Beimischung von Dichlorid eine geringe Erniedrigung des F. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2994-96. 6/7. [17/6.] Berlin. Physikal.-chem. Inst. d. Univ.)

BLOCH.

R. Fosse, *Über das Triphenylcarbinol. Einwirkung der Malon- und Cyane-
essigsäure.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 643; C. 1907. I. 1696.) Malon-
säure verwandelt das Triphenylcarbinol sogleich in die *Triphenyl-β₃-propionsäure*
von HENDERSON:

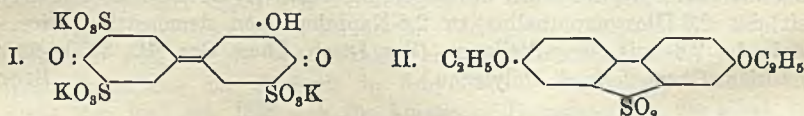


Während des Erhitzens färbt sich die Masse vorübergehend tief orangerot. —
Durch Cyaneessigsäure wird das Triphenylcarbinol unter Einhaltung bestimmter
Versuchsbedingungen in ein Gemisch von zwei Triphenylmethylcyaneessigsäuren,
 $C_{21}H_{17}O_4N = (C_6H_5)_3C \cdot CH(CN) \cdot COOH$, verwandelt, wobei sich die Masse ebenfalls
vorübergehend orangerot färbt. Den beiden Triphenylmethylcyaneessigsäuren ent-
sprechen 2 Triphenylpropannitrile-1,1,1,3, $C_{21}H_{17}N = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot CN$. Die *Tri-
phenylmethylcyaneessigsäure A* kristallisiert mit 1 Mol. Ä., welches sie im Vakuum
bei 60—70° nach längerer Zeit verliert; in trockenem Zustande schm. sie unter
Zers. bei 155° (Hg-Bad), wobei sie in das *Triphenylpropannitril A* vom F. 140°
(Hg-Bad) übergeht. Die Säure A ist in den üblichen Lösungsmitteln leichter l. und
weniger beständig, als die Säure B; ihr Na-Salz zers. sich in alkoh. Lsg. auf dem
Wasserbade in Na_2CO_3 u. das Triphenylpropannitril A. Die *Triphenylmethylcyane-
essigsäure B* schm. unter Zers. bei 175° (Hg-Bad), wobei sie in das *Triphenylpropan-
nitril B* vom F. 211° (Hg-Bad) übergeht. Das Triphenylpropannitril B spaltet sich
bei der Hydrolyse unter B. von Triphenylcarbinol, während das Isomere A sich
auf dem Wasserbade in 90%ig. H_2SO_4 langsam löst, ohne daß die Lsg. auf Zu-
satz von W. und NaOH einen Nd. abscheidet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145.
196—98. [16/7.*])

DÜSTERBEHN.

James Moir, *Neue Derivate des Diphenols (4,4'-Dioxydiphenyl).* (Kurze Ref.
nach Proceedings Chem. Soc. s. C. 1906. II. 247 und 1907. I. 344.) *Diphenol-
dibenzoat*, nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt, bildet weiße Nadeln aus Eg.
F. 274°, fast unl. in allen Mitteln; wird beim Kochen mit Alkali nur langsam
hydrolysiert. — *4,4'-Diphenol-3,3'-disulfosäure*, aus Diphenol und konz. H_2SO_4 beim
Erwärmen auf dem Wasserbade, bildet nach dem Verdünnen u. Zusatz von NaOH
das *Na-Salz* $Na_2C_{12}H_8O_8S_2 + 2H_2O$, kleine Nadeln, zll. in W. $Ba(OH)_2$ fällt ein
basisches, unl. Salz, das beim Kochen mit verd. Essigsäure in das Salz $BaC_{12}H_8O_8S_2$
 $+ 2H_2O$, perlmutterglänzende Nadeln, zwl. in W., übergeht. Das K-Salz bildet
kleine, kaum l. Nadeln. — *4,4'-Diphenol-3,5,3'-trisulfosäure* entsteht beim Erhitzen
von Diphenol mit der zehnfachen Menge H_2SO_4 auf 100—120°; ihr *K-Salz*,
 $K_3 \cdot C_{12}H_8O_{11}S_3$, bildet rechtwinklige Tafeln aus W. — *4,4'-Diphenol-3,5,3',5'-tetra-
sulfosäure* wird beim Erhitzen von Diphenol mit H_2SO_4 auf 160—170° erhalten. Die
Lsg. wird mit NaCl-Lsg. behandelt u. mit Na_2CO_3 neutralisiert, wobei das *Na-Salz*
 $Na_4C_{12}H_8O_{14}S_4$ in mkr. Nadeln abgeschieden wird; beim Liegen an der Luft und
durch Einw. salpetriger Dämpfe färbt es sich blau. *Ba-Salz*, $Ba_2 \cdot C_{12}H_8O_{14}S_4$, beim
Neutralisieren des Sulfonierungsgemisches mit $BaCO_3$ erhalten, weiße Nadeln, all.
in W. Das K-Salz und die freie S. sind sl. Fügt man zur Lsg. des Ba-Salzes
Ferrisulfat und engt das violette Filtrat ein, so bilden sich indigoblaue Krystalle,
welche beim Trocknen olivengrün werden u. sich mit grüner Farbe auflösen. Be-
handelt man diese Lsg. mit K_2CO_3 , so erhält man ein orange Filtrat, aus dem
beim Eindampfen dunkelrote Krystalle eines basischen K-Salzes gewonnen werden,
die mit Essigsäure hellrosa Krystalle eines K-Salzes mit 20,37% K liefern. Letz-
teres hat wahrscheinlich die Konstitution I. oder die tautomere orthochinoide, da
es bei der Reduktion mit Zinkstaub und S. zu einer Verb. reduziert wird, welche
die für o-Diphenole charakteristische Grünfärbung mit $FeCl_3$ gibt. — Behandelt
man 10 g des Kaliumtrisulfonates in w. W. mit 1 ccm Brom, so erhält man nach

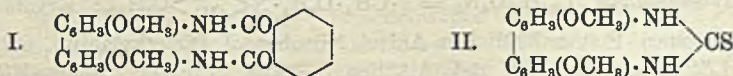
dem Erwärmen und Filtrieren Rosetten von Nadeln, welche das *K-Salz der 5,5'-Dibrom-4,4'-diphenol-3,3'-disulfosäure*, $K_2 \cdot C_{12}H_8O_8Br_2S_2$, sind; $FeCl_3$ färbt seine Lsg. schwarz unter B. eines l. Nd. — Die von GRIESS beschriebenen Ba-Salze von Diphenolsulfosäuren komplizierter Zus. sind ihrer B. u. Zus. nach basische Salze von Diphenolmono- und -disulfosäure. — Die Rk. zwischen *Diphenetol* in CS_2 u. Chlorsulfosäure führt zu Diphenetolsulfon (II.), weiße Nadeln aus Eg., F. 208°, unl. in



W., und zu Mono- und Disulfosäure, welche durch fraktionierte Krystallisation der K-Salze getrennt werden. — *Kaliumdiphenetolmonosulfonat*, $K \cdot C_{16}H_{17}O_6S$, kleine Nadeln, swl.; *Kaliumdiphenetoldisulfonat*, $K_2 \cdot C_{16}H_{16}O_6S_2$, glänzende Platten, zll.

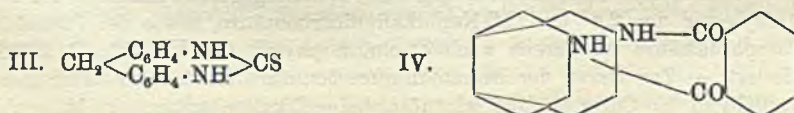
5,5'-Dibromdinitrodiphenol (?), $C_{12}H_8O_2Br_2(NO_2)_2$, entsteht aus feinverteiltem Dinitrodiphenol (SCHÜTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 3531) und überschüssigem Br in Eg.; ein als Zwischenprod. auftretendes Perbromid wird mit Na_2SO_3 gekocht und das Dibromid durch S. gefällt; gelber Nd., F. 237°. — *3'-Brom-3-nitrodiphenol*, $C_{12}H_8O_4NBr$, erhält man durch Auflösen von Diphenol in h. H_2SO_4 , Verdünnen der Lsg. und Behandeln mit Br; man kocht dann die Lsg. u. fügt HNO_3 bis zur vollständigen Abscheidung hinzu; goldne Prismen, F. 219°. — *5,5'-Dibrom-o-tolidin*, aus Tolidin in saurer Lsg. und Br, weiße Nadeln aus A., F. 195°; in der Kälte entsteht ein blaues Chinhydron als Zwischenprod. — *5,5'-Dibrom-o-dikresol*, $C_{14}H_{12}O_3Br_2$, weiße Nadeln, F. 185°; gelegentlich wurde ein Bromprod., F. 163°, beobachtet. *Dibromdikresolperbromid*, $C_{14}H_{10}O_3Br_4$, rosa Nd., F. ca. 96° unter HBr-Entw. — *Dibromdisalicylsäure*, aus Dianthranilsäure durch Diazotieren u. Bromieren, braune Nadeln, F. über 300°, fast unl. in organischen Mitteln. (Journ. Chem. Soc. London 91. 1305—11. Juli. Transvaal. Chem. Lab. Mines Departm.) FRANZ.

Felix Kaufler, *Zur räumlichen Auffassung der mehrkernigen Verbindungen. II.* (Vgl. LIEBIGS Ann. 351. 151; C. 1907. I. 1126.) Die Annahme, daß in mehrkernigen Verbb. die Kerne im Raum gegeneinander geneigt sind, wird durch weiteres Tatsachenmaterial (vgl. die folgenden Reff.) gestützt. — Dem monomolekularen Phthalylbenzidin analog verhält sich das cyclische *Phthalylidianisidin* (I.). Während bei Thiocarbonylbenzidin wegen seiner Unlöslichkeit die Molekulargewichtsbest. unmöglich ist, läßt sich bei dem cyclischen *Dimethoxy-p,p-diphenylthioharnstoff* (II.)



aus Dianisidin die monomolekulare Formel durch Siedepunkterhöhung in Nitrobenzol erweisen. — Das p,p-Diaminoderivat des *Diphenylmethans* gibt zwar mit Phthalsäureanhydrid ein Derivat mit 2 Phthalsäureresten, dagegen mit CS_2 den cyclischen *Diphenylmethanthioharnstoff* (III.). Dasselbe ist bei den entsprechenden Derivaten des *Diphenyläthans* der Fall.

Ein Beweis für die *Raumformel des Naphthalins* ist die Existenz eines cyclischen



Phthalynaphthylendiamins (IV.) aus 2,7-Naphthylendiamin. Es besteht ferner eine

weitgehende Analogie zwischen der 2,6-Stellung des Naphthalins u. der p-Stellung im Bzl., sowie zwischen der 2,7-Stellung u. der m-Stellung. Den Verhältnissen bei Iso- u. Terephthalsäure entspricht es, daß 2,6- u. 2,7-Ester gleich schnell verseift werden, dagegen das 2,7-Nitril rascher als das 2,6-Derivat. Die 2,6 Derivate schm. höher und sind weniger l. Das Verhalten des 2,6- und 2,7-Dioxynaphthalins gegen Diazoniumverb. entspricht dem des Resorcins, bezw. Hydrochinons. Die Oxydierbarkeit des 2,6-Dioxynaphthalins zu 2,6-Naphthochinon demonstriert direkt die Analogie der 2,6- mit der p-Stellung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3250—52. 20/7. [4/7.] Zürich. Chem. Lab. d. Polytechn.) BLOCH.

F. Kaufler und H. Borel, *Über Ringschlüsse bei Derivaten des Diphenyls, Diphenylmethans und Diphenyläthans.* (Vgl. das vorst. Ref.) 1. Diphenylderivate. Da in der Diphenylreihe die Methoxyderivate durchweg löslicher sind als ihre Stammsubstanzen, stellten die Vff. cyclische Derivate aus Dianisidin dar. — Durch 14—16-stdg. Kochen von 5 g Dianisidin und 3 g Phthalsäureanhydrid mit 600 ccm W. entsteht *Phthalyldianisidin*, $C_{22}H_{18}O_4N_2 = I$. (Formeln im vorst. Ref.); Mol.-Gew. in sd. Nitrobenzol ber. 374, gef. 398; F. 216—217° (aus sd. Amylalkohol); l. in Dimethylanilin und Chlf. unl. in SS. und Alkalien. — Erhitzt man dagegen 2 g Dianisidin und 2,5 g Phthalsäureanhydrid 2—3 Stdn. auf 200—250°, so erhält man *Diphthalyldianisidin*, $C_{30}H_{20}O_6N_2 = [\cdot C_6H_5(OCH_3) \cdot N < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > C_6H_4]_2$; gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol), F. über 330°. — Der cyclische *Dianisidinthioharnstoff*, $C_{18}H_{14}O_2N_2S = II$, hat in sd. Nitrobenzol Mol.-Gew. ber. 284, gef. 317 und 316.

2. Diphenylmethanderivate. Diaminodiphenylmethan gibt mit Phthalsäureanhydrid in sd. W. oder mit Phthalsäureester im Rohr *Diphthalyldiaminodiphenylmethan*, $C_{22}H_{18}O_4N_2$; gelbliche Blättchen (aus Nitrobenzol), F. 324°; unl. in A., Ä., SS. und Alkalien. — Zur Darst. von cyclischem *Diphenylmethanthioharnstoff*, $C_{14}H_{12}N_2S = III$, erhitzt man Diaminodiphenylmethan und CS_2 in A. 18—20 Stdn. unter Rückfluß; gelbgraue Körner (aus sd. Dimethylanilin), F. ca. 205° unter Schwärzung; l. in Pyridin und Anilin, unl. in den übrigen Lösungsmitteln und in Alkalien. Mol.-Gew. in Dimethylanilin ber. 240, gef. 281 und 280.

3. Diphenyläthanderivate. Zur Darst. von *p,p*-Diaminodiphenyläthan führt man *p*-Nitrobenzylchlorid mit alkal. Zinnoxidul in *p,p*-Dinitrodiphenyläthan über und reduziert dieses mit Sn und HCl. — Durch Kochen mit Phthalsäureanhydrid und W. oder Schmelzen mit Phthalsäureanhydrid bei 250° erhält man *Diphthalyldiaminodiphenyläthan*, $C_{30}H_{20}O_6N_2 = [\cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > C_6H_4]_2$; Krystalle (aus Benzoesäureester), F. über 330°; l. in Anisol, Nitrobenzol, Dimethylanilin, unl. in den übrigen Lösungsmitteln, SS. und Alkalien. — Der cyclische *Diphenyläthanthioharnstoff*, $C_{18}H_{14}N_2S$, entsteht durch 3-tägiges Kochen des Diamins mit CS_2 in A.; F. 272—273° (aus Chinolin-A.); ll. in Chinolin, wl. in Nitrobenzol und Pyridin. Mol.-Gew. in Chinolin ber. 254, gef. 251. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3253—56. 20/7. [4/7.] Zürich. Chem. Lab. des Polytechn.) BLOCH.

F. Kaufler und O. Thien, *Über die 2,6- und 2,7-Naphthalindicarbonsäure.* (Vgl. die vorst. Ref.) Über die Messung der Verseifungsgeschwindigkeit der Nitrile und Methyl ester der 2,6- und 2,7-Naphthalindicarbonsäure, sowie der Phthal-, Iso- und Terephthalsäure ist bereits nach Ztschr. f. physik. Ch. 55. 502; C. 1906. II. 126 referiert. — Zur Darst. der *Naphthalindicarbonsäuredimethylester* führt man die SS. mit PCl_5 in die Chloride über (sirupöse, beim Erkalten erstarrende Massen) und kocht diese mit CH_3OH . — *2,6-Ester*, $C_{14}H_{12}O_4$, Krystalle (aus CH_3OH), F. 191°; ll. in h. Ä., CH_3OH , Toluol, Chlf., l. in h. Lg., wl. in h. PAe. und k. CH_3OH ,

Toluol, Chlf., Lg., swl. in k. Ä., unl. in k. PAe. — 2,7-Ester, Krystalle (aus CH_3OH), F. 135—136°; sl. in h. CH_3OH , Toluol, Chlf., ll. in h. Ä. und Lg., l. in k. CH_3OH , Toluol, Chlf., wl. in h. PAe. und k. Ä. und Lg., swl. in k. PAe.

Die Halbnitrile der Naphthalindicarbonsäuren entstehen aus den Dinitrilen durch 7-stdg. Kochen mit 1 Äquivalent KOH in Amylalkohol. 2,6- und 2,7-Naphthalinnitrilcarbonsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, F. über 300°. Durch Sublimation zu reinigen. Die 2,6-Verb. ist viel schwerer l. als die 2,7-Verb. — Die Diamide der Naphthalindicarbonsäuren sind unl. in Amylalkohol und müßten sich deshalb, wenn sie bei der alkal. Verseifung der Dinitrile in Amylalkohol entstünden, ausscheiden; da dies nicht der Fall ist, läßt sich für kinetische Betrachtungen die alkal. Nitrilverseifung unter den von den Vff. gewählten Bedingungen als einstufige Rk. ansehen. — 2,6- und 2,7-Diamid, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, feinkrystallinische, fast weiße Pulver (aus Nitrobenzol), F. über 320°. Die 2,6-Verb. ist viel schwerer l. — 2,6-Dianilid, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$, weiße Blättchen (aus Anilin), F. über 320°; wl. in h. Anilin. — 2,7-Dianilid, weiße Schuppehen (aus Anilin), F. 297—298°; zl. in h. Anilin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3257—62. 20/7. [4/7.] Zürich. Chem. Lab. d. Polytechn.) BLOCH.

F. Kaufler und U. Karrer, *Über 2,7-Derivate des Naphthalins*. Die gegenseitige Beeinflussung der 2,7-Substituenten, sowie die Möglichkeit der Ringschließung zwischen der 2- und 7-Stellung wird am 2,7-Naphthylendiamin, 2,7-Aminonaphthol und der Aminonaphtholsulfosäure G ($\text{OH} : \text{SO}_3\text{H} : \text{NH}_2$, 1 : 3 : 7) studiert. — Die Diazotierung des 2,7-Naphthylendiamins führt in wss. Lsg. immer zur B. von Azokörpern unter N-Entw.; dagegen gelingt sie mit Amylnitrit in Eg.- oder A.-Lsg., besonders beim Bromhydrat; es wird aber immer nur eine Aminogruppe diazotiert. Löst man 1 g 2,7-Diamin in 30 ccm Eg., gibt 3 g 50%ige HBr zu und tröpfelt bei 0° 3 g Amylnitrit ein, so entstehen gelbe Nadeln des Dibromhydrats eines einseitig diazotierten Naphthylendiamins, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{Br}_2 = \text{HBr} \cdot \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N}_2\text{Br}$; unbeständig, explodiert heftig beim Erhitzen. — Gibt mit β -Naphthol in alkoh.-alkal. Lsg. 7-Aminonaphthalin-2-azo- β -naphthol, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ON}_3$; mikrokristallinisches Pulver (aus sd. Anisol), F. über 300°; wl. in A., Bzl. und Xylol, gut l. in Anisol und Pyridin; unl. in verd. Alkalien, blauviolett l. in konz. SS. — Durch Diazotierung des Chlorhydrats in Eg. und Kuppeln des entstandenen, einseitig diazotierten Dichlorhydrats mit Dimethylanilin erhält man 7-Aminonaphthalin-2-azodimethylanilin, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4$; dunkelrotbraune Blättchen (aus Pyridin), F. 259—260°; unl. in W., wl. in Bzl. und A., gut l. in Pyridin und Anisol; violettrot l. in konz. SS.

Ringschlußversuche mit 2,7-Naphthylendiamin. Kondensation mit Phosgen, Bernsteinsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäureester und CS_2 führt nicht zum gewünschten Resultate. Dagegen entsteht ein cyclisches Derivat, das Monophthalynaphthylendiamin, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{IV}$. (S. 1071), durch Erhitzen von 2,7-Naphthylendiamin mit 1 Mol. Phthalsäureanhydrid bei Ggw. von W. am Rückflußkühler; gelbliche Körner (aus Dimethylanilin), F. 215°; ll. in Dimethylanilin, weniger in Nitrobenzol und Chinolin; unl. in den übrigen Lösungsmitteln, SS. und Alkalien. Zur Molekulargewichtsbest. (ber. 288, gef. 297) wurde die Siedekonstante des Dimethylanilins zu $k = 48,4$ bestimmt. — Durch Schmelzen von 2,7-Naphthylendiamin mit überschüssigem Phthalsäureanhydrid bei 250° erhält man Diphtalynaphthylendiamin, $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_8\text{H}_6 \cdot \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N} \cdot \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}_8\text{H}_6$; grünlichgelbe Blättchen (aus Nitrobenzol und Anisol), F. 306°; l. in Pyridin und Anisol, weniger l. in Xylol und Lg.

Das aus 3 g 2,7-Aminonaphthol (Reinigung durch sd. Anisol) in 100 ccm A. mit 2 g konz. HCl und 4,5 g Amylnitrit entstehende, in A. fast unl. Diazoniumchlorid gibt mit Dimethylanilin in alkoh.-essigsaurer Lsg. 7-Oxynaphthalin-2-azodimethyl-

anilin, $C_6H_7ON_3$; braunrot, ll. in Pyridin, Anilin und Dimethylanilin, weniger l. in Nitrobenzol und Anisol; rot l. in SS., gelb l. in Alkalien. — Der durch Eintragen des Diazoniumchlorids in verd. Sodalsg. erhaltliche *Akokörper* ist dimolekular, $C_{10}H_{13}O_2N_4$; amorphe, rote Flocken, F. über 330° ; ll. in Pyridin, Nitrobenzol und Anisol, wl. in Toluol und Xylol; zll. in Alkalien, unl. in SS.

Die durch Alkalisieren von Diazo-G-Säure darstellbare *Säure* ($C_{10}H_6O_4N_2S$)_x ist wahrscheinlich dimolekular. Durch Reduktion derselben mit Na-Hydrosulfit in w., wss., neutraler Lsg. entsteht *2,7-Diamino-1-naphthol-3-sulfosäure*, $C_{10}H_{10}O_4N_2S$; kleine, gelbliche Krystalle, wl. in SS., ll. in Alkalien; die alkal. Lsg. oxydiert sich leicht an der Luft. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3262—69. 20/7. [4/7.] Zürich. Chem. Lab. d. Polytechn.) BLOCH.

F. Kaufler und E. Bräuer, *Zur Kenntnis der Peridivate des Naphthalins*. (Vgl. die vorst. Reff.) Die Vff. untersuchten den Einfluß einer Nitrogruppe gegenüber einem in Peristellung eintretenden Azorest. Im 1-Nitro-5-naphthol wirkt die Nitrogruppe ähnlich, aber viel schwächer als die Sulfogruppe; die B. des p-Azoderivates wird nicht verhindert, sondern nur verzögert, so daß neben etwas Disazoverb. erhebliche Mengen des o-Derivates entstehen. — 2,7-Dioxynaphthalin liefert entgegen der bisherigen Annahme (vgl. CLAUDIUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 517; C. 90. I. 716) bei geeigneter Wahl der Disazokomponente auch Disazoverbb., allerdings in geringer Menge. Dagegen ist nur eine Nitrosogruppe einführbar; die Nitrierung liefert wieder glatt ein Dinitroderivat.

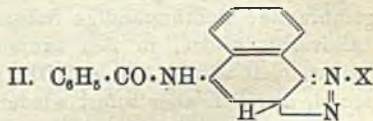
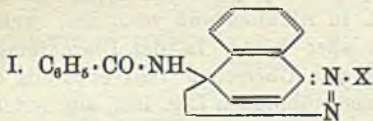
Derivate des 1,5-Nitronaphthols. Zur Darstellung von *1,5-Nitronaphthol*, $C_{10}H_7O_3N$, diazotiert man in verd. H_2SO_4 suspendiertes Nitronaphthylaminsulfat u. läßt die Lsg. in sd. 25%ig. H_2SO_4 fließen. Dunkelgelbe Krystalle (aus W.), F. 165° ; ll. in Toluol u. Eg., mäßig l. in A. u. Ä.; zll. in h. W., wl. in k. W. u. Lg. Gelbbraun l. in Alkali. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_9O_4N$, Nadeln (aus verd. A. oder Lg.), F. 114° . — *Benzoylverb.*, $C_{17}H_{11}O_4N$, Nadeln (aus CH_3OH), F. 109° . — Läßt man das Diazotierungsgemisch 3 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so entsteht durch Einw. von überschüssigem Nitrit auf das Nitronaphthol *5-Nitro-4-nitroso-1-naphthol*; Acetylverb., $C_{13}H_8O_6N_2$, Krystalle (aus Eg.), F. 136° . — Die Einw. von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid auf 5-Nitro-1-naphthol führt der Hauptsache nach zu *p-Nitrobenzol-4-azo-5-nitro-1-naphthol*, $C_{10}H_6O_5N_4$; stark glänzende, rote Krystalle (aus Nitroblz.), zersetzt sich bei 252 — 260° ; unl. in Ä. u. PAe., swl. in h. Toluol und Xylol, zl. in h. Anisol, ll. in Nitroblz.; l. k. Alkali; violett l. in konz. H_2SO_4 . — *p-Nitrobenzol-2-azo-5-nitro-1-naphthol*, $C_{10}H_6O_5N_4$, Krystalle (aus Bzl.), F. 210° , zers. sich bei 235° ; l. in Ä., A. u. Chlf., ll. in Toluol u. Anisol, sl. in Nitroblz. Rot l. in konz. H_2SO_4 . Das Na-Salz ist in W. l., in starkem Alkali unl., die Nitrogruppe begünstigt also den Azophenyltypus gegenüber dem Chinonhydrazontypus. — Die *Disazoverb.*, $C_{22}H_{13}O_7N_7$, entsteht, außer als Nebenprod. bei der B. der Monoazoverbb., durch Einw. von $1\frac{1}{4}$ Mol. der Diazolsg. auf das p-Azoderivat in alkoh. Natriumacetatlg.; Krystalle (aus Bzl. oder Aceton-W.), F. 265° ; mäßig l. in Bzl. u. Toluol, leichter in Anisol u. Aceton, swl. in A., unl. in Alkalien. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist grün.

Derivate des 2,7-Dioxynaphthalins. Dieses gibt in ätzalkal. Lsg. mit diazotiertem p-Nitroanilin Mono- u. Disazoverb., und zwar von letzterem um so mehr, je höher die Konzentration. — *p-Nitrobenzolzazo-2,7-dioxynaphthalin*, $C_{16}H_{11}O_4N_8$, rotbraune Blättchen (aus Toluol oder Anisol), zers. sich bei 280 — 285° ; ll. in A., Chlf., Anisol, Toluol, weniger in Eg., wl. in Ä. u. Lg., unl. in W.; violett l. in konz. H_2SO_4 . — *Disnitrobenzolzazo-2,7-dioxynaphthalin*, $C_{22}H_{14}O_6N_8$, Krystalle (aus Nitroblz.), zersetzt sich über 300° ; l. in Anisol, Pyridin, Nitrobenzol u. Dimethylanilin, wl. in Xylol, fast unl. in Toluol und Eg.; l. in Alkali, braunrot l. in H_2SO_4 . — Die Nitrosierung von 2,7-Dioxynaphthalin erfolgt am besten mit $NaNO_2$ in Eg.

Die Nitrosoverb., $C_{10}H_7O_3N$, ist schwarz (aus A.), zers. sich bei $230-240^\circ$; gibt mit konz. H_2SO_4 Grünfärbung. — 1,8-Dinitro-2,7-dioxynaphthalin, $C_{10}H_6O_6N_2$, entsteht aus 20 g 2,7-Dioxynaphthalin in 100 g Eg. mit 40 g HNO_3 (D. 1,4) in 40 g Eg. und 40 g konz. H_2SO_4 in 40 g Eg.; gelbe Krystalle (aus Anisol), zers. sich bei 250° .

Das 2,6-Dioxynaphthalin gibt mit 3 Mol. diazotiertem p-Nitroanilin neben Monoazoverb. und einem amorphen Oxydationsprod. auch Disazoverb., $C_{23}H_{16}O_3N_4$; rote Nadeln (aus Anisol), F. über 290° ; unl. in Alkalien. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3269—76. 20/7. [4/7.] Zürich. Chem. Lab. d. Polytech.). BLOCH

Gilbert T. Morgan u. William Ord Wootton, *Eine Reihe gefärbter Diazosalze von Benzoyl-1,4-naphthylendiamin*. Wie vom Benzoyl-p-phenylendiamin (vgl. MORGAN, MICKLETHWAIT, Journ. Chem. Soc. London 87. 921; C. 1905. II. 320) leitet sich auch vom Benzoyl-1,4-naphthylendiamin eine Reihe sehr beständiger Diazoniumsalze her, unter denen das in zwei Formen auftretende Cyanid hervorzuheben ist, da es allein mit β -Naphthol keine Azoverb. zu bilden vermag, was erst nach dem Aufhören in konz. H_2SO_4 erfolgt. Die deutliche Färbung dieser Salze kann nicht nach HANTZSCH durch Annahme eines Gleichgewichtes zwischen Diazoniumsalz u. syn-Diazoverb. erklärt werden, da die Eigenschaften der vorliegenden Diazoniumsalze mit der Formulierung CAINS (S. 587) im Einklang stehen. Die Farbe ist auf die Anwesenheit eines komplexen Radikals in p-Stellung zur Diazogruppe und auf die Ersetzung des Benzolkernes durch Naphthalin zurückzuführen. Neben der p-chinoiden Formel (I.) nach CAIN wäre aber auch noch die o-chinoide (II.) vorläufig als gleichberechtigt in Betracht zu ziehen.



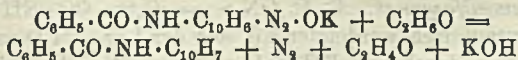
Experimentelles. *Diazoderivate des Benzoyl-p-phenylendiamins*. Benzoyl-p-aminobenzoldiazoniumsulfocyanat, $C_{14}H_{10}ON_4S = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot CNS$, amorpher, bald krystallinisch werdender Nd. aus der Lsg. des Diazoniumchlorids in konz. Natriumacetatlg. durch wss. KCNS-Lsg., braune Nadeln aus A.; erweist sich als Diazoniumsalz durch die Scharlachfärbung mit alkal. β -Naphthol. — Benzoyl-p-aminobenzoldiazoniumpikrat, $C_{16}H_{12}O_8N_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot O \cdot C_6H_5(NO_3)_3$, gelber Nd. aus gesättigter Pikrinsäurelg. in 30%ig. A. durch die wss. Lsg. des Chlorids; gelbe Nadeln aus A. F. 132° (Zers.). — Acetyl-p-aminobenzoldiazoniumpikrat, gelbe Nadeln aus A. Diese Pikrate kuppeln leicht mit β -Naphthol.

Diazoderivate des Benzoyl-1,4-naphthylendiamins. Benzoyl-1,4-naphthylendiamin wird durch Reduktion von Benzoyl-4-nitro- α -naphthylamin, in A. suspendiert, mit Zinn und HCl dargestellt, farblose Nadeln aus A., F. 187° (vgl. HÜBNER, LIEBIGS Ann. 208. 326). — Benzoylnaphthal-1,4-naphthylendiamin, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot N$: $CH \cdot C_6H_5$, aus äquivalenten Mengen der Komponenten beim Erwärmen in A., gelbe Nadeln aus A. oder Eg., F. $196-197^\circ$. — 4-Benzoylaminonaphthalin-1-diazoniumchlorid, $C_{17}H_{12}ON_3Cl$, aus 10 g Benzoyl-1,4-naphthylendiamin, in A. + Eg. gel., 16 ccm konz. HCl, mit 32 ccm k. A. vermischt, und 20 ccm Amylnitrit, gelbe Nadeln aus h. W. oder w. A. + Ä., F. $140-143^\circ$ (Zers.); die wss. Lsg. ist neutral; mit alkal. β -Naphthol entsteht eine Azoverb., mit Anilin ein unbeständiges, gelbes Diazoamin. Die wss. Lsg. des Chlorids setzt sich mit Alkalisalzen zu folgenden Salzen um: Bromid, $C_{17}H_{12}ON_3Br$, gelbe Nadeln, F. $148-149^\circ$, nicht explosiv. — Jodid, orange Prismen, F. $97-98^\circ$, swl. in W. — Chloroplatinat, $C_{84}H_{24}O_3N_6Cl_6Pt$, dunkelgelbes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver, wird, in A. suspendiert, im Licht zers. —

Sulfat, $C_{17}H_{13}O_6N_3S = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot N_3 \cdot HSO_4$, aus 1,5 g Benzoyl-1,4-naphthylendiamin, in Eg. + A. gel., 1 cem konz. H_2SO_4 und 3 cem Amylnitrit, gelbe Tafeln, l. in W., unl. in A., Ä. — *Nitrat*, $C_{17}H_{13}O_4N_4$, aus der wss. Lsg. des Chlorids durch verd. HNO_3 , gelbe Nadeln, F. 140—142° (Zers.), wl. in W. — *Nitrit*, $C_{17}H_{13}O_3N_4$, gelbe Nadeln, welche bei 120° sintern und bei 145—155° schm.; am Licht Dunkelfärbung. — *Chlorat*, gelbe Nadeln, welche bei 130° explodieren, ebenso wirkt Schlag oder konz. H_2SO_4 . — *Perchlorat*, gelblicher, mikrokrystallinischer Nd., fast unl. in k. W., wird beim Erwärmen mit W. zers. — *Chromat*, gelbbrauner Nd., wird am Licht dunkel und verbrennt beim Erhitzen. — *Carbonat*, gelber, mikrokrystallinischer Nd., l. in A., fast unl. in k. W. — *Trichloracetat*, $C_{19}H_{13}O_2N_3Cl_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot N_3 \cdot CO_2 \cdot CCl_3$, amorpher Nd., welcher beim Reiben in hellgelbe Krystalle übergeht. — *Sulfocyanat*, $C_{18}H_{13}ON_4S = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot N_3 \cdot CNS$, orange Nadeln, F. 103°, bei 100° Dunkelfärbung.

Löst man 1 g des Diazoniumchlorids in 10 cem w. A. und fügt 0,25 g KCN in A. hinzu, so erhält man auf Zusatz von 65 cem W. das 4-Benzoylamino-naphthalin-1-diazocyanid, $C_{18}H_{13}ON_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot N_2 \cdot CN$, als tiefroten Nd., faserige Nadeln aus A., welche bei 148° dunkel werden und sich bei ca. 210° zers. Läßt man die alkoh. Lsg. vor dem Zusatz von W. nach längerem Stehen über H_2SO_4 eindunsten, so erhält man ein braunes Prod., das ein nicht ganz reines Isomeres des rohen Cyanids ist, und das sich in Ggw. von KCN fast quantitativ in die rote Form umwandelt. Beide Cyanide reagieren nicht mit β -Naphthol, sondern erst nach dem Auflösen in konz. H_2SO_4 und Verdünnen mit W.

Verd., wss. KOH oder Natriumacetat fällen aus der Lsg. des Diazoniumchlorids 4-Benzoylamino- α -naphthylnitrosamin, $C_{17}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot NO$, eine gelbbraune, lichtbeständige Substanz, ll. in Alkalien und verd. SS., welche keine Azoverbb. bildet, in den sauren Lsgg. aber wieder in das Diazoniumsalz zurückverwandelt wird. Alkoh. KOH in geringem Überschuß fällt ebenfalls das Nitrosamin, das sich aber sofort wieder zu einer rotbraunen Lsg. löst, aus welcher N entweicht, und die bald nach Acetaldehyd riecht. Auf Zusatz von W. scheidet sich Benzo- α -naphthalid in verfilzten Nadeln ab, das sich nach der Gleichung:

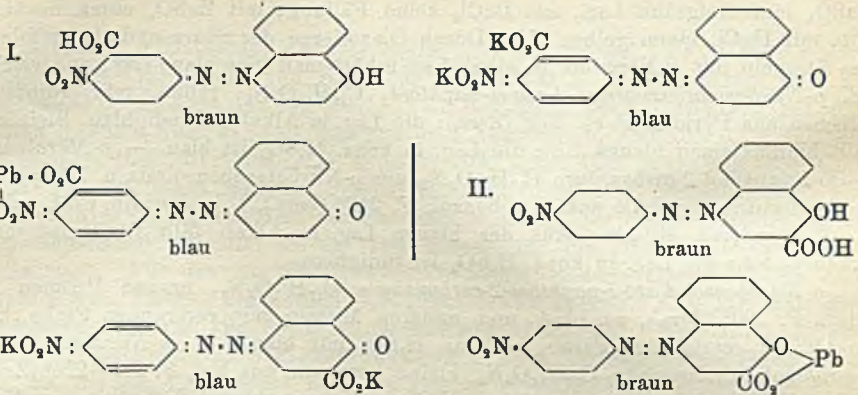


bildet. — 4-Benzoylamino-naphthalin-1-azo- β -naphthol, $C_{17}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot N_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, aus den Diazoniumsalzen und alkal. β -Naphthol, rote Nadeln mit grünem Schimmer aus Eg., F. 249—250°, wl. in organischen Mitteln; unl. in wss. Alkalien, die Lsg. in H_2SO_4 ist violett. — 4-Benzoylamino-naphthalin-1,2'-azo-4'-benzoyl-1',4'-naphthylendiamin, $C_{24}H_{25}O_2N_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6(NH_2) \cdot N_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, roter Nd. beim Mischen der alkoh. Lsgg. des Diazoniumchlorids und des Benzoyl-1,4-naphthylendiamins, bei 148—150° Zers., wl. in organischen Mitteln; die Lsg. in H_2SO_4 ist violett; bildet mit Essigsäureanhydrid ein rotes, amorphes Acetylderivat, F. 248° (bei 230° Dunkelfärbung); das Chlorhydrat ist in Eg. indigblau u. läßt sich diazotieren. (Proceedings Chem. Soc. 23. 180—81. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1311—23. Juli. London. Royal College of Science.)

FRANZ.

John Theodore Hewitt u. Herbert Victor Mitchell, *Farbe und Konstitution von Azokörpern*. Der beim Auflösen von p-Nitrobenzolazo-4,6-dimethylcumarin und p-Nitrobenzolazo-4-methyl- α -naphthocumarin in Alkali eintretende Farbenwechsel wurde früher (Journ. Chem. Soc. London 89. 13. 17; C. 1906. I. 934. 938) durch Annahme einer chinoiden Konstitution unter B. einer Isonitrogruppe erklärt. Eine Stütze dieser Auffassung bietet ein Vergleich des p-Nitro-m-carboxybenzol-4-azo- α -naphthols (I.) mit der p-Nitrobenzol-4-azo-1-naphthol-2-carbonsäure (II.); die beiden

braun gefärbten Azosäuren geben blaue Alkalisalze mit chinoider Konstitution; letztere liefert aber braune Schwermetallsalze, während die der anderen blau sind.



Nun entstehen solche Lacke nur, wenn o-ständige Gruppen Salz bilden, und da nun das blaue Salz entsteht, wenn Nitro- und Carboxylgruppe o-ständig sind, so folgt hieraus die Teilnahme der Nitrogruppe an der Salzbildung und damit die Existenz der Isonitrogruppe. Die blauen Salze erscheinen als dem p-Benzochinonazin nahe verwandt, und die Unters. weiterer Nitroazophenole und -naphthole ergibt, daß allgemein die Umwandlung von Oxyazokörpern in Chinonazine eine Verschiebung der Absorption zum roten Ende des Spektrums herbeiführt. So zeigen p-Nitroazophenole und ihre Salze Absorptionsspektren von ganz verschiedenem Typus, wenn nicht Substituenten vorhanden sind, die durch Eigenschaften oder Stellung die B. der dichinoiden Struktur verhindern: beispielsweise ist die Absorption von 4-Oxyazobenzol und die des K-Salzes nur dem Grade, nicht dem Wesen nach verschieden; beim 4-Nitro-4-oxyazobenzol besteht aber ein wesentlicher Unterschied, der fast unverändert auch beim 3,5-Dibrom-4-nitro-4-oxyazobenzol zu beobachten ist; im 3,4-Dinitro-4-oxyazobenzol erfolgt aber unter dem Einfluß der zum HO- o-ständigen NO₂-Gruppe hauptsächlich die B. von Orthochinon, so daß das Ausbleiben einer besonderen Absorption hiermit erklärt ist. Eine weitere Hinderung der p-Dichinonstruktur geht von der Aldehydgruppe des p-Nitrobenzolazosalicylaldehyds aus, die durch Umwandlung in das Phenylhydrazon aufgehoben wird; letzteres zeigt in alkal. Lsg. sehr große Ähnlichkeit bezüglich der Absorption mit p-Nitrobenzolazocumarin (Journ. Chem. Soc. London 87. 1231; C. 1905. II. 1337), was aus der analogen Konstitution folgt. Über den Einfluß der Konstitution auf die Absorption läßt die Unters. mehrerer verwandter Verbb., deren Spektren in einer Tabelle im Original zusammengestellt sind, den Schluß ziehen, daß die Hauptschwingungszahl umso kleiner ist, je länger die Kette von abwechselnden einfachen und doppelten Bindungen ist; bei eingeschalteten Ringen kann nur auf einer Seite fortschreitend die Zahl der Bindungspaare ermittelt werden.

Experimentelles. Aceto-m-toluidid wird mit rauchender HNO₃ bei 15–20° nitriert; das Nitriergemisch gießt man auf Eis, filtriert ab u. krystallisiert das Prod. aus Bzl. + wenig Pyridin. Das so erhaltene Nitroacetotoluidid wird oxydiert, indem man 50 g, fein gepulvert, in 1 l W. suspendiert, Dampf einleitet und allmählich 75 g KMnO₄ einträgt; MnO₂ wird abfiltriert, das Filtrat mit verd. HCl versetzt und bis zur klaren Lsg. erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich 2-Nitro-5-acetylaminobenzoessäure, C₉H₆O₅N₂, ab, bräunliche Krystalle aus sd. W., F. ca. 210–220° (Zers.), ll. in organischen Mitteln. Beim Kochen mit nicht zu konz. HCl erhält man eine gelbe Lsg., aus welcher 2-Nitro-5-aminobenzoessäure krystallisiert. C₇H₆O₄N₂,

bildet goldgelbe Nadeln aus W., F. ca. 235° (Zers.), ll. in organischen Mitteln; die wss. Lsg. des NH_4 -Salzes gibt mit AgNO_3 einen gelben, unbeständigen Nd., mit CuSO_4 eine tiefgrüne Lsg., mit BaCl_2 keine Fällung, mit ZnSO_4 einen flockigen Nd., mit HgCl_2 einen gelben Nd. Durch Diazotieren der Säure und darauffolgendes Kuppeln mit α -Naphthol in alkal. Lsg. erhält man eine blaue Lsg., aus welcher SS. *p*-Nitro-*m*-carboxybenzol-4-azo- α -naphthol, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$, fällen, mkr. rotbraune Prismen aus Pyridin, F. ca. 260° (Zers.); die Lsg. in Alkali ist indigblau, Bleiacetat fällt hieraus einen blauen Nd.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist blau. — *p*-Nitrobenzol-4-azo-1-naphthol-2-carbonsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$, aus *p*-Nitrodiazobenzolsalz u. 1-Naphthol-2-carbonsäure, Krystalle aus Nitrobenzol, F. 242° (Zers.), l. in Pyridin, Chlf., wl. in A. und anderen Mitteln. Aus der blauen Lsg. in Alkali fällt Bleiacetat einen braunen Nd.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist indigblau.

o-Nitrobenzol-4-azo-1-naphthol-2-carbonsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$, braune Prismen aus Chlf., F. 200° (Zers.), wl. in A. und anderen Mitteln mit rotbrauner Farbe, l. in Alkali mit rotvioletter Farbe, in konz. H_2SO_4 mit blauer. — *m*-Nitrobenzol-4-azo-1-naphthol-2-carbonsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$, kleine Krystalle aus Eg., F. 220—225° (Zers.); löst sich in Alkali mit roter, in konz. H_2SO_4 mit purpurblauer Färbung. — *p*-Nitro-*m*-carboxybenzolzazophenol, aus diazotierter 2-Nitro-5-aminobenzoessäure und Phenol, tiefrote Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 195°, ll. in organischen Mitteln, wl. in sd. W.; die alkal. Lsg. ist blutrot. Läßt man auf seine Lsg. in konz. H_2SO_4 die berechnete Menge HNO_3 (D. 1,42) einwirken, so fällt nach 3 Stdn. beim Eingießen in viel W. *p* Nitro-*m*-carboxybenzolzazo-*o*-nitrophenol, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_7\text{N}_4$, aus, rötlichgelbe Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 214°, ll. in Eg., A., Chlf. — Bei der Einw. der berechneten Menge Brom, in Eg. gel., auf gepulvertes, in Eg. suspendiertes *p*-Nitrobenzolzazophenol entsteht in Ggw. von geschmolzenem Natriumacetat *p*-Nitrobenzolzazo-*o*-*dibromphenol*, $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}_2$, braungoldene Prismen aus Eg., F. 205—206°, l. in A., Bzl., Chlf., unl. in PAe.; die Lsg. in Alkali ist intensiv rot. — *p*-Nitrobenzolzazosalicylaldehyd, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$, entsteht bei Zusatz von diazotiertem *p*-Nitroanilin zur berechneten Menge Salicylaldehyd in W., welches Na_2CO_3 und etwas NaOH enthält; man fällt mit S.; rote Nadeln aus Toluol, F. 192—193°, l. in A., Ä., Aceton, Eg., diese Lsgg. sind rötlichgelb, die alkal. Lsg. gelb. Beim Kochen mit der gleichen Menge Natriumacetat u. der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid während 2 Stdn. entsteht das Acetylderivat, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$, gelbe Knötchen aus Eg., F. 150°, wl. in A., Bzl., ll. in Chlf., Aceton, unl. in PAe. Das Phenylhydrazon, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$, erhält man aus dem Aldehyd und Phenylhydrazin in Eg. in Ggw. von Natriumacetat; tiefrote Blättchen aus Eg., F. 235—240° (Zers.), wl. in A., Aceton, Chlf., Bzl. mit gelber Farbe, in alkoh. KOH mit purpurblauer Farbe. (Proceedings Chem. Soc. 23. 182—83. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1251—66. Juli. East London College.)

FRANZ.

Em. Bourquelot u. H. Hérissey, *Isomerien unter den Cyanwasserstoff liefernden Glucosiden. Sambunigrin und Prulaurasin*. (Vgl. CALDWELL u. COURTAULD, S. 69.) Vff. haben die drei isomeren Phenylglykolnitrilglucoside, das FISCHERSche Amygdonitrilglucosid, das Sambunigrin und Prulaurasin, der Spaltung durch h. konz. HCl unterworfen u. die dabei entstehende Phenylglykolsäure auf ihre optische Aktivität hin untersucht. Es stellte sich heraus, daß das FISCHERSche Glucosid l, das Sambunigrin d- und das Prulaurasin rac.-Phenylglykolsäure liefert. Das Sambunigrin geht, wie das FISCHERSche Glucosid, unter dem Einfluß von $\frac{1}{500}$ -n. Barytwasser oder $\frac{1}{300}$ -n. NH_3 in Prulaurasin über. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 5—12. 1/7.)

DÜSTERBEHN.

Ferdinand Jean und C. Frabot, *Einwirkung des Methanals auf Gerbstoffe*.

(Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 745—48. 5/7.; Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 289—91. 25/8. — C. 1907. I. 849.)

FRANZ.

Richard Willstätter, *Untersuchungen über Chlorophyll. IV. Über die gelben Begleiter des Chlorophylls* von Richard Willstätter u. Walter Migé. III. Teil siehe S. 910. Theoretischer Teil. Von Begleitern des Chlorophylls hat BERZELIUS (LIEBIGS Ann. 21. 257) *Blattgelb* oder *Xanthophyll*, ARNAUD (C. r. d. l'Acad. des sciences 100. 751; 102. 1119 u. 1319; 104. 1293; 109. 911; Bull. Soc. Chim. Paris 48. 64) einen zweiten gelben Chlorophyllbegleiter entdeckt, der nach späteren Arbeiten als mit dem *Carotin*, dem Farbstoff der Möhre (*Daucus Carota*), übereinstimmend vermutet wurde. Der Beweis für die Übereinstimmung beider fehlte noch. Für das von WACKENRODER zuerst isolierte Carotin stellte ZEISE (LIEBIGS Ann. 62. 380) die Formel C_4H_8 , HUSEMANN (LIEBIGS Ann. 117. 200; Arch. der Pharm. II. Reihe. 129. 30) $C_{18}H_{24}O$, ARNAUD $C_{36}H_{48}$ auf. Nach BORODIN (Bull. Acad. St. Pétersbourg 11. 512), MONTEVERDE u. nach TSCHIRCH (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 14. 76; 22. 414) kommt noch ein zweiter krystallisierter, gelber Stoff in den Blättern vor, der als Xanthophyll bezeichnet wurde. Die Vf. haben neben dem Carotin auch dieses unbekanntes Blattpigment isoliert und die Zus. beider Chlorophyllbegleiter und ihren Zusammenhang untersucht.

Carotin. Die Vf. gewannen Carotin durch Extrahieren getrockneter Brennesselblätter mit PAe. und fanden die Identität von Präparaten aus Mohrrüben mit denen aus Brennesseln sicher bestätigt. Nach der Analyse und der Molekulargewichtsbest. (mittels der Siedemethode in Chlf.- und CS_2 -Lsg.) kommt ihm die Formel $C_{40}H_{56}$ zu; in Einklang damit steht die Zus. seines jodärmsten Jodadditionsprod. $C_{40}H_{56}J_2$, für welches auch die Zahlen der ARNAUDSchen Verb. $C_{36}H_{48}J_2$ gut stimmen. Ähnlich stimmen die Zahlen für HUSEMANN'S Formel $C_{18}H_{24}O$ für die Verb. von Carotin mit einem Molekül Sauerstoff, $C_{40}H_{56}O_2$, und es scheint sich hier um ein Oxydationsprod. des Carotins zu handeln, ein Isomeres des nachstehend beschriebenen Xanthophylls. Carotin ist sehr wahrscheinlich identisch mit dem *Erythrophyll* von BOUGABEL, dem *Chrysophyll* von SCHUNCK (nicht aber dem *Chrysophyll* von HARTSEN, das vielmehr als Xanthophyll anzusprechen ist) u. wohl auch mit dem *Etiolin* von PRINGSHEIM; TSCHIRCH hat den Namen *Xanthocarotin* gebraucht.

Xanthophyll. In den alkoh. Extrakten getrockneter, grüner Blätter bildet Carotin nur einen kleinen Bruchteil der Bestandteile, Xanthophyll etwa das Vierfache des Carotins. Zu seiner Herst. führten die Vf. die gelben Stoffe bei der Verseifung von Chlorophyll mit Alkali aus der alkoh. in äth. Lsg. über u. fällten nach dem Einengen mit PAe. Den Unterschied des Xanthophylls von Carotin in den Eigenschaften zeigt umstehende Tabelle.

Die Formel des Xanthophylls, $C_{40}H_{56}O_2$, ist bestätigt worden durch Molekulargewichtsbest., auf chemischem Wege mittels der Analyse des jodärmsten Jodadditionsprod., auf physikalischem Wege nach der ebullioskopischen Methode. Funktionen des O haben die Vf. nicht nachweisen können; es ist also vorläufig nur als ein Oxyd des Carotins zu betrachten, wie dieses ist es ungesättigt und absorbiert schon an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff. — Von den Methoden der Abtrennung der gelben Begleiter vom Chlorophyll haben die Vf. die Entmischungsmethoden von G. KRAUS (Durchschütteln der alkoh. Lsg. mit Bzl. oder mit Bzn.) und von H. C. SOBBY (Durchschütteln der alkoh. Lsg. mit CS_2) am Verhalten der rein isolierten Stoffe Carotin u. Xanthophyll geprüft und gefunden, daß das Verf. von KRAUS (richtig ausgearbeitet) der Methode von SOBBY überlegen ist für die Abtrennung des Xanthophylls vom Chlorophyll, und daß es unmöglich ist,

mit einer von diesen beiden Methoden Carotin zu beseitigen, da dieses nicht in den Alkohol geht.

	Carotin	Xanthophyll
Formel	$C_{40}H_{56}$	$C_{40}H_{56}O_4$
Aussehen	kupferige Blättchen (aus CS_2 + A.)	pleochromatische, dunkelbraunrote Täfelchen mit stahlblauem Reflex
Krystallhabitus bei mikroskopischen Krystallen	rhombenförmige beinahe quadratische Form (aus PAe.)	trapezförmig, mit häufiger Zwillingbildung (aus Holzgeist)
Farbe in der Durchsicht	rot	gelb bis orange
Schmelzpunkt (unter Zersetzung)	167,5—168°	172°
Löslichkeit in niedrigsiedendem Petroläther	beträchtlich löslich	unlöslich
Löslichkeit in Alkohol	kalt fast unlöslich, heiß sehr schwer löslich	kalt ziemlich schwer löslich, heiß ziemlich leicht l.
Löslichkeit in Aceton	recht schwer löslich	leicht löslich
Löslichkeit in kaltem Schwefelkohlenstoff	spielend löslich	ziemlich schwer löslich

Mit der KRAUSSchen Methode beobachteten die Vff. an frischem Pflanzenmaterial, daß sich ein sehr großer Teil der gelben Chlorophyllbegleiter aus den Extrakten durch Verteilung der Farbstoffe zwischen A. (oder Holzgeist) und Bzn. (oder Bzl.) abtrennen läßt. Die gelbe, alkoh. Schicht, die man dabei bekommt, enthält das Xanthophyll oder vielleicht allgemeiner die Farbstoffe der *Xanthophyllgruppe*. So findet man gerade die alkohollöslichen, gelben Verbb. in der *lebenden Pflanze* verbreitet. — Die physiologische Rolle des außerordentlich weit verbreiteten Carotins liegt nach einer Hypothese in der Mitwirkung bei der Assimilation des CO_2 , wahrscheinlich ist jedoch die Annahme ARNAUDS, daß es einen Anteil an der *Sauerstoffatmung* (Funktion als O-Überträger), also an der Lieferung der Energie für die Lebenstätigkeit hat. Diese Annahme läßt sich auch auf das Xanthophyll ausdehnen und gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch den Nachweis, daß nebeneinander in den Blättern der KW-stoff $C_{40}H_{56}$ und das Oxyd $C_{40}H_{56}O_2$ auftreten. Es ist wohl möglich, daß Carotin O überträgt, und daß es dabei O aufnimmt. Danach wäre Xanthophyll noch nicht das Endprod. der O-Aufnahme. — Die neue Formel des Carotins läßt Beziehungen in seiner Konstitution zu den Terpenen vermuten, auf der anderen Seite vielleicht zum Phytol, $C_{30}H_{40}O$, dem Alkohol des Chlorophylls.

Experimenteller Teil. Die Vff. beschreiben zuerst die Isolierung von Carotin aus getrocknetem und monatelang aufbewahrtm Brennesselkraut (es ist zweckmäßiger aus grünen Blättern zu gewinnen); ferner die Gewinnung von Xanthophyll aus Blättern über die Mutterlauge des Chlorophyllkaliums. Es sei wegen Einzelheiten der Herst. auf das Original u. wegen vollständiger Angabe der Eigenschaften auch auf den theoretischen Teil verwiesen. — *Carotin* wird am besten aus sd. Methylalkohol umkrystallisiert; es enthält beim Umkrystallisieren aus Alkoholen oder beim Ausscheiden aus A. mittels CS_2 $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$ Mol. Krystallalkohol; häufig eingekerbte vierseitige Blättchen (aus Ä.), l. in höher sd. Lg., l. in 900 Tln. h. Ä., ll. in Bzl., sl. in Chlf. Sehr verd. Lsgg. sind intensiv gelb, konzentriertere tief orange-

farbig, Lsgg. in CS_2 oder in anderen Lösungsmitteln mit Zusatz von CS_2 sind selbst in starker Verdünnung rot; Krystalle haben kupferähnliche Oberfläche und samtartigen Glanz; hat nicht den Geruch nach Veilchen oder Crocus; l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe, beim Verdünnen fallen grüne Flocken aus, die nicht unverändertes Carotin darstellen. Absorptionsspektrum siehe Original. — Absorbiert rasch O im Dunkeln und bei Ausschluß von Feuchtigkeit (über 11 Atome O) und wird dabei gebleicht. Schüttelt man die Chlf.-Lsg. des Oxydationsprod. mit konz. H_2SO_4 , so färbt sie sich teerartig, in sehr großer Verdünnung dunkelbraun; die Chlf.-Lsg. bleibt farblos. — *Carotinjodid*, $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{J}_2$; aus der gesättigten, äth. Lsg. des Carotins und $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes an J in äth. Lsg. Rosetten von dunkelvioletten, kupferig glänzenden Prismen und Spießern; das Pulver ist dunkelviolet, in der Durchsicht unter dem Mikroskop erscheinen dünne Krystalle hellgraublau; sintert unter Zers. langsam zwischen 140 u. 170°; wl. in Ä. mit etwas grünlich gelber Farbe, zll. in Chloroform.

Xanthophyll, $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2$; läßt sich besonders aus Holzgeist gut umkrystallisieren; krystallisiert daraus und aus A. mit 1 Mol. Krystallmethyl- und -äthylalkohol, welche es im Vakuum langsam abgibt (einmal erhielten die Vf. auch Krystalle, welche CS_2 zu enthalten schienen); lanzett- und keilförmig zugespitzte Prismen (aus Ä.); das Pulver hat mennigehähnliche Farbe. 1 g löst sich in etwa 700 ccm h., 5000 ccm k. Holzgeist und in 300 ccm h. Ä., zll. in h. Amylalkohol, l. in h. Bzl. und CS_2 , sl. in Chlf., Phenol, h. Eg., unl. in Glycerin; sehr verd. Lsgg. sind goldgelb, werden in größerer Konzentration bis zu orangerot, in CS_2 sind auch verd. Lsgg. rot. Das Absorptionsspektrum in alkoh. Lsg. besteht aus einer Endabsorption im Violett und zwei breiten Bändern im Blau und Indigoblau, die im Vergleich zu Carotin ein wenig verschoben sind. — Xanthophyll ist eine indifferente Substanz; die äth. Lsg. reagiert aber mit starker Lauge unter B. eines unl. Salzes; beim Kochen der amyalkoh. Lsg. mit Na tritt Entfärbung ein; wird in Eg.-Lsg. von Chromsäure leicht oxydiert; l. in konz. H_2SO_4 mit tiefblauer Farbe; durch W. werden daraus grüne Flocken gefällt; l. in starker alkoh. HCl, besonders bei kurzem Erwärmen mit rein grüner Farbe, die bald in Blau umschlägt; gibt mit konz. HNO_3 beim Erwärmen eine ungefärbte Lsg., woraus sich beim Verd. farblose Flocken ausscheiden. Ist gegen O mindestens so empfindlich wie Carotin u. wird schließlich vollständig gebleicht; es nimmt 36,55% (etwa 13 Atome) O auf; das Oxydationsprod. (*Verb.* $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_{18}$?) bildet mkr. weiße, rhombenförmige Blättchen (aus Methylalkohol + Ä.), die sich über 100° aufblähen und bis 140° langsam schmelzen; es gibt mit konz. H_2SO_4 rotbraune Lsg., l. sich in HNO_3 dunkelbraun, die Fl. hellt sich beim gelinden Erwärmen plötzlich auf; es löst sich träge in k. Soda, leichter in sehr verd. NaOH mit rotgelber Farbe, die Sodalsg. ist heiß tiefer gefärbt, als in der Kälte; ist gegen Permanganat unbeständig. — *Xanthophylljodid*, $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2\text{J}_2$; aus frisch aus Holzgeist umkrystallisiertem Xanthophyll in äth. Lsg. und (nicht überschüssigem) Jod; büschelförmig angeordnete dünne Prismen von dunkelvioletter Farbe und metallischem Glanz; swl. in Ä. mit gelber Farbe, zwl. in CS_2 mit gelbroter, in Chlf. mit gelbbrauner Farbe; unreine Präparate geben grünliche Lsgg.; hat keinen Schmelzpunkt. (LIEBIGS Ann. 355. 1—28. 25/7. [30/4.] Zürich. Chem. Lab. des schweiz. Polytechnikums.)

BLOCH.

J. W. Brandel, *Pflanzenfarbstoffe*. Vf. bespricht in Fortsetzung seiner früheren Erörterung (S. 910) die durch Substitution eines oder mehrerer Wasserstoffatome im Chinonmolekül durch Hydroxyl entstehenden *Oxychinone* und die sich von diesen, sowie von ihren Äthern ableitenden Chinhydrone, besonders auch die alkylierten Verbb., deren Eigenschaften und V. er angibt. (Pharmaceut. Review 25. 238—41. August.)

HELLE.

O. Hesse, *Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile*. (11. Mitteilung.) (Forts. von Journ. f. prakt. Ch. [2] 73. 134; C. 1906. I. 1100.) Die vom Vf. angewendete Arbeitsweise besteht jetzt meist darin, daß die Flechten zuerst mit Ä. und dann mit fast sd. Aceton extrahiert werden. In besonderen Fällen wird statt des Acetons Chlf. verwendet. — *Usnea articulata* var. *intestiniformis* ergab: *d-Usninsäure*, *Barbatinsäure* (das Na-Salz bildet vierseitige, schiefwinklige, längliche Blättchen aus W.) u. eine neue S., die als *Articulatsäure*, $C_{18}H_{16}O_{10} + H_2O(?)$, bezeichnet wird. Abgestumpfte, farblose Blättchen aus A. Färbt sich gegen 240° , sintert gegen 260° . Intensiv bitter. Frisch gefällt zll. in Ä., krystallisiert wl. in Ä., ll. in A., unl. in Bzl., PAe., Chlf. $FeCl_3$ gibt braunrote Färbung. — *Ramalina armorica* ergab: *Atranorin* u. folgende beiden neuen SS.: *Armoricasäure*. Mkr. Nadeln aus A. oder Eg. Bräunt sich gegen 240° , sintert gegen 260° . Intensiv bitter, wl. in h. Chlf., Ä., unl. in Bzl. u. PAe. $FeCl_3$ färbt braunrot. *Armorsäure*, $C_{18}H_{18}O_7 + H_2O$. Farblose, langgestreckte, schräg abgestumpfte Blättchen aus Aceton + W., zll. in A. und Ä., wl. in Chlf., unl. in Bzl. und PAe., F. $226-228^\circ$ unter Zers. $FeCl_3$ färbt blauviolett.

Evernia furfuracea ergab eine neue S.: *Physodylsäure*, $C_{28}H_{26}O_8$. Weiße Nadelchen aus Eg., F. 192° , ll. in Ä. und A., wl. in Bzl. und Chlf., unl. in Bzn. Gibt mit $FeCl_3$ blaugrüne Färbung. Kocht man die S. in wss. Lsg. mit Bariumhydrat, so wird CO_2 abgespalten, u. es entsteht eine neue, als *Physodol*, $C_{22}H_{20}O_6$, bezeichnete Substanz. Bräunliche, amorphe M., ll. in h. Bzl., sl. in Ä., A., Eg. $FeCl_3$ gibt violette, Chlorkalk dunkelrote Färbung. F. ungenau, über 120° . Mit Essigsäureanhydrid bei $80-90^\circ$ liefert die Physodylsäure *Diacetylphysodsäure*, $C_{28}H_{22}(C_2H_5O)_2O_7$ [nicht $C_{20}H_{22}(C_2H_5O)_2O_6$, wie früher angegeben]. Weiße Nadeln aus Eg., F. 158° . Liefert bei der Verseifung *Physodsäure*, $C_{28}H_{24}O_7$ (nicht $C_{20}H_{22}O_6$) vom F. 192° , die demnach das Anhydrid der Physodylsäure darstellt. Bei der vorhererwähnten Acetylierung entsteht außerdem *Triacetylphysodsäure*, $C_{38}H_{31}(C_2H_5O)_3O_7$. Glasige M., sl. in verd. Eg., F. 74° , ll. in A. Neben der Physodylsäure lieferte die genannte Flechte *Evernursäure*, $C_{24}H_{26}O_9$. Krystalle aus Eg., F. 200° , wl. in h. Bzl. — $C_{24}H_{26}O_9K + 2H_2O$. Mkr. Schuppen oder Prismen. — *Triacetylevernursäure*, $C_{34}H_{28}(C_2H_5O)_3O_9$, entsteht mit Essigsäureanhydrid bei $80-90^\circ$. Weißes, amorphes Pulver, F. $66-68^\circ$, ll. in A. u. Ä. Furevernsäure wurde nicht gefunden, dagegen eine rote S., die der *Furfuracinsäure* von ZOPF entsprach, sich aber mit Tierkohle entfärben ließ u. dann weiße, kugelige Aggregate vom F. 118° bildete. Vf. nennt diese S. *Fureverninsäure*.

Parmelia physodes var. *vulgaris* ergab *Caprarsäure*, *Atranorin*, *Evernursäure* und *Physodylsäure*, aber keine Physodsäure. — *Menegazzia pertusa* (= *Parmelia pertusa*) ergab *Atranorin* und geringe Mengen eines weißen, krystallinischen, indifferenten Körpers und eine amorphe S. (*Farinacinsäure?*), aber keine Caprarsäure und Physodsäure.

Cladina stricta enthielt *l-Usninsäure*, dagegen konnte die indigoblaue *Destrictinsäure* von ZOPF nicht erhalten werden. — *Cladonia rangiferina* var. *silvatica* (= *Cladonia A silvatica*) lieferte *d-Usninsäure* und eine neue S., die als *Silvatsäure*, $C_{21}H_{36}O_7 = C_{18}H_{24}O_3(COOH)(COOCH_3)$, bezeichnet wird. Weiße Nadeln aus Aceton, F. 100° , ll. in Ä. und A., wl. in Bzl. und Chlf., unl. in W. Liefert bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure (D. 1,7) *Norsilvatsäure*, $C_{20}H_{36}O_7$. Weißes, krystallinisches Pulver aus verd. Aceton, F. 109° , ll. in Ä. und A., zll. in Bzl., wl. in Chlf., unl. in W.

Cetraria islandica lieferte *Proto- α -lichesterinsäure* und *Protolichesterinsäure*. Letztere ergab beim Kochen mit Barytleg. eine indifferente Substanz vom F. 280 bis 285° , die beim Behandeln mit Eg. anscheinend eine S. abscheidet.

Tornabenia chrysophthalma und *Tornabenia flavicans* var. *crocea*

ergaben nur *Physcion*. — *Tornabenia flavicans* var. *acromela* (*Physcia acromela*) lieferte neben *Physcion* eine neue Substanz, die *Acromelin*, $C_{17}H_{16}O_9$, genannt wird. Farblose Nadeln aus Eg., F. 242°, zll. in Ä. und A., zwl. in Bzl. und Chlf., swl. in Bzn., unl. in W. Löst sich allmählich in Alkali und ist anscheinend ein Lacton. Wird durch Essigsäureanhydrid nicht acetyliert, sondern in das isomere *Isoacromelin* übergeführt. Farblose Krystallblätter, F. 188°. Kocht man *Isoacromelin* mit Barytsg., so wird CO_2 abgespalten, und es entsteht ein neuer, *Acromelol* genannter Körper von der Zus. $C_{16}H_{18}O_8$. Farblose Prismen aus verd. Eg., F. 134°, ll. in A., Ä., Bzl., Eg. Neben *Acromelin* ergab die Flechte noch eine neue Verb.: *Acromelidin*, $C_{19}H_{20}O_9$. Kleine, körnige Krystalle, sll. in A., Ä., Chlf., Bzl. und Eg., F. 162°. — *Tornabenia flavicans* var. *cinerascens* liefert *Acromelin*, aber kein *Physcion*. — *Tornabenia flavicans* (= *Teloschistes flavicans*) ergab *Physcion* u. *Acromelin*. — *Physcia leucomelas* enthielt *Atranorin* und eine S. vom F. gegen 175°, die noch nicht näher untersucht wurde.

Urceolaria scruposa var. *vulgaris* liefert ein Gemenge von *Lecanorsäure* u. *Orsellinsäure*. Dies Gemisch wurde vom Vf. früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 364) irrthümlich als eine neue Verb. (*Sordidasäure*) angesehen. Diese S., sowie die *Diploschistessäure* von ZOPF und die *Patellarsäure* u. β -*Patellarsäure* von WEIGELT sind daher zu streichen. Neben der *Lecanorsäure* wurde noch eine S. gefunden, die mit $Ca(OH)_2$ oder $Ba(OH)_2$ Blaufärbung gibt, die aber noch nicht isoliert werden konnte.

Hämatomma coccineum var. *abortivum* ergab *Atranorin*, *Hämatommin* u. *Hämatommidin*. Eine andere *Hämatomma coccineum* var.? enthielt *Hydrohämatommin*, *Zeorin*, *Atranorin* und *Coccinsäure*, sowie *Lecanorsäure*. — *Biatore lucida* lieferte in sterilem Zustand nur *Rhizocarpsäure*, in fruktifizierendem Zustand außerdem *Atranorin*. — *Rhizocarpon geographicum* f. *geronticum* ergab *Parellsäure* u. *Rhizocarpsäure*. Beim Behandeln mit Sodalg. geht letztere in *Nor-rhizocarpsäure* über. Beide SS. geben bei der Veresterung den gleichen *Diäthylester* der *Nor-rhizocarpsäure*, $C_{20}H_{20}O_7$. Prismen aus A., F. 171°. Die *Rhizocarpsäure* ist demnach die Estersäure der *Nor-rhizocarpsäure*. Die früher als *Lepraria candelaris* beschriebene Flechte wird jetzt als sterile Form von *Calicium flavum* erkannt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 1—57. 28/6. [März.] Feuerbach.) POSNER.

G. L. Voerman, *Über die Monocarbonsäuren des Thiophens*. Der Vf. behandelt die Frage der α -*Thiophencarbonsäure*. Durch VICTOR MEYER ist schon auf die Möglichkeit hingewiesen worden, daß sie kein reiner chemischer Körper ist; dann war es aber unbegreiflich, warum sie nicht in ihre Bestandteile zerlegt werden konnte. V. MEYER vermutete, daß α - und β -Säure vielleicht isomorph wären, also in allen Verhältnissen zusammen krystallisieren konnten. Vf. prüfte nun die freien SS. (α u. β , sowie α) in physikochemischer Hinsicht u. daraufhin, ob die Ursache der Eigentümlichkeiten der S. α sich nicht auf B. eines oder mehrerer Molekularverb. oder auf B. von Mischkrystallen von α - u. β -S. zurückführen lasse. In der Tat konnte er durch Best. der Erstarrungskurven von Gemischen der beiden klar zeigen, daß eine B. von Mischkrystallen stattfindet, u. die krystallographische Best. durch F. M. JAEGER ergab, daß die beiden SS. eine Reihe von isodimorphen Gemischen bilden mit einer Lücke für den Gehalt von 22,5% bis zum Gehalt von 61—62% β -S. Die Krystalle zeigen teilweise den Typus der S. α , teilweise den der S. β , diejenigen des Typus α werden weniger und weniger in der Brechung positiv durch Zufügung der S. β u. nahe der Lücke selbst negativ (wie β -S. selbst), behalten indes die charakteristischen optischen Eigenschaften der α -S. Die Krystalle des Typus β zeigen überall negative Doppelbrechung. In bezug auf die elektrische Leitfähigkeit der Gemische ergab sich eine sichtliche Übereinstimmung zwischen

den gefundenen und den nach dem OSTWALD'schen Verdünnungsgesetz berechneten Werten. Man kann daraus auf nichts schließen, was auf eine Verb. zwischen beiden SS. hinweist, weil sie sich ganz und gar wie zwei schwache selbständige SS. verhalten.

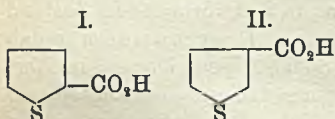
Aus alledem geht hervor, daß die α -S. einen Haltepunkt in der Reihe der Mischkristalle vorstellt und sich aus ungefähr 82—83% α - und 18—17% β -S. zusammensetzt. Der Vf. erhielt auch Anzeichen, daß eine Trennung möglich wäre; als er ein Gemisch aus 85,3% α - und 14,7% β -S. (Erstarrungspunkt 120,3°) aus h. W. umkristallisierte, erhielt er ein Gemisch vom Erstarrungspunkt 121,6°, entsprechend einer Zus. von 89% α - und 11% β -S.; als er ferner ein Gemisch von 70% Ca-Salz der α -S. mit 30% Ca-Salz der β -S. fraktioniert kristallisierte, erhielt er Gemische mit variierendem Gehalt an 60% α - (u. 40% β -) bis zu 92% α - (und 8% β -)Salz, ohne bisher eine der SS. daraus rein gewinnen zu können. — Hin- gewiesen sei noch darauf, daß der entferntere Platz des S-Atoms in der β -S. eine vierfach kleinere Dissoziationskonstante zur Folge hat als bei der α -Säure.

Experimentelles. α -Thiophencarbonsäure (I.); man trägt 11,5 g Acetothienon ($C_4H_3SCOCH_3$) mit 12 g NaOH in 1 l W. ein, setzt portionenweise 40 g $NaMnO_4$, gelöst in 1 l W., zu, läßt über Nacht stehen, erhitzt auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden der grünen Farbe, filtriert, neutralisiert mit HCl bis zur schwach alkal. Reaktion, konzentriert auf etwa 250 ccm und fügt nach dem Erkalten 9 g H_2O_2 von 30%, verd. mit dem eigenen Volumen W., zu. — Monokline (oder auch triklone?) Nadeln aus Lösungsmitteln oder nach dem Schmelzen (nach JAEGER), F. 126,2°; die gesättigte, wss. Lsg. enthält 0,75% S. bei 24,9°; $100 K = 0,0316$. —

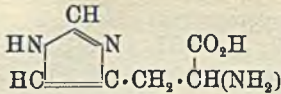
β -Thiophencarbonsäure (II.); Darst. aus β -Thioto- len [zu dessen Herst. aus trockenem, brenzweinsau- rem Natrium und P_2S_5 nach VOLHARD und ERDMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 454) ist es nicht nötig, nur mit kleinen Mengen zu operieren]; man chloriert kochendes β -Thioto- len

unter Zusatz von 10% PCl_5 im direkten Sonnenlicht, bis 2 Atome Cl eingeführt sind, erhitzt das Prod. mit $CaCO_3$ (3 Gewichtsteile des Thioto- lens) und mit W. (10 Gewichtsteile) 4 Stdn. lang auf 130°, destilliert den gebildeten Aldehyd mit Wasserdampf über, reinigt ihn über die Disulfitverb., oxydiert ihn mit $KMnO_4$ u. KOH u. reduziert die beigemengte, im Kern chlorierte S. mittels Na_2Hg in wss. Lsg. — Monokline, prismatische Nadeln (nach JAEGER) aus W., F. 138,4°; die gesättigte, wss. Lsg. enthält bei 25° 0,43%; $100 K = 0,0078$. — α -Thiophencarbonsäure; be- gegnet bei 115° zu schmelzen, ist bei 118—119° vollständig geschmolzen. — Ein eutektischer Punkt der Gemische von α - und β -S. liegt bei 110,8°, mit einer Zus. des Gemisches von 57,5% α - und 42,5% β -S.; eine Leere erstreckt sich von Ge- mischen mit 25% bis zu solchen mit 60,5% β -S. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 26. 293—310. Aug. [Jan.] Amsterdam. Lab. f. organ. Chemie an d. Univ.) BLOCH.

Franz Knoop, *Abbau und Konstitution des Histidins*. (Vgl. auch WINDAUS, KNOOP, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 143; 8. 407; FRÄNKEL, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 156; C. 1905. II. 830; 1906. II. 789; I. 1616.) Es ist dem Vf. gelungen, nacheinander zwei und drei C-Atome aus Oxydesaminohistidin abzu- bauen und so schließlich freies Imidazol aus dem Histidin darzustellen. Damit ist der Beweis für den Imidazolcharakter des Histidins erbracht. Aus Oxydesamino- histidin entsteht bei der Oxydation mit HNO_3 Imidazolglyoxylsäure, aus dieser mit H_2O_2 in saurer Lsg. Imidazolmonocarbonsäure; beim Erhitzen über den Schmelz- punkt verliert diese CO_2 und gibt freies Imidazol. Oxydiert man dagegen Oxydes-



aminohistidin mit Bariumpermanganat und H_2SO_4 (3 Atome O), so entsteht Imidazoleessigsäure. Damit ist die Konstitution des Histidins endgültig aufgeklärt als die eines β -Imidazolalanins (Formel nebenstehend).



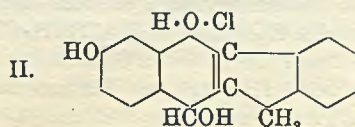
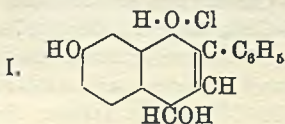
Da nach KNOOP und WINDAUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1166; Beitr. z. chem. Physiol. u.

Pathol. 6. 392; C. 1905. I. 1142. 1462) die Entstehung von o-Diketonen und Formalddehyd bei Einw. von verd. Alkalien auf Glucose in ammoniakal. Lsg. zur B. von Imidazolderivaten führt, die Anwesenheit von Imidazolkörpern nun auch im Eiweißmolekül sichergestellt ist, so gewinnt die Annahme an Wahrscheinlichkeit, daß die im Glucosepaltungsgemisch stattfindende Kuppelung des N auch bei der Synthese von Eiweißkernen im Pflanzenorganismus von Bedeutung sei (Beziehung zwischen Kohlehydraten u. Eiweißmolekül). — Das Histidin, β -Imidazolalanin, zeigt in seiner Seitenkette eine bemerkenswerte Analogie zu den anderen kernhaltigen Eiweißspaltprodd. Phenylalanin, p-Oxyphenylalanin (Tyrosin) u. Indolalanin (Tryptophan). Es steht zu erwarten, daß bei der Fäulnis aus Histidin die homologen Imidazolcarbonsäuren entstehen, genau wie sich aus Phenylalanin Benzoesäure, Phenylessig- und -propionsäure, aus Tyrosin die entsprechenden Oxyssäuren bilden; bei der Darmfäulnis könnten sie dann Anlaß zur B. analoger Fäulnisprodd. im Harn geben, wie es bei den Benzolderivaten die homologen Hippursäuren, bei den Oxyphenylderivaten die gepaarten Schwefel- u. Glucuronsäuren, bei Indolderivaten die indicangebenden Substanzen sind.

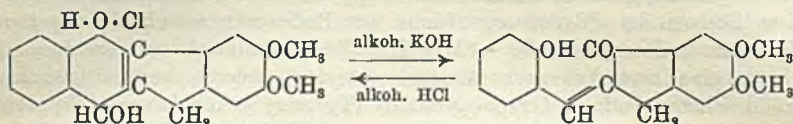
Experimenteller Teil. *Histidin*. Darst. etwas modifiziert nach FRÄNKEL und PAULY. — Imidazolglyoxyssäure, $C_5H_4O_3N_2$; man führt 10 g Histidinchlorid mit $AgNO_3$ in Oxydesaminohistidin über und kocht dieses mit 10 ccm W. und 40 ccm HNO_3 (D. 1,4) 6 Stdn. unter Rückfluß; entsteht auch aus unverändertem Histidin und HNO_3 dieser Konzentration. Bräunt sich bei 220° , ist bei 290° verkohlt; wl. in k. W. und in A.; unl. in anderen organ. Lösungsmitteln. — NH_4 -Salz; Krystallbüschel, mäßig l. in W.; gibt mit $CuSO_4$ krystallinische Fällung. — Oxim, $C_5H_5O_3N_3$; farblose Nadeln, F. 229° . (Bei der Darst. aus Oxydesaminohistidin bildet sich neben der S. ein in NH_3 unl., aus h. W. in Drusen krystallisierender Rückstand, der bei 300° schm. und wahrscheinlich Imidazolaldehyd ist.) — Imidazolmonocarbonsäure, $C_4H_4O_2N_2$; ist auch im Oxydationsgemisch aus Oxydesaminohistidin und HNO_3 enthalten; aus Imidazolglyoxyssäure, Essigsäure und H_2O_2 ; Krystalle (aus W. und A. oder Aceton), Zersetzungspunkt 286° ; ll. in W., unl. in den organ. Lösungsmitteln; gibt mit $AgNO_3$ gallertartigen, mit ammoniakal. Ag-Lsg. keinen Nd. Sublimat fällt. — Phosphorwolframat; Rhomben (aus h. W.), l. im Überschuß. — Imidazoleessigsäure, $C_5H_5O_3N_2 + H_2O$; aus 4 g Oxydesaminohistidin in 100 ccm $\frac{1}{1}$ -n. H_2SO_4 und 7,0 g $Ba(MnO_4)_2$ in 100 ccm H_2O . Fächerförmig angeordnete Nadeln (aus W. + Aceton); F. 220° unter Zers.; ll. in W., swl. in A., unl. in anderen organischen Lösungsmitteln; wird von $HgCl_2$ gefällt. — Phosphorwolframat; dünne, oft farbenartig angeordnete Nadeln. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 111—19. Juni. [22/3.] Freiburg i/B. Med. Abt. d. chem. Univ.-Lab.)

BLOCH.

William Henry Perkin jun. und Robert Robinson, *Einige Derivate des γ -Pyranols, welche mit einigen Derivaten des Brasileins und Hämateins verwandt sind*. (Vorläufige Mitteilung. Vgl. S. 601.) o-Oxybenzaldehyd und seine Derivate



kondensieren sich mit Derivaten des *Acetophenons* oder *Hydrindons* zu Derivaten des γ -*Pyranols*. So erhält man aus β -*Resorcylaldehyd* u. *Acetophenon* beim Sättigen ihrer Lsg. in Eg. mit HCl 7-*Oxy-2-phenyl-1,4-benzopyranolhydrochlorid* (I.) (vgl. BÜLOW, SICHERER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3889; C. 1902. I. 121). Analog entsteht aus 1-*Hydrindon* 7-*Oxy-2,3-indeno-1,4-benzopyranolhydrochlorid* (II.), Kristalle mit 2H₂O. — *Chloroplatinat*, (C₁₆H₁₂O₃)₂·H₂PtCl₆. — *Aurochlorat*, C₁₆H₁₂O₃·HAuCl₄·H₂O. — 7-*Oxy-5,6-dimethoxy-2,3-indeno-1,4-benzopyranolhydrochlorid* entsteht bei der Kondensation von β -*Resorcylaldehyd* und 5,6-*Dimethoxy-1-hydrindon* durch HCl in Methylalkohol. Diese Pyranole entstehen auch aus *o-Oxybenzal-1-hydrindonen* durch alkoh. HCl, in die sie durch alkoh. KOH zurückverwandelt werden:



(Proceedings Chem. Soc. 23. 149—50. 30/5. Ausführliches Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

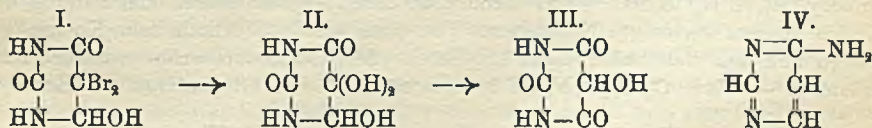
Ernest Fourneau, *Synthetische Ephedrine*. (Forts. von Journ. Pharm. et Chim. [6] 20. 481; C. 1905. I. 232.) Von EMDE (Arch. der Pharm. 244. 269; C. 1906. II. 1420) ist je ein Golddoppelsalz des Cholinchlorhydrats, C₆H₅·CHOH·CH₂·CH₂·N(CH₃)₃Cl, vom F. 104 u. 151° u. ein Platindoppelsalz vom F. 216—218° beschrieben worden. Vf. erbringt den Nachweis, daß das Goldsalz vom F. 151° in der Tat dem erwähnten Cholin, das Goldsalz vom F. 104° und das Platinsalz vom F. 216—218° aber dem Cholin C₆H₅·CH₂·CHOH·CH₂·N(CH₃)₃OH entspricht. — Zur Darst. des Cholins C₆H₅·CH₂·CHOH·CH₂·N(CH₃)₃OH behandelte Vf. das sich von diesem Cholin ableitende Monomethyl- und Dimethylaminderivat (l. c.) mit Jodmethyl und verwandelte das in beiden Fällen entstehende Jodmethylat vom F. 148° (l. c.) durch AgCl in das korrespondierende Chlormethylat C₆H₅·CH₂·CHOH·CH₂·N(CH₃)₃Cl. C₁₂H₂₀ONCl₄Au, Blättchen aus verd. A., F. 103—104°, swl. in W., ll. in A., wird durch sd. W. zers. (C₁₂H₂₀ONCl)₂PtCl₄, kleine orangefarbene Kristalle aus salzsäurehaltigem W., F. 219—220°, swl. in A., relativ ll. in h. HCl-haltigem W. Pikrat, dunkelgelbe Nadeln aus W., F. 143°, zers. sich erst weit oberhalb dieser Temperatur, wl. in k. W., zl. in h. W. Das Chlorhydrat blieb sirupös. Aus der Identität dieser Au- u. Pt-Salze mit den von EMDE beschriebenen vom F. 104, bzw. 216—218° ergibt sich die Stellung der OH-Gruppe in dem aus Allylbenzol u. HOJ entstehenden Jodhydrin zu C₆H₅·CH₂·CHOH·CH₂J.

Zur Darst. des Cholins, C₆H₅·CHOH·CH₂·CH₂·N(CH₃)₃OH, bzw. des *Phenyläthylcarbinoltrimethylammoniumhydrats* erhitzte Vf. das *Chlorhydrin*, C₆H₅·CHOH·CH₂·CH₂Cl, Kp₂₀. 142°, erhalten aus Chlorpropylaldehyd u. C₆H₅MgBr, mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Trimethylamin in Ggw. von Bzl. 5—6 Stdn. auf 126°. Chlorhydrat, C₁₂H₂₀ONCl, oktaedrische Prismen aus absol. A., F. 210° unter Zers. C₁₂H₂₀ONCl₄Au, goldgelbe Nadeln, F. 155°, zers. sich bei 190°, swl. in W., zl. in A. Pt-Salz, kleine Blättchen, zers. sich bei 230°, ohne zu schm., swl. in W., ll. in A. Das freie Cholin zers. sich bei der Dest. im Vakuum in Trimethylamin u. einen mit Zimtalkohol isomeren Alkohol vom Kp₂₁. 101—102°.

Aus Monomethylamin u. dem eben genannten Chlorhydrin entsteht das fünfte synthetische Ephedrin, C₆H₅·CHOH·CH₂·CH₂·NH·CH₃, ölige Fl., Kp₃₁. 170°, kristallisiert aus der gleichen Gewichtsmenge PAe. in glänzenden Prismen vom F. 70°, welche beim Trocknen im Vakuum matt werden und verschmieren. Chlorhydrat, nicht hygroskopische Blättchen aus A. + Aceton, F. 130°, wl. in Aceton. Au-Salz,

F. 108—110°, zers. sich weit oberhalb dieser Temperatur, wl. in W. — *Dimethylaminoäthylphenylcarbinol*, $C_8H_9 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, Kp_{64} . 182°, kristallisiert aus der gleichen Gewichtsmenge PAe. in sechsseitigen Tafeln, F. 55°. Chlorhydrat, $C_{11}H_{16}ONCl$, Blättchen aus sd. absol. A., F. 128°. wl. in Aceton, ll. in sd. absol. A. Au-Salz, Nadeln, F. 120°, zers. sich bei 160°, wl. in W., ll. in A. Pt-Salz, F. 130° unter Zers., ll. in W. Jodmethylat, $C_{13}H_{20}ONJ$, Nadeln aus A. + Ä., F. 118°. Chlorhydrat des Benzoylderivates, $C_{18}H_{21}O_2NCl$, Nadeln aus A. + Ä., F. 167°, ll. in Aceton und A. Chlorhydrat des Cinnamylderivates, Nadeln aus A. + Ä., F. 179°. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 593—602. 16/6.) DÜSTERBEHN.

Henry L. Wheeler u. Treat B. Johnson, *Untersuchungen über Pyrimidine: Über eine Farbprobe für Uracil und Cytosin*. 21. Mitteilung. (Vgl. JOHNSON und HEYL, S. 449.) Wird *Uracil* oder *Cytosin* in Bromwasser gelöst und die Lösung mit Barytwasser im Überschuß versetzt, so entsteht auch in verdünnten Lösungen ein purpurfarbener oder violetter Niederschlag, bezw. eine entsprechende Färbung. Die Bildung des purpurfarbenen Niederschlages beruht darauf, daß Uracil und ebenso Cytosin durch Bromwasser zuerst in *Dibromoxyhydrouracil* (I.) übergeführt werden. Dieses Dibromderivat ist gegen Alkalien sehr empfindlich. Wirkt überschüssiges $Ba(OH)_2$ auf dasselbe ein, so werden die beiden Br-Atome abgespalten und Isodialursäure (II.) gebildet, die dann in Dialursäure (III.) umgelagert wird. Schon BEHREND u. ROSEN (LIEBIGS Ann. 251. 244) haben beobachtet, daß sowohl Isodialursäure als auch Dialursäure mit $Ba(OH)_2$ einen violetten Niederschlag geben. Daß Dialursäure gebildet wird, geht daraus hervor, daß man Alloxantin erhält, wenn man die frisch bereiteten Ba-Nd. in HCl löst, Ba durch verd. H_2SO_4 entfernt u. die Lsg. im Exsiccator zur Trockene verdampft. Dialursäure wird an der Luft zu Alloxantin oxydiert, Isodialursäure dagegen nicht. Das von BEHREND (LIEBIGS Ann. 229. 18) aus 4-Methyluracil dargestellte Dibromoxyhydromethyluracil gibt mit $Ba(OH)_2$ keine Färbung. Auch das von JONES (Ztschr. f. physiol. Ch. 29. 20; C. 1900. I. 285) dargestellte Bromoxyhydrothymin gibt keine Färbung. Isocytosin gibt bei der Einw. von Bromwasser ein mit dem Dibromoxyhydrouracil nicht identisches Bromderivat, das bei vorsichtigem Zusatz von Barytwasser eine intensive blaue Färbung gibt. Diese unterscheidet sich von der durch Cytosin hervorgerufenen Färbung durch den ausgesprochen blauen Ton und besonders dadurch, daß sie bei Zusatz von überschüssigem Barytwasser sofort verschwindet. Dieses Verhalten kann als genaue Probe für Isocytosin benutzt werden. — *6-Aminopyrimidin* (IV.), das zum Vergleich dargestellt wurde, gibt mit Brom- u. Barytwasser keine Färbung.



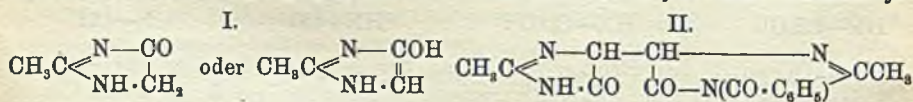
Ausführung der Probe: Ca. 5 ccm der zu prüfenden Lsg. versetzt man bis zu bleibender Färbung mit Bromwasser. Überschüssiges Brom wirkt störend und muß, besonders wenn nur geringe Mengen Uracil oder Cytosin zugegen sind, durch Luft entfernt werden. Auf Zusatz von überschüssigem Barytwasser erscheint dann fast augenblicklich die Purpurfärbung. Sehr verd. Lsgg., welche die Probe nicht direkt geben, verdampft man zur Trockene, nimmt den Rückstand in etwas Bromwasser auf, entfernt das überschüssige Brom u. setzt Barytwasser zu. 0,001 g Uracil gibt dann eine deutlich rötlichblaue oder Lavendelfärbung. Beim Cytosin ist es ratsam, die Lsg. mit Bromwasser zu erwärmen und nach dem Abkühlen wie sonst zu verfahren; doch muß man dann dafür Sorge tragen, daß vor dem Zusatz

des Barytwassers etwas überschüssiges Brom vorhanden ist, weil Dibromoxyhydrouracil bei längerem Kochen mit W. in 5-Bromuracil übergeht, das mit Barytwasser keine Färbung gibt. 5-Bromuracil wird aber durch Bromwasser wieder in Dibromoxyhydrouracil zurückverwandelt. Pikrinsäure wirkt störend und muß vor Ausführung der Probe entfernt werden.

Dibromoxyhydrouracil, $C_4H_5O_3N_3Br_2$ (I.). B. 5 g Uracil werden in 20 ccm W. suspendiert, etwas mehr als 15 g Br_2 zugesetzt u. durch Erwärmen gelöst. Große, farblose Prismen (aus W.), F. 205–206° unter Aufbrausen. Ist in W. leichter l. als Uracil, ll. in A., fast unl. in Ä. Die wss. Lsg. ist neutral, wird aber beim Kochen sauer und scheidet dann 5-Bromuracil aus. Dementsprechend wird durch $AgNO_3$ nicht in der Kälte, wohl aber beim Erwärmen $AgBr$ ausgefällt. Alkoh. KOH ruft in der alkoh. Lsg. ähnlich gefärbte Ndd. hervor, wie $Ba(OH)_2$. Die gefärbten Alkalisalze unterscheiden sich vom Ba-Salz dadurch, daß sie bei der Einw. von W. sofort zers. und entfärbt werden. — *6-Aminopyrimidin* (IV.). B. 2,6-Dichlorpyrimidin (GABRIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1690; C. 1905. I. 1536) wird durch alkoh. NH_3 in 2-Chlor-6-aminopyrimidin übergeführt. 1 g des letzteren verdampft man mit 20 ccm farbloser, konz. HJ zur Trockene und dampft den Rückstand mehrere Male mit SO_2 -Lsg. ein. Die farblose Lsg. behandelt man mit überschüssigem Ag_2SO_4 , entfernt aus dem Filtrate Ag durch H_2S und nimmt den sirupösen Verdampfungsrückstand des Filtrates in sd. A. auf. Es scheidet sich dann ein *saures Sulfat*, $C_4H_5N_3 \cdot H_2SO_4$ (farblose Prismen, F. 143°) aus. Die aus dem sauren Sulfat erhaltene freie Base ist in W. sl. Die wss. Lsg. wird durch Phosphorwolfram- u. Pikrinsäure gefällt. $AgNO_3$ fällt aus der neutralen Lsg. ein in NH_3 l. Ag-Salz. (Journ. of Biol. Chem. 3. 183–89. Juli. SHEFFIELD Lab. of Yale-Univ.)
ALEXANDER.

H. Finger, *Einwirkung von Iminoäthern auf Aminoester*. Vf. hat vor einiger Zeit (Journ. f. prakt. Chem. [2] 74. 154; C. 1906. II. 1124) mitgeteilt, daß sich Benzimidoäther mit Anthranilsäureester zu Chinazolidderivaten kondensieren. Diese Rk. ist jetzt unter Anwendung verschiedener aromatischer Imidoäther und aliphatischer Aminofettsäureester näher studiert worden. Die Resultate sollen später mitgeteilt werden.

Mit aliphatischen Iminoäthern wurden (teilweise in Gemeinschaft mit W. Zeh) folgende Verbb. erhalten: *Methylglyoxalidon*, $C_4H_5ON_3$ (I.). Aus Acetimidoäthyläther und Glycinester in molekularen Mengen unter Kühlung. Weißer Nd. F. 140 bis 141°, sl. in W., unl. in Ä., ll. in h. A. Läßt sich aus Pyridin umkrystallisieren. Chlorhydrat, $C_4H_5ON_3 \cdot HCl$. Aus alkoh. Lsg. durch Krystallisation oder Fällung mit Ä. Zu Drusen vereinigte Nadelchen. Die Base wird von Alkali beim Kochen gespalten und ließ sich bisher nicht alkylieren. Mit Diazoniumverbb. entstehen Azofarbstoffe. — *Verb.* $C_{15}H_{14}O_3N_4$ (II. ?) entsteht aus dem Glyoxalidon mit Benzoyl-



chlorid nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode. Weiße Blättchen aus A. F. 216–218° unter Zers. — *Dibenzoylmethylglyoxalidon*, $C_{15}H_{14}O_3N_2$. Aus der Base mit Benzoylchlorid und Pyridin. Weiße Nadelchen aus A. F. 128°.

III. $C_6H_5 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CH} \cdot \text{C} \text{---} \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$
— *Dibenzylidenmethylglyoxalidon*, $C_{15}H_{14}ON_2$ (III.) durch Erhitzen von Methylglyoxalidon mit Benzaldehyd oder durch Schütteln der alkal. Lsg. der Base mit Benzaldehyd und Fällen mit Essigsäure. Krystalle aus A. F. 218°.

Trichloracetoniiril bildet beim Behandeln mit A. und HCl *Trichloracetamid*. — *Monochloracetiminoäthyläther* nach PINNERS Methode dargestellt, bildet eine bei gewöhnlichen Druck nicht unzersetzt. Fl. Riecht pyridinartig und bewirkt heftige Entzündung der Schleimhäute. (Journ. f. prakt. Chem. [2] 76. 93—97. 20/7. Darmstadt. Inst. f. organ. Ch. d. Techn. Hochschule.)
POSNER.

H. Finger, *Neue Methode zur Darstellung von Chinazolinderivaten*. Vf. findet, daß *Acetiminoäther* u. *Benziminoäther* (wahrscheinlich also alle *Iminoäther*) sich mit *Isatosäure* unter Abspaltung von CO₂ u. A. zu *Anhydroacetyl-o-aminobenzamiden* vereinigen. So wurden die schon bekannten Verbb.: *α-Methyl-β-ketodihydrochinazolin*, C₉H₉ON₂ und *α-Phenyl-β-ketodihydrochinazolin*, C₁₄H₁₀ON₂, erhalten. (Journ. f. prakt. Chem. [2] 76. 97. 20/7. Darmstadt. Inst. f. organ. Ch. d. Techn. Hochschule.)
POSNER.

A. Nürnberg, *Zur Kenntnis des Jodothyris*. (Vorläufige Mitteilung.) Der Vf. studierte den Jodeiweißkörper der Schilddrüse u. dessen Spaltprod., besonders die jodbindenden Gruppen im Jodthyreoglobulin. Er erhielt nach OSWALD ein öliges und ein braunpulveriges Jodothyrin, welche beide jodreich, l. in Alkali, unl. in W. und verd. SS. waren und negative ADAMKIEWICZSche, MILLONSche u. EHRLICHSche (p-Dimethylaminobenzaldehyd) und positive Xanthoproteinrk. gaben; die Biuretrk. fiel beim öligen Prod. negativ, beim pulverigen positiv aus. Mehrstündiges Erhitzen mit W. unter Druck (6 Atm.) ruft positiven Ausfall der MILLONSchen Rk. hervor. Danach ist die Annahme der Jodierung des Tyrosins im Jodthyreoglobulin gerechtfertigt. Im Zusammenhalt mit den BLUMSchen Angaben (Ztschr. f. physiol. Ch. 24. 159) handelt es sich um *Dijodtyrosin*. Das Verhalten des Tryptophans zu p-Dimethylaminobenzaldehyd nach Bearbeitung im PAPINSchen Topf ist ähnlich dem am dejodierten Jodothyrin beobachteten. Das V. von jodiertem Tryptophan im Jodothyrin kann als sehr wahrscheinlich angenommen werden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 125—30. Juni. Charkow. Physiol.-chem. Lab. der Univ.)
BLOCH.

Physiologische Chemie.

F. Scurti u. S. Caldieri, *Über den biologischen Kreislauf der Mineralstoffe in den Seealgen*. Bei Fortführung der Untersuchungen von SCURTI (Gaz. chim. ital. 36. II. 619; C. 1907. I. 281) stellten Vf. fest, daß man bei den Seealgen 2 Gruppen von Elementen zu unterscheiden hat. Die erste Gruppe, umfassend Cl, Ca, Mg, K, Na u. Si, häufen sich allmählich an, entsprechend dem Fortschreiten der Sporifizierung. Nach ihrem Eintritt beobachtet man auch die allmähliche Abnahme an diesen Elementen. Die andere Gruppe umfaßt die 2 Elemente Jod und Phosphor. Über das Verhalten des Jods hat bereits SCURTI (l. c.) ausführlich berichtet. Auch Phosphor wird während der Sporifikation absorbiert, häuft sich aber im Gegensatz zu der ersten Gruppe nach beendeter Reife weiter an, so daß er seinen Höchstgehalt im Winter erreicht. (Staz. sperim. agrar. ital. 40. 225—33. [Febr.] Rom. Agrikulturchem. Vers.-Stat.)
ROTH-Cöthen.

H. Hérissé und Ch. Lefebvre, *Über die Gegenwart von Raffinose in Taxus baccata L.* Vf. isolierten aus den Blättern u. jungen Zweigen von *Taxus baccata* *Raffinose* neben etwas *Saccharose* u. einem neuen Glucosid, dem *Taxicatin*. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 56—62. 16/7. Paris. École sup. de Pharm., Lab. von BOURQUELOT.)
DÜSTERBEHN.

Henry G. Smith, *Neuere Arbeiten über die Eucalypten*. Eucalypten werden

heutzutage, außer in ihrer Heimat Australien, in Amerika, Südafrika, Indien, Algier und Italien kultiviert, ein Zeichen, daß man sich der Wichtigkeit, die diese Bäume als Lieferanten von Nutzholz, äth. Ölen und gerbstoffhaltigen Prodd. besitzen, bewußt geworden ist. In Australien gibt es nicht weniger als 200 genau beschriebene Arten, deren größerer Teil auch chemisch untersucht worden ist; über die hauptsächlichsten Ergebnisse dieser neueren Unterss. berichtet Vf. in seinem Vortrage. Er streift dabei kurz botanische Fragen, soweit sie für das Verständnis der Ergebnisse chemischer Forschung von Bedeutung sind, namentlich auch den Zusammenhang, der sich zeigt in der Aderung der Eucalyptusblätter und dem V. gewisser Bestandteile in den aus ihnen dest. Ölen.

Die Eucalypten sind hauptsächlich äth. Öl liefernde Bäume; die Eucalyptusöle, die in Australien allein jährlich in Mengen in Werte von 40—50000 Pfund Sterl. gewonnen werden, dienen vorwiegend pharmazeutischen Zwecken. Für Parfümeriezwecke geeignet erscheint das Öl von *Eucalyptus Macarthurii*, das weder Cineol, noch Phellandren, dafür aber mindestens 60% *Geranylacetat* neben etwas *freiem Geraniol* enthält; das aus den jungen Schößlingen dieses Baumes, der in Neu-Süd-Wales nahe PADDYS river vorkommt, gewonnene Öl ist eher noch reicher an Ester als das Öl aus ausgereiften Blättern. Eine andere Eucalyptusart, die wegen ihres äth. Öles wertvoll werden dürfte, ist *E. Staigeriana* (lemon scented ironbark), deren Öl nicht weniger als 60% *Limonen* (hauptsächlich die 1. Modifikation) u. 16% *Citral* enthält; das Öl riecht sehr aromatisch, stark an Citronenöl erinnernd. Das Öl von *E. citriodora* besteht zu ungefähr 90% aus Aldehyden, hauptsächlich *Citronellal*; wenn die Gesteungskosten dieses Öles herabgemindert werden könnten, würde es ein gutes Material zum Parfümieren von Seifen usw. abgeben. Diese Art ist ein gutes Beispiel dafür, daß überall, wo sie wächst, das Öl in Zus. und Charakter konstant bleibt; so wird man allgemein nie phellandrenhaltige Öle von *E. Smithii* oder *E. Globulus* erhalten, von *E. dives* und *E. radiata* keine solchen, die irgendwie beträchtliche Mengen von Cineol enthalten, usw.

Die *Cineol* führenden Arten sind die zahlreichsten, da dieser Bestandteil in größerer oder geringerer Menge in den meisten Eucalyptusölen vorkommt. Als hauptsächlichste Lieferanten cineolreichen Öles kommen vornehmlich *E. Smithii*, dann *E. Globulus* in Betracht; andere Arten, die ebenfalls cineolreiche Öle und in guter Ausbeute liefern, sind *E. cordata*, *E. pulverulenta*, *E. Morrisii*, *E. polybractea*, *E. Maidenii* und *E. cinerea*. Was die quantitative Best. des Cineols in diesen Ölen angeht, so hält Vf. die H_3PO_4 -Methode, obwohl sie keineswegs vollkommen ist, für die brauchbarste.

Freie organische Säuren sind bei der Rektifikation roher Eucalyptusöle mehrfach gefunden worden; außer Essigsäure hat man aber bisher keine andere genauer charakterisieren können. *Methyl-, Äthyl-, Isobutyl-* u. *Amylalkohol* wurden im Destillationswasser des Öles von *E. amygdalina* nachgewiesen; Amylalkohol scheint hauptsächlich als Ester der *Eudesmiasäure* im Öle von *E. aggregata* vorzukommen, ebenso in allen den Ölen, die demjenigen von *E. saligna* verwandt sind. *Ester* scheinen in größerer oder geringerer Menge in allen Eucalyptusölen vorzukommen; in größerer Menge finden sie sich u. a. in den Ölen von *E. umbra*, *E. saligna*, *E. cinerea*, *E. Maidenii*, *E. gonicalyx*, *E. botryoides*. In einigen dieser Öle sind Ester der *Valeriansäure* enthalten; wo *Amylvalerianat* vorkommt, findet sich gleichzeitig auch der entsprechende Aldehyd.

Von anderen in Betracht kommenden interessanten Bestandteilen der Eucalyptusöle erwähnt Vf. noch die folgenden und ihr V.: *Eudesmol* (*E. Camphora*), *Aromadendral* (*E. salubris*; alle die als „Box“ bezeichneten Arten, namentlich diejenigen, die kein Phellandren führen), *Piperiton* (*E. piperita*), das charakteristische

Sesquiterpen (E. Dawsoni, E. eximia, E. nova-anglica, E. affinis, E. haemastoma) u. endlich *Pinen*.

Schließlich berichtet Vf. noch über die gerbstoffführenden Ausscheidungen der Eucalypten, die *Kino*-Arten, und die aus diesen bisher isolierten Verb., sowie das V. beträchtlicher Mengen von *Calciumoxalat* in den Rinden gewisser Eucalyptus-Arten. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 851—57. 15/8. [12/6.*] Sydney.) HELLE.

Marco Soave, *Der Stickstoff des Zeins in Beziehung zum Gesamtstickstoff und zum Stickstoff der anderen Proteinsubstanzen im Mais*. Zur Unters. gelangten vier italienische und eine amerikanische Maisprobe. Im Mittel stellt der N des Zeins im Maiskorn 32,65% des Gesamt-N und 36,6% des N der Proteinsubstanzen dar. Vorwiegend oder fast ausschließlich findet sich das Zein im Endosperm. (Staz. sperim. agrar. ital. 40. 193—207.) ROTH-Cöthen.

Marco Soave, *Über die biochemische Funktion des Zeins*. Aus den Unters. geht hervor, daß das Zein aus dem Endosperm, in dem es sich findet (vgl. vorst. Ref.), in das Embryo wandert, sobald die Keimung beginnt. In diesem erleidet dann das unveränderte oder wenig veränderte Zein die hydrolytische enzymatische Einw. (Staz. sperim. agrar. ital. 40. 244—47.) ROTH-Cöthen.

Gino Ettore Marchetti, *Über die Zusammensetzung von Viola odorata L. Vorläufige Mitteilung*. 100 g frische Blumen von *Viola odorata* L., Varietät *Princesse de Galles*, entziehen dem Boden mit der Asche 1,044 g Mineralsubstanz und 100 g Blätter 1,386 g. 100 Tle. Asche der Blumen enthielten: 2,1 CaO, 8,96 P₂O₅, 4,89 MgO, 37,14 K₂O, sowie 18,946 Fe₂O₃ + Al₂O₃; 100 Tle. Asche der Blätter: 5,2 CaO, 6,214 P₂O₅, 31,67 K₂O, 7,6 SiO₂ und 15,45 Fe₂O₃ + Al₂O₃. Auf 100 Tle. frische Blätter ergibt sich 0,0219 CaO, 0,0935 P₂O₅, 0,3877 K₂O, sowie 0,5922 organischer N; auf 100 Tle. frische Blätter 0,072 CaO, 0,0861 P₂O₅, 0,4389 K₂O und 0,8085 organischer N. *Viola odorata* bedarf daher einen Boden, in dem Ca u. P₂O₅ nicht fehlen, und K u. N reichlich vorhanden sind. Mehr als die Blüten entziehen die Blätter Nährstoffe dem Boden, weshalb man gerade die Blätter möglichst als Dünger dem Boden wiedergeben soll. (Staz. sperim. agrar. ital. 40. 234—36. [23/2.] Verona. Landw. Vers.-Stat.) ROTH-Cöthen.

Eug. Charabot und G. Laloue, *Über die Wanderung der Riechstoffe*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 640—46. 20/6.; C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 201—3. [16/7.*] — C. 1907. I. 903. ROURE-BERTRAND FILS.) DÜSTERBEHN.

O. Dony u. J. Van Duuren, *Beitrag zur geregelten Untersuchung der Oxydasen in tierischen Geweben*. Nach einer eingehenden Erörterung der Vorgänge bei der Autoxydation und Katalyse im allgemeinen kommen die Vff. auf die pflanzlichen *Oxydasen*, insbesondere die *Laccase* und *Tyrosinase* von BERTRAND, zu sprechen; die bisherigen Annahmen über ihre Wirkungsweise im Organismus werden einer ausführlichen Kritik unterzogen. Daran schließt sich eine Darlegung unserer heutigen Kenntnisse über tierische Oxydasen, wobei namentlich die Arbeiten von SCHMIEDEBERG, ABELOUS und insbesondere die von MEDWEDEW (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 65. 249; 74. 193; 81. 540; C. 99. I. 849; 1900. II. 771) über quantitative Messungen der Wirksamkeit der *Aldehydase*, d. i. des Enzyms, welches Salicylaldehyd zu Salicylsäure oxydiert, Berücksichtigung finden.

Methoden zur Best. der Oxydationstätigkeit der Gewebe. Zur Ermittlung dieser Größe benutzt man nach dem Vorgange von SCHMIEDEBERG allgemein die Fähigkeit der Oxydasen, *Salicylaldehyd* zu *Salicylsäure* zu oxydieren; die

letztere wird sodann quantitativ bestimmt. Zu diesem Zwecke eignet sich das colorimetrische Verf.; es liefert aber befriedigende Resultate (Fehler 2—3%) nur dann, wenn man in der Weise arbeitet, daß man im Colorimeter die mit FeCl_3 versetzte zu untersuchende Lsg. von reiner Salicylsäure mit einer Salicylsäurelsg. von bekanntem Gehalt vergleicht und das Mittel der oberen u. unteren Ablesung nimmt. Verdünnung der zu prüfenden Lsg. auf gleiche Farbintensität mit der Vergleichslsg. gibt ganz unsichere Werte. Die Färbung der Salicylsäure mit FeCl_3 wird ferner durch die Ggw. freier SS. stark beeinflusst; da Salicylaldehyd die gleiche Farberscheinung gibt, ist er vor der Ausführung der Best. aufs sorgfältigste zu entfernen. Die nicht genügende Beachtung dieser Fehlerquellen dürfte die Resultate der früheren Autoren stark beeinflussen haben. Zur Best. der Salicylsäure in Auszügen tierischer Organe ist das Verf. nicht geeignet. Das alkalimetrische Verf. von ABELOUS (vergl. BARDIER, Experimentaluntersuchungen über den Mechanismus der Oxydationen im Organismus, Toulouse, 1896) liefert stets zu hohe Werte.

Beobachtungen über die Trennung von Salicylsäure und Salicylaldehyd. SO_2 oxydiert sich in äth. Lsg. rascher zu Schwefelsäure als in wss., daneben entstehen wahrscheinlich aus dem Ä. mit Wasserdampf flüchtige organische SS. Die B. der H_2SO_4 erfolgt im Lichte schneller als im Dunkeln. Die Ggw. von Salicylsäure beschleunigt die Oxydation in äth., verlangsamt sie in wss. Lsg. — Da der Best. der Salicylsäure in dem Falle, um den es sich hier handelt, eine Abtrennung des Salicylaldehyds durch Schütteln mit einer Bisulfitlsg. vorausgehen muß, so entsteht stets durch Oxydation der SO_2 -haltigen Ätherlsg. an der Luft H_2SO_4 ; diese ist es also, welche das alkalimetrische Verf. der Best. der Salicylsäure unmöglich macht. — Zur Trennung von Salicylsäure und -aldehyd verfährt man wie folgt: Eine kalt gesättigte Lsg. von Natriumbisulfit bleibt mit dem Aldehyd mindestens 24 Stdn. in Berührung, dann wird gelinde mit Ä. durchgeschüttelt und nach 1—2 Stdn. längstens abgehoben; nur bei dieser Arbeitsweise gelingt es, sämtlichen Aldehyd in die Bisulfitverb. überzuführen. Schüttelt man dagegen von vornherein die äth. Lsg. des Aldehyds mit der Bisulfitlsg., oder läßt man auch nur den Ä. nach dem vorausgegangenen Stehen des Aldehyds mit der wss. Bisulfitlsg. länger als 2 Stdn. damit in Berührung, so bleibt ein Teil des Aldehyds in der Ätherlsg., besonders wenn gleichzeitig noch Salicylsäure zugegen ist. Auch durch dreimaliges Ausschütteln der Ätherlsg. mit der Bisulfitlsg. läßt sich ihr nicht aller Aldehyd entziehen.

Best. der Salicylsäure mit Brom. Salicylsäure liefert mit Brom in saurer Lsg. bei Ggw. von KJ quantitativ Tribromphenol (ELION, Rec. trav. chim. Pays-Bas 7. 211), welches mit Wasserdampf übergetrieben und gewogen werden kann. Bei kleinen Mengen vorhandener Salicylsäure ist das gefundene Tribromphenol zur Umrechnung auf Salicylsäure nicht durch den theoretischen Wert 2,37, sondern durch 2,1 zu dividieren. Die Anwendung der Methode auf aus Organen isolierte Salicylsäure erfordert einige Vorsichtsmaßregeln, die im Original nachzulesen sind.

Extraktion der Salicylsäure aus Auszügen von Organen. Allgemeiner Gang des Versuches. Frische, aufs feinste zerkleinerte Kalbsleber (200—300 g) wird in 0,65%ig. NaF-Lsg. (1 l) suspendiert. Nach 24 Stdn. wird die klar überstehende Fl. abgehoben, mit etwas Soda versetzt, in 2—3 Portionen geteilt, darauf Salicylaldehyd zugefügt und in sorgfältig evakuierter u. verschlossener Flasche einige Tage bei 40° erhalten. Nach beendeter Oxydation koaguliert man durch Zugabe von 2—3 cem verd. H_2SO_4 und Erwärmen auf 85°, filtriert, wäscht sehr sorgfältig mit H_2SO_4 -haltigem h. W. aus, übersättigt die gesamten Filtrate mit Soda u. verdampft zur Trockne. Der Rückstand wird mit A. extrahiert, der Auszug mit W. versetzt und der A. abgedunstet. Die hinterbleibenden 50 cem werden mit HCl neutralisiert, mit 40 g NaHSO_3 versetzt, 24 Stdn. stehen gelassen u. dann

dreimal mit Ä. ausgeschüttelt. Die in den Ätherextrakten enthaltene Salicylsäure wird weiterhin in Tribromphenol übergeführt und gewogen. — Beim Eindampfen einer Salicylaldehyd enthaltenden alkal. Lsg. entsteht keine Salicylsäure, ebenso wenig beim Luftdurchleiten. Bei dem oben angegebenen Verf. wird stets zu wenig Salicylsäure, nämlich nur etwa $\frac{1}{8}$ der vorhandenen Menge, gefunden, offenbar weil ein Teil hartnäckig von den Eiweißstoffen zurückgehalten wird; auch Leitfähigkeitsbest. reiner Eiweiß- u. Salicylsäurelsgg. sprechen dafür, daß die Salicylsäure mit den Eiweißstoffen eine Verb. eingeht. — 5 ccm A. von 95% lösen 1,65 g *Natriumsalicylat*, 5 ccm W., 4,1 g.

Oxydation des Salicylaldehyds durch mit NaF versetzte Auszüge aus Kalbsleber. Die Oxydation geht am besten im Vakuum oder im H-Strome, also bei Sauerstoffabschluß vor sich. Die Tätigkeit der Oxydase, wenn es sich überhaupt um eine solche handelt, besteht also nur darin, daß sie die Übertragung des Sauerstoffs von einem in der Fl. vorhandenen oxydierenden Körper auf den Salicylaldehyd erleichtert. — Die Oxydationsfähigkeit der Organ auszüge nimmt spontan ab, wenn sie sich selbst überlassen sind, und zwar bei höherer Temperatur stärker als bei niederer, doch ist der Rückgang auch bei 0° noch deutlich. Luftzutritt beim Lagern wirkt ebenfalls schädigend. Durch Erhitzen der Extrakte auf 80° und darüber wird die Oxydationswrkg. nicht vernichtet, manchmal bleibt sie sogar fast völlig erhalten. Zusatz von Soda zu den neutralen Extrakten wirkt entgegen der Angabe von MEDWEDEW nachteilig, allerdings nur sehr wenig. — Die Enzymkonzentration im Extrakte ist ohne nachweisbaren Einfluß auf die gebildete Menge Salicylsäure bei gleichbleibender Aldehydkonzentration. Dagegen wächst die Ausbeute an Salicylsäure deutlich bei steigendem Zusatz von Salicylaldehyd u. gleichbleibender Enzymkonzentration, aber nur bis zu einer bestimmten Grenze. — Die Oxydation geht anfangs sehr viel schneller von statten als gegen Ende der Verss. und ist schon nach etwa 2 Tagen beendet. — Die gebildete Salicylsäuremenge ist auch bei möglichst analoger Arbeitsweise großen Schwankungen unterworfen, deren Ursache nicht aufgeklärt werden konnte. Ein wechselnder *Oxyhämoglobingehalt* der Extrakte steht mit den Schwankungen in keinem Zusammenhange, denn absichtlich zugesetztes Oxyhämoglobin beeinflusst die Resultate in keiner Weise. — Oxyhämoglobinsgg. geben selbst im völligen Vakuum nicht nachweisbar Sauerstoff ab, werden aber schnell, wenn auch unvollständig, reduziert, sobald man etwas Blut zusetzt. Das genauere Studium dieses merkwürdigen Verhaltens ist in Angriff genommen. — Die vorliegenden Verss. gestatten keine sichere Entscheidung darüber, ob die Oxydation des Salicylaldehyds in Auszügen tierischer Gewebe auf die Tätigkeit einer *Oxydase* zurückzuführen ist oder nicht; tatsächlich lassen sich alle die gefundenen Eigenschaften auch ohne Annahme eines Enzyms erklären. Die Vff. neigen der letzteren Auffassung zu. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1907. 537—638. Sep. v. DONY. August. HÉNAULT Inst. Solvay.)

MEISENHEIMER.

Hermann Hildebrandt, *Über das biologische Verhalten von Phenylalkylaminen und Phenylalkylammoniumbasen*. Im Anschluß an frühere Unterss. konnte Vf. nachweisen, daß nach Darreichung von Dimethyl-p-toluidin bei Kaninchen außer Dimethyl-p-aminobenzoesäure noch Dimethyl-o-aminophenol entsteht. Auch Dimethyl-o-toluidin erfährt im Kaninchenorganismus eine Oxydation der CH₃-Gruppe zu COOH, die S. konnte jedoch nicht isoliert werden. Dimethylanthranilsäure zeigte eine höhere toxische Wrkg. als die p-Verb. Wird als gepaarte Glucuronsäure ausgeschieden. Die Oxydationen werden vom Organismus am Benzolkern in p-Stellung zu einer am Kern vorhandenen Gruppe ausgeführt. Bei der Unters. der Phenylalkylammoniumbasen zeigte es sich, daß Oxydation des direkt am N. stehenden Benzolrestes aus einer sehr giftigen eine ungiftige Verb. macht, während Oxydation

des durch den Methylenrest vom N. getrennten Benzolrestes aus einer relativ ungiftigen Verb. eine giftige macht. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 470—80. Mai. Halle. Pharmakol. Inst.)

BRAHM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hugo Kühl, *Die alkoholische Gärung durch Hefe*. Zusatz von 5% A. oder 0,5% Essigsäure zu Most verzögern die Gärung durch Reinhefe. In Most, dessen Zuckergehalt auf 40% erhöht ist, bleibt ein beträchtlicher Teil des Zuckers unvergoren; doch ist von diesem Zucker nur ein geringer Bruchteil mit FEHLINGScher Lsg. nachweisbar. (Apoth.-Ztg. 22. 728—30. 28/8.)

MEISENHEIMER.

Matteo Spica, *Über die Reduktion der in einigen Mosten enthaltenen Nitrate während der alkoholischen Gärung*. (Staz. sperim. agrar. ital. 40. 237—43. — C. 1907. II. 996.)

ROTH-Cöthen.

Franz Fuhrmann, *Zur Kenntnis der Bakterienflora des Flaschenbieres*. V. *Bacillus flavus*. VI. *Bacillus cerevisiae* (vgl. Zentralblatt. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 16. 309; 17. 356; C. 1906. II. 621; 1907. I. 365). Der Bac. flavus bildet auf der Gelatineplatte scharfbegrenzte, gelbe Kolonien und verflüssigt die Gelatine sehr langsam. Der auf festen Nährböden erzeugte gelbe Farbstoff ist l. in W. oder verd. Alkalien u. SS. Der Bac. bringt in neutraler Nährbouillon S. hervor, bildet in Peptonwasser kein Indol, fällt beim Wachstum in sterilisierter Milch nach 8 bis 10 Tagen das Casein als schleimige M., die in der Folge wieder gel. wird, u. kann in anorganischen Nährslgg. Asparagin, Ammoniumlactat, -tartrat, -chlorid u. KNO₃ als N-Quellen ausnützen, sofern gleichzeitig besondere C-Quellen in Form von Dextrose, Saccharose, Lactose, bezw. Glycerin dargeboten werden. Lactose wird dabei am wenigsten gespalten.

Der Bac. cerevisiae peptonisiert Gelatine nicht, ist fakultativ anaerob u. bildet in Traubenzuckerbouillon kräftig Gas, das aus 50% CO₂, 39% H₂, 8,5% CH₄ und 2,5% N besteht. Indol wird nur in Spuren in Peptonwasser erzeugt. Er wächst in sterilisierter Milch, ohne sie sichtbar zu verändern, und vermag in mineralischer Lsg. unter Zugabe von Asparagin, Ammoniumtartrat, -lactat u. -chlorid, bezw. KNO₃ als N-Quellen, und Traubenzucker, Rohrzucker, Milchzucker oder Glycerin als C-Quellen mehr oder minder gut zu gedeihen. Gerade hierin unterscheidet sich der Bac. cerevisiae u. in bezug auf seine Wachstumsformen ganz wesentlich vom Bac. coli. Letzterer gedeiht gerade bei Milchzuckergaben gut, während Bac. cerevisiae dann relativ am schlechtesten fortkommt. — Die morphologischen Eigenschaften beider Bacillen werden eingehend geschildert. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 19. 117—27. 13/8. 221—36. 28/8. Graz. Botan. Inst. Techn. Hochschule.)

PROSKAUER.

W. Omelianski, *Kleinere Mitteilungen über die Nitrifikationsmikroben*. IV. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 8. 785; 9. 63. 113; C. 1902. II. 392. 465. 710.) Bei der Färbung der Nitratbildner mit ZIEHLscher Carbofuchsinlsg. kann man verschiedene Bilder erhalten. Die besten Resultate erhält man bei Anwendung der von THESING (Arch. f. Hyg. 50. 254) zur Sporenfärbung empfohlenen Methode, die Vf. in geeigneter Weise modifiziert hat. — Der Nitritbildner, der aus Petersburger Boden gezüchtete Nitrosococcus, färbt sich gut nach GRAM, während der Nitratbildner sich durch GRAM entfärbt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 19. 263—64. 28/8. St. Petersburg. K. Inst. f. exper. Med.)

PROSKAUER.

W. Wächter, *Zur Kenntnis der Wirkung einiger Gifte auf Aspergillus niger*. Chininchlorhydrat wirkte bedeutend giftiger, als nach den bisherigen Angaben erwartet wurde. Die Giftigkeit läßt sich völlig durch HCl aufheben, wenn man davon so viel zusetzt, als zur B. des sekundären Salzes erforderlich ist. Die HCl ist nur dann für den Aspergillus giftig, wenn sie im Überschuß und in genügender Konzentration anwesend ist. CuSO_4 und Chinin, ebenso Carbonsäure und Chinin mit oder ohne HCl summieren sich bezüglich ihrer Giftigkeit; indessen sind die Resultate nicht immer eindeutig wegen der chemischen Veränderungen durch das Pepton der Nährlg. Die Wrkg. des CuSO_4 scheint durch HCl verstärkt, die der Carbonsäure abgeschwächt zu werden. Die toxische Wrkg. der Salicylsäure läßt sich durch HCl ziemlich erheblich steigern; ebenso wirkt HgCl_2 giftiger bei Ggw. von NaCl oder HCl in der Nährlg., als allein. Jodkalium u. KClO_3 , für sich allein der Nährlg. zugesetzt, wirken wenig giftig; werden sie gleichzeitig angewendet, so tritt Giftigkeit durch das ausgeschiedene Jod ein. Die Ursache der Jodausscheidung ist durch die B. von Oxalsäure bedingt. Die Konidienbildung unterdrückende Wirkung des Fluornatriums kann bis zu einem gewissen Grade durch NaCl aufgehoben werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 19. 176 bis 184. 13/8. 272—88. 28/8. [Februar.] Berlin-Dahlem. Pflanzenphysiol. Inst. d. K. Gärtnerei-Lehranstalt.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Rosengren, *Das Säuern des Rahms bei niedriger Temperatur*. Unter „normaler Säuerung“ wird das Reifen des Rahms in 18—20 Stunden verstanden u. als geeignetste Temperatur hierfür eine solche von 16—20° gehalten. Da Rahm im allgemeinen pasteurisiert und hierauf auf 10—12° abgekühlt wird, so muß er vor dem Einleiten der Säuerung erwärmt und nach deren Beendigung wieder auf die günstigste Ausbutterungstemperatur von 10—12° abgekühlt werden. Vf. hat nun durch Verss. nachgewiesen, daß das Säuern auch bei relativ niedrigen Temperaturen (12°) normal verläuft und somit das verteuerte und zeitraubende Erwärmen und Abkühlen des Rahms vermieden werden kann. Es ist indes hierbei zu beachten, daß je nach der Temperatur der Säuerung die für das Ausbuttern geeignetste Temperatur — d. i. eine solche, bei der die Butter nach Schluß des Ausbutterns eine zu ihrer Bearbeitung passende Konsistenz hat — wechselt; ist erstere hoch (ca. 16 bis 20°), muß letztere niedrig sein (ca. 10—12°), ist erstere niedrig (ca. 12—14°), muß letztere höher sein (ca. 15—16°). Es ist also, je nach zeitlichen und örtlichen Verhältnissen, die Anfangstemperatur für die Säuerung so zu wählen, daß sich die Endtemperatur zugleich nahezu zum Ausbuttern eignet. Einen schädlichen Einfluß auf den Ertrag an Butter und deren Güte scheint die bei niedrigen Temperaturen verlaufende Säuerung nach den bisherigen Erfahrungen nicht auszuüben, auch ist hierbei eine größere Menge „Säure“ zur Einleitung der Säuerung nicht erforderlich. (Maelkeritidende 19. 818—25. Alnarp (Schweden); Milch-Ztg. 36. 338—39. 20/7. Ref. J. KAUFMANN.)

RÜHLE.

H. Grosse-Bohle, *Die hygienische Überwachung des Verkehrs mit Milch*. Es genügt nicht mehr, Fälschungen der Milch aufzudecken und zu verhüten, sondern es muß, namentlich im Hinblick auf die hohe Säuglingssterblichkeit, die Milch auch in bezug auf ihre Sauberkeit u. ihren Zersetzungsgrad, in gewissen Fällen auf das Vorhandensein ungekochter Milch u. oft auf Konservierungsmittel geprüft werden. Die Angaben über den Schmutzgehalt der Milch gehen weit auseinander; als Durchschnittswerte hierfür werden angegeben 1,79—27,6 mg in 1 l. Die „Verein-

barungen“ sehen 10 mg in 1 l als zulässigen Höchstgehalt an. Von den verschiedenen Verf. der *Best. des Milchschnitzes* hält Vf. das GERBERSche für das geeignetste; es ist nötig, die Milch 24 Stdn. lang in den Schmutzfängern zu lassen; der Schmutz hat sich dann im graduierten Teile desselben abgesetzt. Vf. hat gefunden, daß bis 10 mg Schmutz u. etwas darüber das Gewicht des trockenen Schmutzes u. das Volumen des Bodensatzes in dem $\frac{1}{2}$ l fassenden Schmutzfänger einander annähernd proportional sind, derart, daß 10 mg Schmutz in 1 l etwa $\frac{1}{10}$ ccm Schmutz im Schmutzfänger, 5 mg Schmutz etwa $\frac{1}{20}$ ccm entsprechen. Da Marktmilch zumeist unter 5 mg Schmutz in 1 l enthält, ist Vf. der Ansicht, daß eine Milch mit mehr als 5 mg (entsprechend 0,05 ccm) in W., A. und Ä. unl. Schmutzes in 1 l als verdorben im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes bezeichnet werden sollte. Es ist hierbei zu berücksichtigen, daß nur der kleinere Teil (nach LÜHRIG 10%) des in die Milch gelangten Kuhkotes sich unl. abscheidet, während der größere Teil sich löst; es würden also 5 mg Schmutz etwa 50 mg Kuhkot in 1 l entsprechen. Zur Erkennung des Zersetzungsgrades, der Frische der Milch dient die *Best. des Säuregrades* u. die Prüfung mittels der *Alkoholprobe*. Vf. schlägt vor, erstere genau nach dem Verf. von SOXHLET-HENKEL durch Titration von 50 ccm, mit 2 ccm 2%ig. alkoh. Phenolphthaleinlg. versetzter Milch mit $\frac{1}{4}$ -n. NaOH zu bestimmen und den gefundenen Wert auf 100 ccm Milch zu beziehen; nach den Erfahrungen des Vfs. liegt der Säuregrad frischer, sofort nach dem Melken gekühlter Milch zwischen 5,5 und 7,2, zumeist zwischen 6 u. 6 $\frac{1}{2}$ Graden. Zu der *Alkoholprobe* benutzt Vf. 70%ig. u. 50%ig. A. Milch mit etwa 8 Säuregraden gerinnt selbst mit dem doppelten Volumen des ersteren versetzt nicht, mäßig zersetzte Milch (8—9 Säuregrade) gerinnt damit, aber nicht mit dem doppelten Volumen 50%ig. A., Milch mit 9 Säuregraden und mehr gerinnt auch mit letzterem. Da Milch, die mit dem doppelten Volumen 50%ig. A. gerinnt, bereits sauer riecht u. sich nicht mehr unverändert kochen läßt, so hält es Vf. nicht für zu weitgehend, wenn Milch, die diese Probe nicht aushält, als verdorben im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes beanstandet wird. Über den wirklichen Säuregehalt der Milch gibt ihr Verhalten gegen A. verschiedener Konzentration besseren Aufschluß als die Best. ihrer Acidität gegenüber Phenolphthalein, da diese nicht allein von der gebildeten Milchsäure, sondern auch von dem normalen, aber etwas schwankenden Gehalt an sauer reagierenden Milchbestandteilen bedingt wird. Der *Nachweis ungekochter Milch* dient zur Kontrolle von Sterilisierungsapp. und -anstalten. Von den beiden am meisten hierzu gebrauchten Rkk., der von ARNOLD und der von STORCH, ist die letztere viel empfindlicher, indem sie noch den sicheren Nachweis von 2—3% roher Milch in gekochter gestattet; sie wird ausgeführt, indem zu 10 ccm Milch etwa 5 mg festes p-Phenylendiamin u. 1 Tropfen 2—3%ig. H₂O₂ zugesetzt wird. Zum *Nachweis von Formalin* versetzt Vf. 10 ccm Milch mit 2 ccm konz. HCl und nach dem Durchschütteln mit 1 ccm mit SO₂ entfärbter Fuchsinlg., enthaltend 1 g reines Rosanilinchlorhydrat in 1 l. Größere Mengen Formalin sind nach 10—15 Minuten, kleinere nach einigen Stunden an einer rotviolettten Färbung der Milch zu erkennen. Nach 12 Stunden ist die größte Farbenstärke erreicht, die zu einer colorimetrischen Best. benutzt werden kann; es lassen sich noch 0,005—0,01 ccm Formalin SCHERING in 1 l, d. h. 1 Tropfen in 5—10 l Milch nachweisen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 14. 78—89. 15/7. [11/5.*] Cöln a. Rh.)

RÜHLE.

A. Bömer, zum Teil in Gemeinschaft mit A. Schemm und G. Heimsoth, *Beiträge zur Kenntnis der Glyceride der Fette und Öle. I. Über den Gehalt des Rinds- und Hammeltalg an Tristearin*. Es ist als erwiesen anzusehen, daß bei starker Fettfütterung die Fettsäuren des Futterfettes zum Teil in das Milch- und Körperfett übergehen; hieraus folgt aber nicht, daß die Glyceride des Futterfettes

als solche an diesem Übergange teilnehmen; es spricht hiergegen u. a. die Tatsache, daß das Phytosterin des Futterfettes nicht in das Körperfett übergeht, was ohne völlige Zers. des Futterfettes nicht gut denkbar ist. Seitdem feststeht, das in den Tier- und Pflanzenfetten die verschiedensten gemischten Glyceride vorkommen, ist zu hoffen, daß sich aus der Kenntnis der Art der Glyceride der einzelnen Fette, namentlich der tierischen, Verff. zu deren Unterscheidung gewinnen lassen werden.

DUFFY (Quart. Journ. Chem. Soc. 5. 197; Journ. f. prakt. Chem. [1] 57. 335. [1852]) und HEINTZ (Journ. f. prakt. Ch. [1] 66. 1. [1855]) haben wahrscheinlich zuerst — vergeblich — versucht, reines Tristearin aus Rinds- und Hammeltalg zu gewinnen; ersterer gibt zur Ermittlung der chemischen Reinheit der Glyceride drei Wege an: 1. Fortgesetzte Krystallisation darf keine Änderung im F. des Fettes hervorbringen. — 2. Der krystallisierte Teil und der in der Mutterlauge gelöst bleibende, nach dem Verdunsten dieser, müssen denselben F. haben oder dürfen hierin nur sehr wenig voneinander abweichen. — 3. Die bei der Verseifung gebildete S. darf ihren F. nicht ändern. HANSEN (Arch. f. Hyg. 42. 1; C. 1902. I. 1115), sowie KREIS u. HAFNER (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 7. 641; C. 1904. II. 413) haben in Rinds- und Hammeltalg ein Palmitodistearin als in Ä. unlöslichstes Glycerid gefunden.

Vff. erklären den doppelten F. von aus dem Schmelzfluß schnell abgekühlten Glyceriden durch das Vorliegen zweier physikalisch verschiedener Modifikationen; es bildet sich zunächst eine labile Modifikation, die bei dem sogen. ersten F. (Tristearin 55°) in die stabile übergeht, welche den zweiten F. zeigt (Tristearin 72°); aus Lsgg. krystallisierte Glyceride besitzen nur einen F., und zwar annähernd den der stabilen Modifikation. Diese Umwandlung der labilen in die stabile Modifikation findet auch allmählich bei Zimmertemperatur statt; die letztere entsteht auch aus einem Schmelzfluß sofort bei sehr langsamem Abkühlen desselben. Vff. nennen den sogen. „ersten“ F. den „Umwandlungspunkt“.

Untersuchungsverfahren der Vff. In bezug auf die Herst. der Schmelzröhrchen, Einbringung der Substanz in diese usw. wird auf frühere Angaben (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 1. 82; C. 98. I. 638) verwiesen, ebenso hinsichtlich der Korrekturen der beobachteten FF. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 4. 1071; C. 1902. I. 225). Es wurde stets ein und dasselbe HUGERSHOFFsche Normalthermometer verwendet, das bis zum Teilstreiche —20° in die als Heizflüssigkeit benutzte konz. H₂SO₄ eintauchte. Die angegebenen Temperaturen sind unkorrigiert. Die Ausführung der Schmelzpunktbestimmungen geschah so, daß in das Schmelzröhrchen stets die aus Lsg. krystallisierte Substanz hineingebracht und ihr F. bestimmt wurde. Hierauf wurde das Thermometer samt Schmelzröhrchen aus der Heizfl. herausgenommen, sofort etwa 10 Sekunden in W. von 15° eingetaucht, hierauf in ein anderes H₂SO₄-Bad von Zimmertemperatur gebracht und dieses sofort wieder erwärmt. In der Nähe des erwarteten Umwandlungspunktes wurde die Heizflamme entfernt und als dieser diejenige Temperatur vermerkt, bei der die Substanz durchscheinend oder ganz durchsichtig geworden war. Bei weiterem Steigen der Temperatur wurde die Substanz wieder trübe und undurchsichtig; es geschah dies etwa 5° über dem Umwandlungspunkt; von da ab fiel die Temperatur in 5—10 Minuten wieder bis nahe auf diesen. Nun wurde wieder erhitzt und die Temperatur, bei der die Substanz schmolz, d. h. klar und flüssig wurde, als F. angegeben. Bei reinen Glyceriden fällt der F. der aus Lsg. krystallisierten Substanz mehr oder weniger mit dem F. der aus Schmelzfluß wieder erstarrten Substanz zusammen; liegen aber Gemische mehrerer Glyceride vor, so kann dieser 3—4° unter jenem liegen. Aus diesen und anderen Gründen muß jener F. als maßgebend angesehen werden; die Best. dieses behält dabei ihre Bedeutung, indem das Verhältnis beider FF. zueinander Schlüsse auf die Rein-

heit der Glyceride zuläßt. Die FF. der natürlichen Fettsäureglyceride liegen zum Teil so nahe beisammen, und ihre Löslichkeitsverhältnisse sind so ähnlich, daß es leicht vorkommen kann, daß, wenn nicht große Substanzmengen in die Mutterlauge übergehen, der F. der erhaltenen Krystalle bei 3—4maligem Umkrystallisieren derselbe bleibt, ohne daß ein einheitlicher Körper vorliegt. Infolgedessen gibt nur der zweite von DUFFY (s. o.) angegebene Weg einen Anhaltspunkt für die Einheitlichkeit eines Glycerides und auch nur dann, wenn derartig umkrystallisiert wird, daß das eine Mal der größte Teil des gelösten Körpers wieder ausgeschieden wird, und das andere Mal der größte Teil desselben in der Mutterlauge bleibt. Noch zuverlässiger ist es, derartig umkrystallisieren, daß man nur so viel Lösungsmittel und so geringe Temperaturen anwendet, daß der größte Teil der Substanz wieder ausgeschieden wird, und daß man dies so oft (20—30 mal) wiederholt, bis sich keine Krystalle mehr ausscheiden. Haben dann die in den einzelnen Mutterlauge gelösten Glyceride und die jedesmal erhaltenen Krystalle die gleichen FF., so ist anzunehmen, daß ein einheitliches Glycerid vorliegt. Vff. nennen eine derartige Aufteilung einer Substanz „Fraktionierte Lösung“; sie ist bei der Unters. des Hammeltalg durchgeföhrt worden. Zur Erkennung der Natur der einheitlichen Glyceride dient die Best. der VZ., der SZ. bzw. des Mol.-Gew. der abgeschiedenen Fettsäuren, sowie deren F.

Untersuchung. Vff. haben ihre Unterss. über die Glyceride der Fette und Öle am Rinds- und Hammeltalg begonnen, da in beiden Fetten bislang nur 3 SS. gefunden worden sind, die Verhältnisse also hier wahrscheinlich am einfachsten liegen. 1. Untersuchung von Rindstalg. Zur Darst. der Glyceride wurden 250 g Rindstalg aus 750 g Ä. umkrystallisiert; nach 3tägigem Stehen im bedeckten Becherglase bei 15—20° wurden 63,8 g Krystalle erhalten. Nachdem sie nach oben angegebenem Verf. 20mal aus Ä. umkrystallisiert worden waren, zeigte das schließlich erhaltene Glycerid folgende FF.:

aus Lsg. krystallisiert
72,1°

aus Schmelzfluß erstarrt
(55,0° Umwandlungspunkt). 71,7°.

u. erwies sich bei näherer Unters. als fast reines Tristearin. Die in den Mutterlauge vom Tristearin enthaltenen Glyceride wurden auf Palmitodistearin untersucht, indes nur ein unreines Tristearin (F. aus Lsg. 70,0°, aus Schmelzfluß 69,0°) gefunden. Der Gehalt des untersuchten Rindstalg an Tristearin belief sich auf etwa 1½%. Eine den Vff. von KREIS überwiesene Probe des von HAFNER aus Rindstalg dargestellten Palmitodistearins erwies sich als mit etwa 15% Tristearin verunreinigt. — 2. Untersuchung von Rindspreßtalg. 1 kg wurde in 2 l Benzol gelöst; nach 2 Stunden wurde vom Krystallbrei abgesaugt, dieser nochmals aus Benzol umkrystallisiert und aus den Mutterlauge 2 weitere Krystallisationen erhalten. Diese wurden, wie oben angegeben, wiederholt aus Benzol (nur je einmal aus Benzol + Ä. oder A. und aus Aceton) umkrystallisiert und dadurch ein Glycerid dargestellt, das sich als reines Tristearin erwies u. in einer Menge von 4—5% in dem untersuchten Preßtalge vorlag. Über die Unters. der in den Mutterlauge vorhandenen Glyceride soll demnächst berichtet werden. — 3. Untersuchung von Hammeltalg. 1,5 kg wurden fraktioniert aus Ä. krystallisiert, die 3 Fraktionen jede für sich weiter zerlegt und die so erhaltenen 9 Unterfraktionen nach ihren Schmelzpunkten vereinigt zu 2 Fraktionen, von denen die erste die Glyceride mit den Schmelzpunkten über 60°, die zweite die Glyceride mit den Schmelzpunkten zwischen 55 u. 60° umfaßte. Beide wurden dann, um sie von ölsäurehaltigen Glyceriden zu befreien, nach KREIS und HAFNER jodiert. Die aus Lsg. krystallisierten, gereinigten Glyceride zeigten dann die FF. entsprechend von 65,5 u. 58,8°. Sie wurden nun 38-, bzw. 37mal aus Ä.

zum Teil aus Benzol fraktioniert umkrystallisiert; von der 13., bezw. der 34. Fraktion ab bestanden sowohl sämtliche Krystalle beider Reihen, als auch die in den Mutterlaugen enthaltenen Glyceride aus einem einheitlichen, bei rund 72° schmelzenden Körper, der sich bei der Unters. als Tristearin erwies und in einer Menge von ca. 3% vorlag. Auf die Einzelheiten der Unters. der 3 Talproben kann hier nicht eingegangen werden. Über die Krystallform und die Löslichkeitsverhältnisse des Tristearins soll demnächst berichtet werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 14. 90—117. 15/7. [11/5*.] Münster i. W.) RÜHLE.

W. Arnold, *Beiträge zum Ausbau der Chemie der Speisefette*. Vf. bespricht zunächst als Fortsetzung und Ergänzung seiner früheren Arbeit (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 10. 201; C. 1905. II. 1129) eingehend die einzelnen Untersuchungsverf. unter Berücksichtigung verschiedener Verbesserungen und Angabe der einzuhaltenden Versuchsbedingungen und hiernach die Unterss. über die Zus. von POLENSKESchen Fettsäuren und die Ursachen verschieden hoher POLENSKESchen Zahlen. Die gebräuchlichen Speisefette sind nach der Höhe ihrer POLENSKESchen Zahlen einzuteilen in: 1. Rinds- und Schweinefette, butter- u. cocosfettfreie Margarinen, Speiseöle. — 2. Butterfette. — 3. Cocosfette. — 4. Mischungen von Speisefetten. Die Fette der Gruppe 1. besitzen POLENSKESche Zahlen von etwa 0,5, deren SS. hauptsächlich aus Palmitinsäure bestehen. Die Höhe der POLENSKESchen Zahlen von Butterfett wird bedingt von der Capryl-, Caprin-, Laurin- u. Myristinsäure, vielleicht auch von der Palmitinsäure; aus dem wechselnden Gehalte der Butter an diesen SS. folgt das starke Schwanken der POLENSKESchen Zahlen. Da Cocosfett infolge seines hohen Gehaltes an Capryl- und insbesondere an Laurinsäure (etwa 60%) die POLENSKESche Zahl von Butter beeinflusst, so wäre die Ggw. von Cocosfett in Butter mit zu hoher POLENSKEScher Zahl als Ergänzung dieser durch eine „Caprylsäurezahl“ und eine „Laurin-Myristinsäurezahl“ zu erweisen; erstere steht noch nicht zur Verfügung, da der Caprylsäuregehalt von Butterfett noch nicht genügend hinsichtlich seiner Höhe feststeht, letztere kann man schaffen, wenn man zur Best. der POLENSKESchen Zahl unter sonst gleichen Bedingungen kleine Mengen Butterfett, etwa 0,5 g, verwendet. Die Caprylsäure bleibt hierbei zumeist gelöst, während von der Laurin-Myristinsäure im Verhältnis eine weitaus größere Menge überdestilliert, so daß diese S. die anderen Säuren weitaus überwiegt. Die Best. des Mol.-Gew. gibt dann in diesem, wie in allen anderen Fällen einen Einblick in die Zus. des Fettsäuregemisches. Bei Mischungen von Fetten der Gruppen 1. und 3. gibt die Best. der Laurin-Myristinsäurezahl u. des Mol.-Gew. ihrer SS. einen wertvollen Anhalt zur Beurteilung.

Vf. gibt sehr eingehend an verschiedenen Beispielen an, wie die soeben ganz gedrängt wiedergegebenen Ausführungen zur Beurteilung eines Fettes heranzuziehen sind. Infolge der Reichhaltigkeit und des Umfanges dieser Besprechung muß auf eine kurze Wiedergabe dieses Teiles der Arbeit verzichtet werden.

Der sichere Nachweis kleiner Mengen von Cocosfett und Butterfett, für sich oder nebeneinander, in Rindsfett, Schweinefett und in Margarine durch das Prinzip der Alkohol-anreicherung. Kleine Mengen Cocos- oder Butterfett entziehen sich leicht dem sicheren Nachweise; hier hat das Anreicherungsverf. einzutreten, dessen sich bereits MECKE (Ztschr. f. öffentl. Ch. 10. 8; C. 1904. I. 758) und MORRSCHÖCK (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 7. 586; C. 1904. II. 159) bedienten. Vf. verfährt hierzu folgendermaßen: 150 g des zu untersuchenden Fettes werden mit 1100 ccm 95%ig. A. in einem 2 l-Kolben am Rückflußkühler 1 Stunde lang gekocht; darauf läßt man 4—5 Stunden bei 12—14° stehen, filtriert den Alkoholauszug und destilliert den A. ab. Der ölige Rückstand, das sog. Alkoholfett, wird auf dem Wasserbade erwärmt, bis es wasser- und alkoholfrei geworden ist,

was etwa 1 Stunde dauert. Das vom Alkoholauszug getrennte, ungelöst gebliebene Rückstandsfett wird geschmolzen und etwa 20 g davon zu demselben Zweck wie das Alkoholfett erwärmt. Die Menge des aus 1 l Filtrat erhaltenen Alkoholfettes beträgt bei Schweine- und Rindsfetten, sowie bei cocos- u. butterfettfreien Margarinen 6—9 g. Vf. hat nun eine Reihe reiner Rinds- und Schweinefette u. Margarine nach diesem Verf. behandelt und hierauf die Ausgangsfette, die Alkohol- und die Rückstandsfette in üblicher Weise untersucht; die dabei gewonnenen analytischen Zahlen wurden als Grundlage für die Beurteilung gemischter Fette benutzt. Es ergibt sich durch diese Unterss., daß die Refraktometer- und Jodzahlen, die REICHERT-MEISSLSchen und POLENSKESchen Zahlen der Alkoholfette zum Teil erheblich höher sind, als sie die Ausgangs- und Rückstandsfette besitzen, u. daß die Verseifungszahlen der Alkoholfette erheblich kleiner als die der Ausgangs- und Rückstandsfette sind. Dieselben Beziehungen bestehen auch zwischen den einzelnen Zahlen der nichtflüchtigen SS. Das Alkoholfett wird daher folgende Stoffe enthalten: 1. Ester wirklich leichtflüchtiger Fettsäuren. — 2. Unverseifbare Körper (Rohcholesterin). — 3. Olein. — 4. Freie Fettsäuren. Aus dem Vorstehenden folgt, daß die Höhe der POLENSKESchen Zahlen u. die Beschaffenheit ihrer SS. während der Dest. den Ausgangspunkt für die Beurteilung von Alkoholfetten bilden. Vf. führt diese Verhältnisse auf Grund zahlreicher Beispiele näher aus, Erörterungen, die einer kurzen Wiedergabe nicht zugänglich sind. Es sei nur erwähnt, daß die Anreicherungen so erheblich sind, daß man nach diesem Verf. in Mischungen von Rinds- und Schweinefett und butterfettfreier Margarine mit Cocosfett noch so kleine Mengen des letzteren nachweisen kann, wie sie in Wirklichkeit nur selten gefunden werden dürften. Es werden z. B. 1% Cocosfett auf 10—12%, 5% auf 32% und 10% auf 60% angereichert. Anreicherungsverss. mit reinem u. cocosfettartigem Butterfett führten nicht zum Ziele, offenbar weil Cocos- und Butterfett in ähnlichem Verhältnisse in A. l. sind; vielleicht haben ähnliche Verss. mit anderen Lösungsmitteln Erfolg. Die schwierige Frage des Nachweises von Cocosfett und Butterfett ist nur mit Hilfe von Verff. zu lösen, die das Cocosfett in mehr oder weniger reiner Form zu gewinnen gestatten. Den Beschluß der Arbeit bildet die Angabe eines für die Unters. von Speisefetten besonders geeigneten Analysenganges. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 14. 147—98. 15/7. München. Kgl. Unters.-Anst. f. Nahrsg.- u. Genußmittel.)

RÜHLE.

V. Boulez, *Die Ranzigkeit der Fettkörper*. Vf. betont, daß er schon vor 12 Jahren erkannt hat, ohne allerdings es zu veröffentlichen, daß beim Ranzigwerden vor allem die ungesättigten Fettsäuren verändert werden. So sank ihr Gehalt in einem Falle von 52—38%, und es findet beim Ranziditätsprozeß offenbar eine Hydrolyse der Fettsäure, bezw. ihres Salzes unter Bindung von 1 Mol. W. statt. Neuerdings ist auch WINCKEL (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 9. 90; Apoth.-Ztg. 20. 690; C. 1905. I. 696; II. 1040) zu ähnlichen Ansichten über den Ranziditätsprozeß gelangt. (Les Corps Gras 34. 35. 15/8.) ROTH-Cöthen.

Otto Krug, *Die Beschaffenheit des Weinextraktes, ein Kennzeichen zur Beurteilung des Weines*. Das Aussehen der in der vorgeschriebenen Weise erhaltenen Extrakte von Nachweinen (Trester- und Hefenweinen) und von Kunstprodd. im Sinne des § 3 des Weingesetzes vom 24/5. 1901 weist für den erfahrenen Weinanalytiker so stark hervortretende Unterschiede gegenüber den Extrakten von Naturweinen auf, daß sie geeignet sind, eine brauchbare Unterlage für die Beurteilung eines Weines abzugeben. Die einzelnen Merkmale sind erschöpfend nicht zu beschreiben; allgemein ist zu sagen, daß Extrakte von Naturweinen und reell ge-

zuckerten Weinen aus einer dunkel gefärbten, fast plastischen, glänzenden Substanz bestehen, die von zahlreichen Bläschen durchsetzt ist, während solche von Nachweinen und analysenfest gemachten Prodd. fast durchweg eine mehr körnige, krystallinische Beschaffenheit zeigen, ohne Glanz zu besitzen und B. von Bläschen aufzuweisen. Vorbedingung für Heranziehung dieses Merkmales ist, daß der Wein völlig vergoren und gesund ist. Verwendung von Obstwein, insbesondere des extraktreichen Birnenweines zum Zwecke der Verfälschung von Traubenwein ist durch die Kostprobe zu erkennen. Der Extrakt solcher Verschnitte zeigt ziemlich normale Beschaffenheit. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 14. 117—20. 15/7. [11/5.*] Speyer.) RÜHLE.

Ch. Girard, *Die Destillation des Weines im Vakuum*. Branntweine, gewonnen durch Dest. über freiem Feuer einerseits und im Vakuum andererseits, zeigten folgende Zus.:

	Rotwein, destilliert		Weißwein, destilliert	
	über freiem Feuer	im Vakuum	über freiem Feuer	im Vakuum
Alkohol	45°	42°	44°	45°
Grade SAVALLE	9°	2,5°	über 15°	5°
Säure	0,0960	0,0457	0,1690	0,0213
Aldehyde	0,0522	0,0134	0,1060	0,0416
Furfurol	0,0025	0,0002	0,0440	0,0001
Äther	0,2855	0,1378	0,3320	0,0782
Höhere Alkohole	0,1500	0,1275	0,2350	0,2350
Koeffizient d. Nebenbestandteile	0,5862	0,3246	0,8860	0,3762

Im übrigen sei verwiesen auf GIRARD und TRUCHON (S. 1006). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 742—44. 5/7.) RÜHLE.

V. Martinand, *Über den Ursprung der Farbstoffniederschläge in den Rotweinen*. Nach den Erfahrungen des Vfs. ist die Schlußfolgerung von TRILLAT (S. 833), wonach die Aldehydbildung im Wein eine, wenn nicht die Hauptursache der B. der Farbstoffndd. ist, nur so weit genau, als es sich um die B. von Farbstoffndd. durch die Aldehyde handelt, während die Annahme, daß die Aldehydbildung die Hauptursache der B. der Ndd. sei, nicht zutrifft. Wie Vf. im Anschluß an seine früheren Unterss. durch direkte Verss. feststellen konnte, ist die direkte Oxydation der Polyphenole des Weines (Tannin und Farbstoff) der Hauptgrund der B. der Farbstoffndd. Diese Oxydation wird hervorgerufen durch zwei verschiedene Oxydasen, von denen die eine sich in allen Früchten vorfindet und zur Oxygenase + Peroxydasegruppe gehört, während die andere, noch energischer wirkende sich in den Kulturen von *Botrytis cinerea* bildet. — In allen Fällen tritt eine Abscheidung von Farbstoff dann ein, wenn der Most oder Wein der Einw. von Luft u. Oxydationsmitteln unterworfen wird. Andererseits bedarf es, wie auch TRILLAT festgestellt hat, einer ziemlich langen Zeit, bis die gebildeten Aldehyde auf die Farbstoffe reagieren. Die Aldehyde sind indessen die hauptsächlichsten Beförderer des Altwerdens der Rot- und Weißweine u. die hierbei entstehenden Ndd. unterscheiden sich von denjenigen, welche ihre B. der Oxydation der Farbstoffe durch die Luft verdanken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 258—59. [22/7.*]) DÜSTERBEHN.

W. Mestrezat, *Über die Äpfelsäure in den Mosten und Weinen. Ihr Verbrauch*

während der Gärung. Vf. hat in Mosten u. Weinen aus südfranzösischen Trauben den Äpfelsäuregehalt nach dem kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 185; C. 1906. II. 714) von ihm ausgearbeiteten Verf. bestimmt und festgestellt, daß derselbe in den Mosten häufig größer als der Weinsäuregehalt ist, und daß er während der Gärung abnimmt:

	Aramontrauben. Gärung				Carignantrauben. Gärung	
	spontan	durch reine Hefe	nach Zusatz von Disulfid pro l		durch reine Hefe	spontan
			0,10 g	0,40 g		
Most.	1,98	1,98	1,98	1,98	3,23	1,74
15 Tage nach der Gärung. . . .	0,70	1,15	1,18	1,23	2,39	0,64
Verlust.	1,23	0,83	0,80	0,75	0,85	1,10

Eine Wiederholung der Best. nach 2 Monaten ergab keine weitere Abnahme des Äpfelsäuregehalts. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 260—61. [22/7.*]) DÜSTERB.

A. Beythien, *Welche Anforderungen sind von der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle an die alkoholfreien Getränke zu stellen?* Die Herst. alkoholfreier Genußmittel ist erst wenige Jahre alt, so daß sich feste Begriffe über ihre normale Beschaffenheit noch nicht gebildet haben können; insofern sie sich an altbekannte Genußmittel, wie Bier, Wein und Fruchtsäfte, anlehnen, kann man sich durch den Vergleich mit diesen über die an jene zu stellenden Anforderungen Klarheit verschaffen. Man hat zu unterscheiden zwischen alkoholfreien Bieren u. Weinen, den aus Apfel- und Beerenmost hergestellten Getränken und zwischen Erzeugnissen nach Art der künstlichen Brauselimonaden. Als alkoholfreie Getränke, deren Name auf einen Gehalt an Malz hinweist, wie Malzgetränk, Malzol u. a., können nur Erzeugnisse in Frage kommen, die aus W., Hopfen u. Malz, vielleicht unter Ersatz des letzteren zum geringen Teile durch Zucker, hergestellt werden und mit CO₂ gesättigt sind. Alkoholfreie Weine sind durch Sterilisation von Traubenmost oder Entgeisten von Wein und nachherigen Zusatz von Zucker hergestellte Erzeugnisse, gegebenenfalls mit CO₂, gesättigt. Getränke, deren Name, wie Heidelbeermost, Apfelsaft u. a., auf einen Gehalt an natürlichen Fruchtsäften hinweist, dürfen nur den ihrer Bezeichnung entsprechenden, wenn nötig geklärten und mit CO₂ gesättigten Preßsaft frischer Früchte enthalten; Zusatz von W. und Zucker darf nur zur Verbesserung des Geschmacks ohne erhebliche Vermehrung stattfinden. Zusatz weiterer Stoffe, wie Farb- u. Aromastoffe, organische SS., Dörrobstauszüge sind ohne Kennzeichnung unzulässig. Brauselimonaden mit dem Namen einer bestimmten Fruchtart, wie Apfelblümchen u. a. sind Mischungen von Fruchtsäften mit Zucker und CO₂-haltigem W. Künstliche Brauselimonaden dürfen nur unter deutlicher Kennzeichnung ihrer Bestandteile in den Verkehr kommen. Alle alkoholfreien Getränke müssen frei von künstlichen Fruchtäthern u. saponinhaltigen Schaummitteln sein; ihr Gehalt an A. soll 0,5 Vol.-% nicht übersteigen. (Ztschr. f. Unters. Nahrge.- u. Genußmittel 14. 26—33. 15/7. [10/5.*] Dresden.) RÜHLE.

J. M. Albahary, *Vollständige Analyse der Frucht von Lycopersicum esculentum oder Tomate.* Die Best. der zweibasischen SS. führte Vf. nach der S. 427 angegebenen Methode mit der Abänderung aus, daß er zuerst die Weinsäure u. dann die Oxalsäure fällte und zur Abscheidung der Bernsteinsäure sich des Ferrichlorids,

FeCl₃, bediente. In den *frischen Tomaten* sind enthalten: 93,5% W., 0,95% N-Substanzen, darunter 0,028% organischer S, 0,50% N-freie Substanzen, 0,20% Fett, 3,60% Kohlehydrate (Glucose, Fructose u. Saccharose), 1,69% unl. organische Substanzen, 0,11% unl. anorganische Substanzen, 0,74% Asche, darunter 0,12% Calciumphosphat. Zur Neutralisation des wss. Extraktes von 2584 g frischen Tomaten waren 187,6 ccm n. NaOH nötig. An freien SS. enthalten die frischen Früchte 0,48% Äpfelsäure, 0,09% Citronensäure, 0,001% Oxalsäure, sowie Spuren von Wein- und Bernsteinsäure. Von den 187,6 ccm n. NaOH sind 144,7 ccm von freien SS. neutralisiert worden, welche durch Bleiacetat nicht gefällt werden und wahrscheinlich aus Glykolsäure oder analogen SS. bestehen. Außerdem enthalten die frischen Tomaten 0,01% Äpfelsäure, 0,06% Citronensäure, sowie Spuren anderer SS. in der Form von in W. u. A. unl. Salzen. In der Asche fand sich außer Alkali, Erdalkali, P₂O₅ und SiO₂ eine wägbare Menge von Eisen, zum Teil in l. organischer Bindung, vor. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 131—33. [8/7.*]) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Z. Kip, *Eine neue Härtebestimmungsmethode für Mineralien*. Entsprechend DANAS Definition: „Härte ist der Widerstand, den eine glatte Fläche dem Abschaben entgegensetzt“, legt Vf. den Hauptton darauf, daß bei Härtebest. wirklich Material abgeschabt werden müßte, und verlangt, daß entweder der hierzu nötige geringste Druck und Zug angegeben wird, oder daß die Kraft bestimmt wird, welche molekulare Umlagerung von gegebenem Umfang zu bewirken imstande ist. Der schließlich vorgeschlagene App. beruht darauf, daß die zu untersuchenden Platten unter einem hängenden und meßbar drückenden Diamant hinweggezogen werden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 23—32. Juli. Nashville, Tenn.) ETZOLD.

C. V. Burton, *Künstliche Diamanten*. Durch die Entfernung des Ca aus einer etwas gelösten C enthaltenden Legierung von Pb mit 1% Ca mittels Wasserdampf bei schwacher Rotglut hat der Vf. sehr kleine durchsichtige, rundlich oktaedrische Krystalle mit Würfel- und Dodekaederflächen erhalten. Dieselben haben einen hohen Brechungskoeffizient, werden von den gewöhnlichen SS., kalter HF oder geschmolzenem Alkali nicht angegriffen, lassen beim Glühen auf dem Platinblech keinen Rückstand und sind wahrscheinlich Diamant. (Nature 72. 397; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 617. 20/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

W. Voigt, *Bestimmung der Elastizitätskonstanten von Aragonit*. Böhmisches Aragonit waren groß genug, um sich in die für die Unters. geeigneten Stäbchen schneiden zu lassen. Bezüglich der Methode der Biegungs- und Drillungsbeobachtungen verweist Vf. auf seine früheren Arbeiten (Ann. der Physik [3] 31. 474; Ergänzungsband 7. 189). Aus den gefundenen Zahlen wird geschlossen, daß sich bei allseitig gleichem Druck beim Aragonit die Winkel erheblich ändern. Gegenüber dem Calcit hat jenes Mineral größere elastische Widerstände, größere D. (2,936 gegenüber 2,714) und Härte. Da der physikalische Zusammenhang der Richtungen in den Krystallen beider Mineralien, also der Mechanismus der Umwandlung der einen in die andere Modifikation unbekannt ist, lassen sich die gefundenen Modulzahlen theoretisch nicht voll verwerten, Vf. vermutet, daß bei jener Umwandlung die Kanten des einen zu Kanten des anderen Minerals werden. Da die Elastizitätskonstanten (siehe das Original) die POISSONSche Relation, die aus der Annahme fließt, daß zwischen den Molekülen Zentralkräfte als reine Funktionen der Entfernung wirken, nicht erfüllen, so müssen die Moleküle auch beim Aragonit starke polare

Kräfte aufeinander ausüben. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907. 145—59. [9/3*.] Göttingen.) ETZOLD.

S. Weidman, *Irvingit, ein neuer Lithionglimmer*. Das Mineral stammt aus den Pegmatiten, welche in den Quarzsyeniten und Nephelinsyeniten von Wausau, Wisconsin, aufsetzen, und die auch den Marignacit (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 23. 287; C. 1907. I. 1594) beherbergen. Es bildet bis über zollgroße, vorzüglich basisch spaltbare, grau-, gelblich- oder rötlichweiße, sehr zähe, elastische, leicht schmelzbare Krystalle. Nach der Analyse weicht das Mineral chemisch so weit von den anderen Li u. F führenden Glimmern ab, daß es als selbständige Spezies gelten muß.

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	F
57,22	0,14	18,38	0,32	0,53	0,09	0,20	9,12	5,14	4,46	4,58
H ₂ O bei 110°		H ₂ O bei Rotglut		Summe		ab O = F		Summe		
0,42		1,24		101,84		1,93		99,91.		

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 23. 451—54. Juni.)

ETZOLD.

F. N. Guild, *Zusammensetzung des Molybdänockers von Arizona*. SCHALLERS Unterss. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 23. 297; C. 1907. I. 1454) machen es wahrscheinlich, daß der Molybdänocker stets ein Ferrimolybdathydrat ist, und daß das Trioxyd in Verbindung mit Limonit gar nicht in der Natur vorkommt. Da dies nur durch Analysen festgestellt werden kann, machte Vf. zwei solche eines Vorkommens aus den Santa Rita-Bergen u. erhielt im Mittel 3,76 Unl., 16,72 H₂O, 21,03 Fe₂O₃, 58,58 MoO₃. Daraus ergibt sich die Formel Fe₂O₃·3MoO₃·7H₂O oder Fe₂(MoO₄)₃·7H₂O, demnach Übereinstimmung mit SCHALLERS Resultaten. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 23. 455—56. Juni.) ETZOLD.

H. J. Johnston-Lavis, *Ein neues Vesuvmineral*. Schöne Würfel mit über 1 cm Kantenlänge, durchsichtig bis durchscheinend, anscheinend Steinsalz, aber aus 87,93 KCl und 12,07 NaCl (nach Abrechnung der Feuchtigkeit) bestehend und danach der Formel 6KCl·NaCl entsprechend, werden als *Chlornatrokalit* bezeichnet. (Nature 74. 174; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 10/8. Ref. BAUER.) HAZARD.

T. Crook und B. M. Jones, *Geikielit und die Magnesiumeisentitanate*. Die Rückstände der Edelsteinsande auf Ceylon bestehen neben Zirkon, Turmalin, Korund und Pleonast aus folgenden Mineralien der Geikielit-Ilmenit-Reihe. 1. *Geikielit*. Bereits von DICK (Mineralogical Magazine 10. 1893) beschrieben, echte Spaltbarkeit nach einem Rhomboeder von 93,5°, frische Spaltflächen mit diamantähnlichem Metallglanz, Härte 6, Strich purpurbraun, u. Mk. in ganz dünnen Splittern dunkelpurpurrot, einachsiges Interferenzbild, negative Doppelbrechung, schwach magnetisch. In bezug auf die chemische Zus. wurde v. SUSTSCHINSKY'S Angabe (Ztschr. f. Krystallogr. 37. 57; C. 1903. II. 139) bestätigt. Analyse 1 kann als typische gelten; als Formel ergibt sich (Mg,Fe)TiO₃. Die D. nimmt im allgemeinen dem Eisengehalt entsprechend zu. Das Molekularvolumen scheint etwas kleiner zu sein, als das der Ilmenite. Zersetzungsprodd. sind Rutil, Leukoxen, Sphen und Limonit. — *Pikroilmenit* aus dem Balangoda-Distrikt hatte die Zus. 2, resp. 3, der die Formel (FeMg)TiO₃ entspricht (Fe: Mg = 1: 1). Das Mineral ist dem Magnesiailmenit von Warwick (RAMMELSBURG) ähnlich. Vf. schlägt vor, die Fe-Mg-Titanate in Ilmenite und Geikielite zu trennen und den Pikroilmenit zwischen beide zu stellen.

	TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	Summe	D.
1.	64,41	5,44	2,77	27,90	100,52	3,97
2.	57,64	16,57	10,17	15,56	99,94	4,17
3.	56,08	24,40	5,43	14,18	100,09	4,25.

(Mineralogical Magazine 14. 160—66; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 18. 10/8. Ref. BUSZ.) HAZARD.

P. Aloisi, *Albit im Nummulitenkalk von Ortola (Massa)*. Die Kryställchen sind durch das Muttergestein gelblich oder grünlich pigmentiert und sind Penetrationszwillinge. Nach der unten angegebenen Zus. ist die Formel 10,71 Albit + 0,43 Orthoklas + 11,07 SiO₂ (Quarzeinschlüsse), so daß also fast reiner Albit vorliegt.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Glühverl.	Summe
72,02	17,13	Sp.	Sp.	Sp.	10,18	0,63	0,41	100,37.

(Proc. verb. Soc. Tosc. di Sc. Nat. in Pisa 1906. 11/3.; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 21—22. 10/8. Ref. BAUER.) HAZARD.

J. W. Evans, *Identität des Amiants oder Karyostossteins der Alten mit Chrysotil*. Aus alten Schriftstellern wird gezeigt, daß die genannten, zur Herstellung von Geweben dienenden Steine aus Steinbrüchen von Karystos auf dem südlichen Teile der Insel Euboea, bezw. aus Cypern stammten. Der erstere Fundort war schon zu PLUTARCH'S Zeiten erschöpft, da aber in der Nähe von Karystos Serpentin vorkommt, dürfte der karystische Stein Chrysotil gewesen sein. Auf Cypern wurden in Brüchen bei Paleandros oder Pelendria Asbeste, bezw. Amiant gefunden. Der letztere Name mag von dem Fließchen Amiandos herrühren. Das dort vorkommende Mineral hatte die untenstehende Zus., ist demnach ein etwas eisenhaltiger Serpentin = H₄Mg₃Si₂O₉, das von den Alten verarbeitete Mineral dürfte demnach Chrysotil und nicht faseriger Tremolit gewesen sein.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	H ₂ O (über 100°)	H ₂ O (unter 100°)	Summe
40,54	1,09	4,87	39,02	13,47	1,13	100,12.

(Mineralogical Magazine 14. 143—48; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 22—23. 10/8. Ref. BUSZ.) HAZARD.

Hj. Sjögren, *Thalenit aus dem Quarzbruch von Åskagen in Värmland*. Bei genanntem Ort sitzen in einem quarzreichen Pegmatit teils im Quarz, teils im Feldspat gediegen Wismut, Wismutglanz, Gadolinit (D. 4,18), Orthit, Ytterspat und Thalenit. Letzterer bildet im Feldspat bis kopfgroße, fleischrote, fettglänzende, meist bereits verwitternde Klumpen, die bei D. 4,41 die unten angegebene Zus. (MAUZELIUS) haben. Das Molekulargewicht der Yttererden ist 106,6. Der ganz frische Thalenit dürfte ganz oder fast wasserfrei sein. Die Formel ist R^{III}₂Si₂O₇, die auch dem gleichfalls Klumpen im Pegmatit bildenden Yttrialit von Llano Cy. in Texas zukommt.

SiO ₂	SnO ₂	ThO ₂	Ce ₂ O ₃	La ₂ O ₃ + Di ₂ O ₃ etc.	Y ₂ O ₃ etc.
28,84	0,22	0,18	0,83	4,15	61,84
Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	H ₂ O	Glühverlust (ohne H ₂ O)	
0,42	0,11	0,08	1,93	1,40.	

(Geol. Fören. i Stockholm Förhandl. 28. 93; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 26 bis 27. 10/8. Ref. SCHEIBE.) HAZARD.

Hj. Sjögren, *Barysit von Langban*. Das Mineral bildet teils blätterige, diamantglänzende, weiße oder rötliche MM. zusammen mit Schwerspat in Hohlräumen (hier lose), Klüften und Drusen von Dolomit, zum Teil tafelförmige Krystalle zusammen mit Granat, Schefferit etc. in Drusen im Eisenerz und Dolomit. MAUZELIUS fand die angegebene Zus. Demnach ist die Formel $3\text{PbO} \cdot 2\text{SiO}_2$. D. 6,72. Das Mineral gehört in Langban zu den jüngsten und ist gleichalterig mit Blei, Hydrocerussit, Pyroaurit, Pyrochroit, Schwerspat etc.

SiO ₂	PbO	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	H ₂ O (bei 100°)	Cl	Summe
16,42	79,51	0,04	3,34	0,03	0,60	0,08	0,02	Sp.	100,04.

(Geol. Fören. i. Stockholm Förhandling. 27. 458; N. Jahrb. f. Mineral. 107. II. 27 bis 28. 10/8. Ref. SCHEIBE.) HAZARD.

Hermann Wuestner, *Pisolithischer Baryt*. Bei einer Ölbohrung in Saratoga, Texas, wurden durch Gase aus 1350 Fuß Tiefe Schwerspatkugeln emporgeschleudert, die aus Miocän stammen und ein einzigartiges Vorkommen darstellen. Die Kugeln sind im Mittel 4—5 mm groß und haben ein Korallenbruchstück als Kern, um das sich radial-stengelig und konzentrisch schalig der Baryt gelagert hat. Die Korallen bestehen gleichfalls aus BaSO₄ mit etwas CaSO₄ und SrSO₄. Die äußere Schale hatte die Zus. 1, der Kern 2, die Koralle 3. Ob die Knollen gleich Schwerspat waren oder aus CaCO₃ umgewandelt wurden, muß dahingestellt bleiben. D. der Schale 3,99.

KW-stoff flüchtig	Flüchtig bei Rotglut	BaSO ₄	CaSO ₄	SrSO ₄	Fe, C etc.	Summe
1.	0,77	0,23	92,73	3,31	1,36	1,60
2.	0,88	2,10	90,86	2,74	1,02	2,30
3.	1,62	3,08	90,00	nicht best.	—	—

(Journ. Cincinnati Soc. of Nat. Hist. 20. 245—50; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 31. 10/8. Ref. BAUER.) HAZARD.

August Rosiwal, *Kontaktminerale aus der Umgebung von Friedeberg in Schlesien*. Granat aus den Kaltensteiner Marmorbrüchen ist nach Analyse 1 (fleischrote Varietät) und 2 (rotbraun) ein Kalktongranat, und zwar *Hessonit*. In diesem Granatfels sitzen lauchgrüne, 1 mm große Kryställchen von diopsidähnlichem Augit. *Vesuvian* tritt mit Wollastonit, Augit und Kalkspat symmetrisch gangförmig in der Ausbildungsform des Egerans auf.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Glühverl.	Summe
1.	39,32	20,68	3,76	1,67	Sp.	34,59	0,06	0,42	100,50
2.	36,28	21,48	5,44	1,62	Sp.	35,52	Sp.	0,36	100,70.

(Verh. geol. Reichsanst. Wien 1906. 141—46; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 33 bis 34. 10/8. Ref. BAUER.) HAZARD.

Ernesto Manasse, *Beiträge zur Mineralogie von Toscana*. Durch die Analysen werden verschiedene Irrtümer in D'ACHIARDIS Mineralogia della Toscana richtig gestellt. 1. Magnesiabaltiger *Eisenspat* von Bottino von Quarzgängen im turmalinführenden Glimmerschiefer. 1a gelbe, 1b braune Varietät. Härte 4. D. 3,74—3,75. Beide Varietäten sind nach der Formel $3\text{FeCO}_3 + \text{MgCO}_3$ isomorph gemischt, also von Mesitit und Pistomesit verschieden. — 2. *Kalkspat* von der Insel Giglio (bei D'ACHIARDI Ankerit) enthält 99% CaCO₃, u. nur der Rest ist MgCO₃ u. FeCO₃. — 3. *Zoisit* vom Mte. Corchia bildet sehr lange Büschel im Glimmerschiefer, ist sehr zerbrechlich, hat D. 6, Härte 3,30, Zus. 3. — 4. *Chrysozell* von Campiglia ergab

auch auf Grund von vier neuen Analysen keine bestimmte Formel, ist wahrscheinlich ein Gemisch von gleichzeitig entstandenem Chrysothall, Allophan, Gips, Opal etc. — 5. *Chloritoid* von Strettoia (bei D'ACHIARDI Staurolith) ohne regelmäßige Begrenzung aus einem großblättrigen Glimmerschiefer. Grünlichschwarz, halbmattmetallischer Glanz, Härte 6,5, D. 3,54, unerschmelzbar, stark pleochroitisch. Es fragt sich, ob der Chloritoid zum Ottrelith zu ziehen ist. (Formel $2H_2FeAl_2SiO_7 + H_2MgAl_2SiO_7$). — 6. *Ripidolith* von Calci (bei D'ACHIARDI Aphrosiderit) auf Quarzgängen im paläozoischen Schiefer. Schüppchen, schwer schmelzbar, D. 2,95—2,98, Härte ca. 1,5. Die Analyse (6a) führt auf die Formel $H_{40}Mg_{15}Fe_8Al_4Si_{13}O_{90}$. Auch das Mineral von Verruca ist nach 6b Ripidolith (Prochlorit) mit der Formel $H_{40}Mg_{10}Fe_{13}Al_4Si_{13}O_{90}$. — 7. *Klinochlor* von der Affaccata (bei D'ACHIARDI Pennin) im Eklogit mit Epidot u. Granat zusammen. Härte > 2 , D. 2,71. Namentlich die optischen Eigenschaften sprechen für Klinochlor. Formel $H_{30}Mg_{13}Al_6Si_7O_{45}$. — 8. *Wollastonit* vom Mte. Castelli (bei D'ACHIARDI Pektolith). Im Serpentin harte, weiße, seidenglanzende, faserige Knollen. Härte 4,5, D. 2,74—2,83. — 9. *Thomsonit* von Montecatini (bei D'ACHIARDI Pikrothomsonit) aus zersetztem Diabas. Seidenbis fettglänzend, Härte 5, D. 2,21. Die Analyse führt auf die Formel $(Ca \cdot Na_2)Al_2Si_2O_8 + 2\frac{1}{2}H_2O$ u. auf das Verhältnis $Na_2O : CaO = 1 : 4$, also auf die spezielle Formel $Na_2O \cdot 4CaO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 12\frac{1}{2}H_2O$. — 10. *Natrolith* von Montecatini (Sloanit bei MENEGHINI) aus demselben Diabas wie 9. Weiß, Härte 6, D. 2,27, nach der Analyse reiner Natrolith der Formel $Na_2Al_2Si_2O_{10} + 2H_2O$. — 11. Neues Mineral von ELBA [nach ROSTER Epidot (N. Jahrb. f. Mineral. 1877. 531), nach MANASSE Turmalin (N. Jahrb. f. Mineral. 1900. I. 192).] Das blaugraue, filzartige u. flockige Aggregate bildende Mineral ist wahrscheinlich eine neue Spezies, über die genaue Mitteilungen folgen sollen.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂	H ₂ O (Glühv.)
1a.	0,17	—	—	—	49,36	—	9,48	—	—	40,41	—
1b.	—	—	—	—	50,77	—	8,94	—	—	40,62	—
3.	37,86	—	26,88	7,90	—	24,65	—	—	—	—	2,07
5.	25,70	0,59	36,95	23,44	—	6,12	—	—	—	—	6,31
6a.	26,14	—	23,65	—	18,38 ¹⁾	—	19,48	0,56	—	—	11,93
6b.	24,93	—	21,80	—	28,08 ¹⁾	—	12,82	Sp.	—	—	11,64
7.	28,95	—	21,41	3,12 ²⁾	—	—	34,07	—	—	—	12,86
8.	49,95	—	0,36	0,18	—	46,55	0,42	—	0,72 ³⁾	—	2,98
9.	36,65	—	31,74	—	—	14,25	0,29	3,88	0,62	—	13,53
10.	46,49	—	25,47	—	—	1,10	Sp.	17,05	Sp.	—	9,76

¹⁾ Alles Fe als FeO berechnet. — ²⁾ Alles Fe als Fe₂O₃ berechnet. — ³⁾ Alkalien als Na₂O berechnet.

(Proc. Verb. Soc. Tosc. di Sc. Nat. Pisa 1906. 14/1.; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 37—41. 10/8. Ref. BAUER.) HAZARD.

C. O. Trechmann, *Über den Skleroklas von Binn.* Günstige Funde ermöglichen die Sicherstellung des monoklinen Systems mit 1,27552:1:1,19487, $\beta = 77^\circ 48'$ und gestatteten genaue Messungen der flächenreichen Krystalle. (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 548—63. 20/8. Castle Eden.) ETZOLD.

Zoltán Toborffy, *Epidot aus dem Val di Viù.* Unters. der krystallographischen und physikalischen Eigenschaften (namentlich des Pleochroismus) an Krystallen, die aus dem genannten, vom Mt. Cenis ostwärts laufenden Tale stammen. (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 564—70. 20/8. Budapest.) ETZOLD.

Josef Loczka, *Chemische Analyse eines in der Hochofenschlacke von Mengháza gebildeten Manganspinells.* (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 571—74. — Siehe KRENNER, C. 1907. II. 729.) ETZOLD.

M. Henglein, *Über Eisenspat von Cornwall.* Krystallographische Beschreibung der flächenreichen Krystalle. (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 575—81. 20/8. Freiberg i. S.) ETZOLD.

H. G. Hanks, *Notiz über den Aragoit, ein seltenes Mineral aus Californien.* Ein natürlicher KW-stoff aus der Ätna-Quecksilbergrube, Napa Co., welcher wahrscheinlich mit dem Aragoit DURANDs identisch ist, hat folgende Eigenschaften: Honiggelb, durchsichtig, wie Kolophonium. D. 1,1. Sehr spröde, splitterig, mit fast muscheligem Bruch. Beim Reiben elektrisch. Bei 44° weich werdend, bei 100° Tropfen bildend, unter Rotglut leicht fließend. Durch starke Erhitzung, auch durch sd. HNO₃ nicht zersetzbar. Mit rauchender Flamme verbrennend u. wenig Asche hinterlassend. In A. swl., vollkommen aber in Terpentinöl, Ä. oder Steinöl. Nach HUETLIN mit 88,10% C u. 9,17% H. (Journ. Roy. Microsc. Soc. 1905. 673 bis 676; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 615. 20/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

P. Macnair, *Über Pseudogaylussit aus dem Bette des Clyde bei Cardross.* Bis 24 cm lange Prismen oder spitze Pyramiden mit quadratischem bis rhombischem Querschnitte. Tiefbraun mit Harzglanz u. gelbem Strich, nur in dünnen Splittern durchsichtig. Keine Spaltbarkeit, Härte 3. Dünne Querschnitte sind goldgelb und zonal aus faserigem Calcit und feinsphärolithischem Material. POLLARD fand 47,93 CaO, 4,21 MgO, 39,91 CO₂, 2,23 P₂O₅, 3,13 Gewichtsverlust bei 105°, 2,81 Glühverlust (= H₂O + org. Subst.), 0,11 Unl. in HCl. Die Krystalle stammen wahrscheinlich aus Eiszeittonen im Flußbette u. sind nicht jüngere Bildungen. Sie sind nach Vf. pseudomorph nach Gaylussit, welcher im Tone entstanden ist, sich später auflöste, worauf der Hohlraum von außen her mit Calcit gefüllt wurde. (Proc. Roy. Phil. Soc. Glasgow 35. 250—62; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 616—17. 20/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

B. J. Harrington, *Über die Zusammensetzung einiger canadischer Mineralien.* Analysen von Mineralien aus dem Nephelinsyenit von Montreal. 1. *Nephelein* von einem Ausscheidungsgange. — 2. *Akmit* aus einem Ausscheidungsgange mit Nephelin, Plagioklas, Sodalith, Cancrinit, Lepidomelan, Zirkon, wenig Flußspat, Zinkblende, Bleiglanz u. (?) Orangit. Grünlichschwarze, fast opake, gestreifte Prismen, Härte fast 6, D. 3,521. — 3. *Lepidomelan* aus einer groben Ausscheidung, schwarz (grün durchscheinend), glas- bis diamantglänzend, kleiner Achsenwinkel, Härte 3, D. 3,269, vor dem Lötrohr schmelzbar zu schwarzem, magnetischem Email, durch HCl leicht zersetzbar. Wenn TiO₂ zu SiO₂ gerechnet wird, ergibt sich (R₂O + RO):R₂O₃:SiO₂ = 5:1:4. — 4. *Natrolith*, weiße, durchscheinende Prismen, Härte 5, D. 2,234. — 5. *Analcim*. Weiße Ikositetraeder, glasglänzend, durchscheinend, Härte über 5, D. 2,22. EGLESON Analytiker.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	H ₂ O
1.	44,98	—	32,65	0,72	—	—	Sp.	—	4,54	16,08	—	0,97
2.	49,51	0,61	2,72	22,26	5,82	1,51	7,16	1,09	0,38	8,62	—	0,57
3.	32,96	2,80	10,34	8,85	27,19	2,79	0,64	0,73	7,75	0,98	0,03	4,36
4.	47,09	—	26,99	Sp.	—	—	Sp.	—	0,01	16,46	—	9,80
5.	54,83	—	24,20	—	—	—	0,008	—	—	12,01	—	8,50.

(Trans. Roy. Soc. Canada [3] 11. 25—28; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 618—19. 20/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

J. C. H. Mingaye, H. P. White u. W. A. Greig, *Notizen aus dem chemischen Laboratorium des New South Wales Department of Mines*. 1. *Tephroit* von Bende-
meer, 2. grünlichgelber *Pyromorphit* aus der Broken Hill-Gegend.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	PbO	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	H ₂ O
1.	27,55	1,32	3,78	—	64,38	0,96	0,36	0,20	0,11	0,07	—	1,48
2.	—	0,28	Sp.	80,80	—	0,38	—	—	—	15,58	2,65	—

(Records of the Geol. Survey of New South Wales 8. 182—84; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 623. 20/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

O. B. Bøggild, *Mineralogia Groenlandica*. Aus der vollständigen Aufzählung aller bekannten grönländischen Mineralvorkommnisse wird folgendes wiedergegeben: *Flußspat* von Ivigtut, lila oder rotbraun, oft mit starkem Pleochroismus, krustenförmig oder stalaktitisch zusammen mit stalaktitischem Thomsenolith besteht aus 47,72 Ca, 0,79 Al, 0,18 Mg, 1,42 Na, 47,81 F, 1,49 H₂O. — 1. *Wolframit* von Ivigtut, schwarz, undurchsichtig, mit braunschwarzem Strich, D. 7,334, schlecht krystallisiert, zusammen mit Thomsenolith, Ralstonit u. anderen den Kryolith begleitenden Mineralien. — 2. *Wollastonit* bei Marraks Elf, große, faserige MM. — 3. *Pektolith* bei Niakornat, große, faserige MM., die Krystalle sind farblos, durchsichtig, gestreift und leuchten beim Schlag mit einem Hammer stark. — 4. *Gedrit* bei Avisisarfik, dunkelgrau, starkes, blaues oder messinggelbes Farbenspiel, D. 3,196, optisch-positiv, starker Pleochroismus. — 5. *Skolezit* bei Karsuanguit-Kakait, schöne Krystalle. — 6. *Eudialyt* von Narsarsuk. — 7. *Euxenit* in Granitpegmatit bei Karra akungnak. — 8. *Rinkit*. Alle Analysen von CHRISTENSEN, nur 5 von USSING.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	Na ₂ O	H ₂ O	WO ₃	Nb ₂ O ₅	UO ₃	MgO
1.	—	—	—	22,97	1,33	—	—	—	75,19	0,76	—	—
2.	50,34	—	0,19	—	—	47,13	—	2,78	—	—	—	—
3.	54,32	—	0,11	—	—	34,00	9,32	2,55	—	—	—	—
4.	50,37	10,82	—	15,89	—	0,84	1,59	—	—	—	—	19,75
5.	45,63	25,94	—	—	—	14,12	—	13,92	—	—	—	—
6.	50,39	—	—	6,70	2,74	9,12	14,18	0,26	—	0,41	—	—
7.	—	—	3,63	—	—	0,48	0,40	2,63	—	30,71	9,08	—
8.	26,89	—	—	0,12	—	22,93	8,53	3,82	—	—	—	—

	TiO ₂	ZrO ₂	(Ce, La, Di) ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	(Y, Er) ₂ O ₃	F	Cl
6.	—	12,40	—	3,05	—	—	1,29
7.	24,93	—	—	—	28,43	—	—
8.	5,42	6,51	23,33	—	—	5,00	—

(Meddelelser om Grønland 32. 1—625; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 625—34. 20/8. Ref. BÖGGILD.) ETZOLD.

C. Benedicks, *Yttriumhaltiger Mangangranat*. Findet sich bei Kårarfvet bei Fahlun in ziemlich großen, runden Stückchen in Quarz oder Albit, bisweilen kommen auch wohl ausgebildete Krystalle vor. Das Mineral ist durchsichtig, völlig isotrop u. bildet zwei Varietäten, eine hellrote (1a u. 1b) mit D. 4,197, eine dunkelbraune (2) mit D. 4,068 (TENOW Analytiker). Da sich nicht alles Y₂O₃ mit h. verd. HCl auswaschen ließ, wird vermutet, daß es primär ist.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	Summe
1a.	35,67	22,50	1,19	19,17	21,91	Sp.	100,44
1b.	36,29	19,15	1,18	18,76	23,44	0,56	99,38
2.	35,36	22,34	1,23	22,01	18,80	Sp.	99,74.

(Bull. of the Geol. Inst. Upsala 7. 271—77; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 640—41. 20/8. Ref. BÖGGILD.) ETZOLD.

C. Benedicks, *Umwandlung des Feldspats in Sericit (Kaliglimmer)*. Eine gelbe Substanz, die gewöhnlich die schwedischen Feldspäte überzieht, wurde bei Österby in zentimeterdicken, anscheinend homogenen Stücken gefunden auf Albit, der von EVA RAMSTEDT analysiert worden ist (1), während die gelbe Substanz nach ODENCRANTS u. NISSER die Zus. 2, bezw. 3 hat. Die Analysen 2 u. 3 stimmen gut mit früheren Sericitanalysen überein, die Verschiedenheiten rühren von eingemischtem Albit und Quarz her. Das Mineral hat Fettglanz, Härte 1—2, D. 2,73. U. Mk. läßt sich beweisen, daß der Sericit durch Umwandlung in situ aus Albit hervorgegangen ist. — Durch Vers. mit destilliertem W. wurde dargetan, daß sich Na₂O aus Albit wesentlich rascher herauslösen läßt, als die anderen Stoffe; es gingen nämlich in 5 Tagen von Na₂O 0,006 g aus 10 g Albit in Lsg., gegenüber beispielsweise 0,001 g K₂O. In einer Stunde wurden bereits 0,004 g Na₂O aus jener Menge herausgelöst.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	Summe
1.	68,30	18,86	0,56	0,59	—	0,32	11,50	0,26	100,39
2.	53,10	22,88	4,65	0,31	—	10,18	3,19	5,99	100,30
3.	50,33	32,99	0,31	0,50	0,91	6,76	2,84	5,39	100,03.

(Bull. of the Geol. Inst. Upsala 7. 278—86; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 641. 20/8. Ref. BÖGGILD.) ETZOLD.

Artur L. Day, E. T. Allen, E. S. Shepherd, W. P. White u. Fred. Eugene Wright, *Die Kalkkieselreihe der Minerale*. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 26. 169—232. — C. 1906. II. 1730.) ETZOLD.

Hilda Gerhart, *Über den Melaphyr von Hallstadt*. Der Melaphyr führt Einschlüsse von Feldspat (Labrador mit 55% Anorthit), der zu einem Glimmer verwittert, sowie von Olivin. In Mandelräumen sitzt augenscheinlich Delessit, außerdem ist reichlich Magnetit u. Anatas vorhanden. Als zapfenartige Einschlüsse und auf Klüften tritt Steinsalz auf, u. zwar folgt dasselbe stets auf Hüllen u. Schichten von Chlorit (außen), Quarz und Anhydrit. Kontaktwirkungen ließen sich nicht konstatieren, allem Anschein nach sind die Steinsalzeinschlüsse als Mandeln aufzufassen, zu welcher Annahme die gesetzmäßige Folge der dabei beteiligten Mineralien berechtigt. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 26. 253—54. 23/8.) ETZOLD.

L. V. Pirsson und H. S. Washington, *Beiträge zur Geologie von New-Hampshire*. Nr. 3. *Über Red Hill, Moultonboro*. Nephelinsyenit bildet in Granitgneis eine Intrusion. Bemerkenswert ist, daß die peripheren Partien des ersteren saurer sind als die zentraleren (66% gegen 58,3% SiO₂), das gleiche Verhältnis scheint auch in vertikaler Richtung zu herrschen. Ausführlich beschrieben wird das aus Foyait, Umptekit, Pulaskit (Nordmarkit), Nephelinsyenitporphyr, Aplit, Paisanit, Bostonit und Camptonit bestehende Gangfolge; zu dieser Beschreibung lieferte WASHINGTON zahlreiche Analysen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 23. 257 bis 276. 433—47. SHEFFIELD Scientific School. Yale University.) ETZOLD.

A. P. Coleman, *Die magmatische Ausscheidung von sulfidischen Erzen*. Durch die vollendete geologische Unters. der großen Schicht von Noritmikropegmatit, an deren Rande die Nickelerze von Sudbury vorkommen, ist bewiesen, daß letztere durch Ausscheidung aus dem Magma der ersteren entstanden sind. Bei dem Vor-

gang hat wahrscheinlich die Schwerkraft eine große Rolle gespielt, weil die Erzkörper sich alle am unteren Rande der Schicht befinden. (Brit. Assoc. Rep. 1905. 400; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 615. 20/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

Joh. Ahlburg, *Die nutzbaren Mineralien Spaniens und Portugals*. Die hauptsächlichsten Mineralschätze der iberischen Halbinsel werden nach ihrem geologischen Auftreten, ihrer durchschnittlichen chemischen Zus. und ihrer wirtschaftlichen Bedeutung besprochen. Eine Lagerstättenkarte zeigt die Lage der Vorkommnisse zu den Küsten und Hauptverkehrswegen. Besonders ausführlich werden Gold (unbedeutend), Silber (Ag-haltige Bleierze), Blei (nur in den Vereinigten Staaten reichlicher), Zink (Galmei), Kupfer (Huelvadistrikt), Quecksilber (Almaden), Eisen (P-freie Bessemererze, zum Teil dem Erschöpfen nahe), Mangan und Wolfram besprochen. Sonst ist noch Apatit und Phosphorit, Steinsalz und Schwefel wichtig. (Ztschr. f. prakt. Geologie 15. 183—210. 27/7. Berlin.) ETZOLD.

H. S. Harger, *Die diamantführenden Trichter und Spalten von Südafrika*. Nach Vfs. Ansicht ist der „blue ground“ durch die Zerschmetterung von tief liegenden überbasischen Gesteinen (Eklogit, Pyroxenit, Lherzololith etc.), in denen der Diamant auskristallisiert war, entstanden. Diamantkristalle sind öfters im Granat, seltener im Olivin als Einschlüsse aufgefunden worden. (Brit. Assoc. Rep. 1905. 408; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 615. 20/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

A. E. Barlow, *Bericht über Ursprung, geologische Beziehungen und Zusammensetzung der Nickel- und Kupfererzlagertstätten von Sudbury (Ontario)*. Das Ni kommt hauptsächlich in Zonen von grauem bis silberweißem Pentlandit vor, der, innig mit Magnet- und Kupferkies gemischt, Erzkörper von ovaler oder unregelmäßiger Gestalt bildet, entweder am Rande einer riesengroßen Masse von Hypersthengabbro, bezw. Norit oder in Zusammenhang mit Gängen und Apophysen derselben oder mit kleineren Massen von ähnlichem Norit. Die Sulfiderze sind wahrscheinlich ursprüngliche Bestandteile des Eruptivgesteines, aus welchem sie zum größten Teil durch Differentiation, vielleicht unter Einfluß sekundärer Reaktionen ausgeschieden sind. DICKSON fand im Pentlandit 33,7—34,98 Ni, 0,78—0,85 Co, 29,17—30,04 Fe, 32,3 bis 33,3 S. Daneben kommt eine sehr große Zahl von Mineralien vor, unter diesen Sperryllith, Ag, Au und Graphit. (Annual Report of the Geol. Surv. of Canada 14. 1—235; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 619—20. 20/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

F. B. Mallet, *Über das Vorkommen von Amblygonit in Kashmir*. Das lilafarbene Mineral, welches LA TOUCHE aus pegmatitischen Granitgängen in Gneiß unweit Sumjám im Distrikt Pádar (Himalaya) als Spodumen erwähnt hat, ist Amblygonit, der sonst aus Indien und wohl auch aus ganz Asien nicht bekannt ist. Das Mineral ist derb, mit einer vollkommenen und einer undeutlichen Spaltbarkeit, durchsichtig, hat Härte 5, D. 3,05. Die wichtigsten Bestandteile sind P_2O_5 , Al_2O_3 , Li_2O mit wenig Na_2O , K_2O , F, H_2O . (Records of the Geol. Surv. of India 32. 228—29; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 620. 20/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

T. W. Edgeworth David, T. G. Taylor, W. G. Woolnough u. H. G. Foxall, *Über das Vorkommen der Pseudomorphose „Glendonit“ in Neu-Süd-Wales*. Große bräunlichgraue bis schwarze Pseudomorphosen (von 2,5—50 cm Länge), welche die Vf. nach dem Fundorte „Glendonit“ nennen wollen, kommen in marinen Ton-schiefern der Permocarbonezeit an verschiedenen Stellen massenhaft vor. Die Krystalle stehen dem Thinolith und den „Gerstenkörnern“ von SANGERHAUSEN etc. nahe, zeigen aber monoklinen Habitus und werden für Pseudomorphosen nach Glauberit

gehalten. Sie bestehen hauptsächlich (bis 90% und noch mehr) aus einem Aggregat von Calcit, zuweilen mit etwas Baryt, in einem Falle war das Material durch Gips ersetzt. (Records of the Geol. Survey of New-South-Wales 8. 161—79; Ztschr. f. Krystallogr. 43. 622. 20/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

A. C. Lawson, *Plumasit, ein Oligoklaskorundgestein nahe Spanish Peak, California*. Das V. liegt einem Peridotitstreifen nahe und durchsetzt selbst einen grünen, feinkörnigen, zum Teil serpentinierten Amphibolperidotit, der aus 44,97 Olivin, 33,12 Serpentin, 1,39 Magnetit und 19,60 Edenit besteht. Die Fazies des 15 Fuß mächtigen Ganges wechselt jäh, in der Mitte besteht der Gang aus weißem, etwas zersetztem, grobkörnigen Oligoklas (Ab_2An_2) mit eingebetteten Korundkrystallen. Letztere sind bis 5 cm lang, hellviolettblau, schließen nicht selten Margaritblättchen ein und haben D. 3,9—4,2. An anderen Stellen ist das Gestein korundfrei, bald aus grobkörnigem Oligoklashornblendeaggregat, bald aus feinkörnigporphyritisch struierem Oligoklasaggregat, bald aus Andesin bestehend. Analyse der korundführenden Fazies: 51,80 SiO_2 , 35,39 Al_2O_3 , 4,54 CaO, 6,82 Na_2O , 1,45 H_2O . (Vgl. LACROIX, Bull. Soc. franç. Minéral. 26. 147; C. 1904. I. 476.) (Bull. Dep. Geol. Berkeley 3. 219—29; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 76—77. 10/8. Ref. JOHNSEN.) ETZOLD.

J. Marcusson, *Die Ursache der optischen Aktivität des Erdöls. Ein Beitrag zur Frage der Entstehung des Erdöls und der Asphalte*. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 124—35. — C. 1907. II. 92.) FRANZ.

G. von dem Borne, *Untersuchung über die Abhängigkeit der Radioaktivität der Bodenluft von geologischen Faktoren*. Ergebnisse: 1. Der Emanationsgehalt der Bodenluft ist in erster Linie abhängig von der petrographischen, vermutlich speziell von der chemischen Beschaffenheit des Gesteins, dem dieselbe entnommen wurde. Wie bereits ELSTER und GEITEL erkannt haben, sind meist tonhaltige Gesteine die Lieferanten der intensiven Emanationen. Die Aktivität der Bodenluft sinkt mit dem Tongehalt. — 2. Wichtig ist das Fehlen radioaktiver Emanationen in den Steinkohlenflötzen, also das Gebundensein der Radioaktivität an das Urgebirge, an effusive und an Tiefengesteine und deren klastische Umlagerungsprodd. — 3. Wanderungen der Emanation im Erdboden spielen meist eine untergeordnete Rolle, werden sie durch die Tektonik oder künstliche Eingriffe ermöglicht und die Emanationsproduktionen eines großen Gesteinsvolumens auf eine kleine Stelle der Erdoberfläche projiziert, so können durch die Zuwanderung allochthoner Emanationen erhebliche Konzentrationen auftreten. Einzelfälle (Neunkirchener Naturgas, Annastollen) lehren, daß zur Erklärung derartig konzentrierter Aktivitäten die Annahme, das Erdinnere emaniere stärker, nicht nötig ist. Die Gesteine als solche, nicht das Erdinnere, sind die Träger der Aktivität. — 4. Wichtig ist die hohe Aktivität der Erzgebirgsgranite und die schwächere der Schieferhülle. Das Ausmaß der Granitaktivität entspricht aber noch nicht der Tatsache, daß dieser Granit das Muttergestein der Uranpecherzgänge ist und vielfach Uran führt. Diese Tatsache ist deswegen von Interesse, weil die Desaggregationstheorie uns nötigt, das Radium gleich seiner Emanation und seinen Induktionen nur als ein Übergangsstadium anzusehen und nach seinen Mutterelementen zu suchen. In Gestein und Mineralien muß der Radiumgehalt dem Gehalt an seinen Mutterelementen unter gewissen Voraussetzungen proportional sein. Die Deutung dieses Befundes, daß die vermutete Abstammung des Radiums vom Uran nicht vorhanden sei, ist durch neuere Laboratoriumsverss. immer wahrscheinlicher geworden. Vermutlich spielen Transporte des Radiums selbst oder der schwach aktiven Zwischenstufen zwischen ihm

und dem Uran in der Erdkruste eine große Rolle und daher tritt bald das erstere, bald das letztere in größerer Konzentration auf. — 5. Die Form, in der die Radioaktivität der Bodenluft auftritt, deutet neben ihr auf eine allgemeine Verbreitung auch der Thoriumaktivität, wodurch die Verhältnisse noch komplizierter werden. Da wir die Energietönung der radioaktiven Umsetzungen des Thoriums nicht kennen, so wagt Vf. einer Beantwortung der Frage nach dem Energieäquivalent der radioaktiven Vorgänge in den Gesteinen der Erdkruste und nach der Rolle, welche dieselben im Wärmehaushalt des Erdballes spielen, nicht näher zu treten. (Habilitationsschrift, Breslau 1905; N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 55—56. 10/8. Ref. VON DEM BORNE.)

HAZARD.

Analytische Chemie.

George de Voldere, *Über einige Verbesserungen des Hempelschen Apparates für Gasanalyse*. Der Vf. ersetzt das HEMPELSCHE Niveauröhr durch eine Niveauflasche *C* (vgl. Fig. 32), welche mit einem Seitenrohr *t* von gleichem Durchmesser wie dem der Bürette versehen ist. In *t* ist der Meniscus stark entwickelt, u. die Fl. bleibt hier auch bei starker Bewegung in der Flasche völlig unbewegt. Das Wegfallen des langen HEMPELSCHEN Niveauröhres ermöglicht das unverrückbare Feststellen der Bürette; letztere ist nach PFEIFFER (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 22; C. 1907. I. 663) gebaut, doch ist das Capillarrohr zwischen der ersten Erweiterung und dem Hahne weggelassen, dafür ein Vierwegehahn angebracht, wobei das zweite Anschlußrohr *t'* zum Ansaugen oder Abdrücken dient. An der Pipette selbst ist Verwendungszweck; damit verhindert wird, daß beim Schütteln die Absorptionsflüssigkeit in die Verbindungsstücke u. von da in die Bürette eindringt, ist die Erweiterung *R* angebracht, die durch eine enge Öffnung mit dem Behälter in Verbindung steht. Die Pipette selbst ist in zwei Teile, *A* u. *B*, zerlegt, die mittels des Schliffes *e* sich voneinander trennen und wieder vereinigen lassen. Zur Füllung nimmt man *B* ab und gießt die Absorptionsflüssigkeit durch *e* in *A* ein, andererseits beschickt man *B* mit *W.* u. verbindet beide Teile wieder durch *e*. Zur Einfüllung von

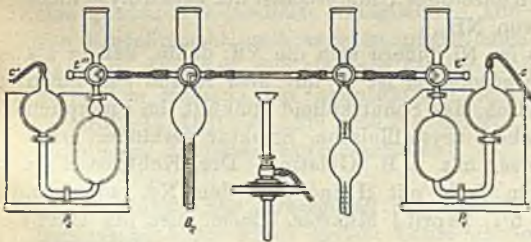


Fig. 31.

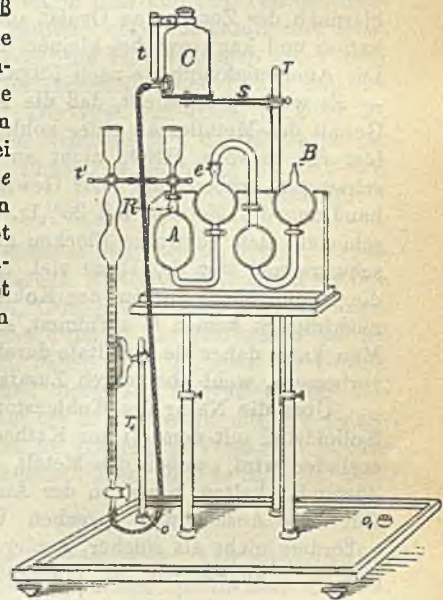


Fig. 32.

Pyrogallussäure löst man letztere in möglichst wenig *W.* und füllt erst diese Lsg. und dann *KOH* ein. — Fig. 32 zeigt den vollständigen App.; die Bürette hat ein besonderes Stativ *T*₁, *T* steht in der Mitte der Fußplatte, so daß der Träger *S* be-

liebig nach rechts und links gedreht werden kann; T_1 kann nach Bedarf in Loch o oder o_1 gesteckt werden.

Die Verbrennung eines Gasgemenges über Palladiumasbest nimmt Vf. im App. Fig. 31 vor; das Gas wird bei P_1 , die Luft bei P_2 durch Drücken bei c u. c' oder durch Saugen bei t'' u. t''' eingeführt; die Kontraktion findet in P_2 , die Ableseung in B_2 statt; dann kann die Analyse mit einem weiteren in P_1 verbliebenen Gasrest wiederholt werden, ohne den App. auseinander zu nehmen. Für vollständige Verbrennungen wendet der Vf. statt des Palladiumrohres ein HEMPESCHES Eudiometer oder eine WINKLERSCHE Verbrennungspipette mit Vierwegehahn an. — Die Apparate sind zu beziehen von JOS. MARCHAL in Brüssel. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 344 bis 346. 1/7. Gent. Chem.-techn. Lab. der Univ.) BLOCH.

A. Thiel u. A. Windelschmidt, *Zur Frage der Zusammensetzung der Bäder für Elektroanalysen*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 20. 312; C. 1907. I. 989 und frühere Arbeiten.) FOERSTER hatte darauf hingewiesen, daß es wünschenswert sei, möglichst einfache Lsgg. für die Elektroanalyse gebrauchen zu können. FISCHER hatte demgegenüber die Vorzüge der Anwendung von Komplexbildnern dargelegt und die Verwendung der CLASSENSCHEN Schale gegenüber der Drahtnetzelektrode verteidigt. Die Vff. verweisen zugunsten der letzteren darauf, daß sie die Nd.-B. besser zu verfolgen gestatte, weil sie in einem Becherglas verwendbar sei.

Das Oxalat ist von A. CLASSEN als komplexbildender Bestandteil in elektroanalytische Bäder eingeführt worden. Namentlich soll man bei seiner Anwendung als Ammoniumoxalat gute Resultate erzielen. In dem besonderen Falle des Ni gibt jedoch die Methode, wie die Vff. und andere Autoren gefunden haben, unbrauchbare Resultate, es werden Fehler von 0,25% bei ca. 15% Ni gefunden. Es ist hiernach der Zusatz von Oxalat zum elektrolytischen Bade eine schädliche Komplikation und kann nur bei kleinem Ni-Gehalt zu befriedigenden Resultaten führen. Die Ammoniakmethode nach FRESSENIUS u. BERGMANN ist dagegen einwandfrei. — Es wurde festgestellt, daß die Fehler der CLASSENSCHEN Methoden durch einen Gehalt des Metalles an einer kohlenstoffhaltigen Verb. veranlaßt werden. Der Nd. löst sich in konz. HNO_3 nicht zu einer klaren grünen, sondern zu einer braunschwarzen, trüben Lsg. Zur Gewichtsbest. des Kohlenstoffgehaltes wurde eine Behandlung des Metalles mit 30%ig. Kupferammoniumchloridlsg. vorgenommen. Es schieden sich schwarze Flocken ab, und der Nd. auf der Drahtnetzelektrode war schwarz und wog 0,0011 zu viel. Beide verschwand beim Glühen. Es wurden die Bildungsbedingungen der Kohlenstoffverb. untersucht, dabei zeigte sich, daß Ni nachträglich keinen C aufnimmt, sondern die Kohlenstoffaufnahme setzt sofort ein. Man kann daher die Resultate durch frühzeitiges Unterbrechen der Elektrolyse nicht verbessern, wohl aber durch Zusatz von NH_3 .

Über die Natur des Kohlenstoffs im Ni äußern sich die Vff. dahin, daß er als Kolloidstoff mit dem Ni zur Kathode gewandert ist u. mit dem Ni-Ion zusammen entladen wird, wobei das Metall, durch das Schutzkolloid umhüllt, im amorphen Zustand erhalten, bezw. an der Annahme krystallinischer Struktur verhindert wird. Für diese Anschauung sprechen Verss. mit z. B. Gelatine. Der Kohlenstoff ist außerdem nicht als solcher, sondern in Verb. mit H und O in dem Nd. enthalten. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1137—40. 5/7. [April.] Münster. Chem. Inst. der Univ.)

MEUSSER.

J. J. P. Valetton, *Über den Nachweis von Pentathionsäure in wässriger Lösung* Von der Pentathionsäure nimmt man gewöhnlich an, daß sie in wss. Lsg. die folgenden Rkk. zeige: 1. Kali, NH_3 u. andere Basen zersetzen unter Ausscheidung von S; 2. ammoniakalisches Hg-Cyanid gibt einen schwarzen Nd.; 3. ammoniakal. Ag-Nitrat gibt Braunfärbung und alsdann einen schwarzen Nd.; 4. bei Zusatz von

NH_3 u. H_2S tritt S-Ausscheidung ein. Es hat sich nun gezeigt, daß alle diese Rkk. auch erhalten werden mit einer reinen kolloidalen Lsg. von *Schwefel*, und da in allen Fällen, in denen man Pentathionsäure in wss. Lsg. nachgewiesen zu haben glaubte, die Möglichkeit der Anwesenheit von kolloidalem S vorlag, so folgt, daß eine Rk., welche den Nachweis von Pentathionsäure in wss. Lsg. gestattet, bisher überhaupt nicht bekannt ist. — Eine reine kolloidale S-Lsg. kann leicht, wie folgt, erhalten werden: Man leitet H_2S in eine konz. SO_2 -Lsg. ein, schlägt den kolloidal gel. S wieder durch NaCl nieder, läßt absitzen, gibt die über dem S stehende Fl. ab, löst letzteren wieder in W., wiederholt das Ausfällen mit NaCl u. Wiederauflösen in W. 3—4mal und entfernt schließlich die letzten Spuren NaCl u. sonstige Verunreinigungen durch 10tägige Dialyse. (Chemisch Weekblad 4. 553—55. 24/8. Amsterdam. Chem. Univ.-Lab.)

HENLE.

A. Ronchèse, *Neues Verfahren zur Bestimmung des Ammoniaks*. In Ggw. eines großen Formaldehydüberschusses wird die Gesamtmenge der S. des vorhandenen Ammoniums Salzes unter B. von Hexamethylentetramin in Freiheit gesetzt und kann alsdann durch NaOH und Phenolphthalein titriert werden. Eine 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NH_3 entsprechende Menge Ammoniumsalz erfordert 20 ccm einer 20%ig. Formollösung. Die Salz- und Formollösungen müssen neutral sein. Ist die Ammoniumsalzlösung sauer, so muß dieselbe zuvor neutralisiert werden; da jedoch Ammoniumsalze den Farbumschlag des Phenolphthalein etwas verzögern, so sind 0,1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge pro 3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NH_3 als Korrektur in Abzug zu bringen, wenn die Probe nicht mehr Ammoniumsalz enthält, als 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NH_3 entspricht. In den Fällen, wo die Acidität der Fl. durch eine starke S. verursacht wird, teilt man die Probe in 2 gleiche Teile, führt in dem einen Teil die Best. aus, ohne zuvor zu neutralisieren, titriert in dem anderen Teil die freie Säure in Ggw. eines auf Ammoniumsalze nicht empfindlichen Indicators und zieht den letzteren Wert vom ersteren ab. — Das angegebene Verf. läßt sich mit Vorteil bei der Best. des Gesamt-N nach KJELDAHL, des Harnstoffs nach FOLIN und des im Harn präexistierenden Ammoniaks anwenden. Die Ggw. von Harnstoff stört die Best. des NH_3 im Harn nicht; bei der vorherigen Neutralisation des Harns ist die oben erwähnte Korrektur anzubringen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 611—17. 20/6.)

DÜSTERBEHN.

B. Sjollema und M. J. van't Kruijs, *Quantitative Bestimmung kleiner Arsenmengen*. Vor kurzem hat THORPE (Ber. der Internat. Analysenkommission an den VI. Internat. Kongreß f. angew. Chemie in Rom, 1906, S. 285) eine Methode angegeben, gefärbtes Papier u. Prodd. der Textilindustrie derart zu verbrennen, daß sie eine quantitative As-Best. ermöglichen. Die Vf. haben diese Methode zur Unters. von Kartoffelmehl und anderen pflanzlichen und tierischen Nahrungstoffen verwandt u. gefunden, daß sie auch hierfür geeignet ist u. im Verein mit der BERN-TROPschen Methode zur quantitativen Best. von As (Chemisch Weekblad 3. 315; C. 1906. II. 156) sehr gute Resultate liefert. (Chemisch Weekblad 4. 547—52. 24/8. Groningen. Reichslandbauversuchsstat.)

HENLE.

G. Popp, *Der Arsengehalt der Frankfurter Friedhofserde*. Der As-Gehalt ist hauptsächlich an feinen gelben Lehm gebunden und beträgt darin nach Unterss. des Vfs. etwa 0,0125%. In Gemeinschaft mit Wegner und Stadlin hat Vf. nachgewiesen, daß entsprechend den Ergebnissen von SCHLAGDENHAUFFEN u. GARNIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 100. 1388) reines W. das Bodenarsen nicht löst, daß dieses aber durch die Einw. von Schimmelpilzen, alkal. W. und namentlich durch faulende Fll. in flüchtige, bzw. l. As-Verbb. übergeführt werden kann. Ein sicherer

Nachweis von As in einer exhumierten Leiche ist demnach nicht mehr zu führen, wenn nach Zerstörung des Sarges As-haltige Erde mit den faulenden Organteilen in direkte Berührung gekommen ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 14. 38—39. 15/7. [10/5.*] Frankfurt a. M.) RÜHLE.

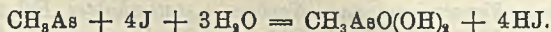
F. Scurti u. O. Gasparini, *Über die Zerstörung der organischen Substanz durch elektrolytische Oxydation bei der Analyse von Nahrungsmitteln und landwirtschaftlichen Stoffen*. Vff. haben die von GASPARINI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 13. II. 94; Gaz. chim. ital. 35. I. 501; C. 1904. II. 852; 1905. II. 522 und S. 483) angegebene Methode auch bei der Analyse von Böden, Humus, Samen, Wein, Bier, Guano u. dergl. mit gutem Erfolg verwandt. Die Oxydation der organischen Substanz geschah entweder in einem gewöhnlichen Becherglas, in dem sich die betreffende Substanz und HNO_3 befand, und in die 2 Platinstreifen tauchten, oder zweckmäßiger in einem der früher beschriebenen besonderen App. (Bezugsquelle: M. WALLACH Nachf., Cassel). Bei Böden wurde eine bestimmte Menge des essigsauren, salzsauren — bei Ggw. von HCl empfiehlt es sich, um eine Einw. des Cl auf das Pt zu vermeiden, die HCl durch konz. HNO_3 zu vertreiben — salpetersauren Reaktionsauszuges auf dem Wasserbade zur Sirupdicke eingedampft, der Rückstand mit HNO_3 , D. 1,42, aufgenommen u. dann in dem betreffenden App. mit 4—7 Amp. u. 8—16 Volt 6—16 Stdn. bis zur schwachen Gelbfärbung der Lsg. elektrolysiert. Von Cerealien, Gemüse etc. werden 10 g mit 10—15 ccm konz. HNO_3 bei 5 bis 7 Amp. 6—7 Stdn. behandelt; von Wein, Bier etc. werden 100—200 ccm zur Sirupdicke auf dem Wasserbade eingedampft, mit 10—15 ccm rauch. HNO_3 einige Zeit erhitzt, dann mit HNO_3 , D. 1,42, aufgenommen u. zunächst mit 3—5 Amp., dann mit 6—8 Amp. behandelt. Besondere Aufmerksamkeit ist hierbei der Zerstörung von Oxalsäure zu widmen, da diese der elektrolytischen Oxydation leicht widersteht. Zur Zers. von 5 g krystallisierter Oxalsäure waren etwa 4 Stdn. erforderlich. Das Ende der Oxydation ersieht man daran, daß die Fl. keinen Schaum mehr gibt, fast farblos ist u. nach Unterbrechung des Stromes keine Gasentw. mehr zeigt. Superphosphate können direkt im App. zers. werden, während andere Dünger wegen der großen Schaumentw. zweckmäßig erst eine vorangehende Behandlung mit HNO_3 erfahren. Zur Zerstörung der organischen Substanz in z. B. 5 g Guano waren im allgemeinen 3 bis 4 Stdn. elektrolytischer Oxydation erforderlich. (Staz. sperim. agrar. ital. 40. 150 bis 155; VI. Intern. Kongress f. angew. Chemie. Rom.) ROTH-CÖTHEN.

P. Carles, *Bestimmung der Gesamtweinsäure der Weinsteinen und Weinhefen*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 333; C. 1907. I. 1705.) Um sicher zu sein, daß sämtliches Calciumtartrat in Kaliumditartrat überführt wird, hat man, im Gegensatz zu der bisherigen Arbeitsweise, nur nötig, die salzsaure Fl. in die Carbonatlösung einfließen zu lassen. Unter diesen Bedingungen entwickelt sich kaum CO_2 ; letzteres wird vielmehr von dem Carbonat gebunden und das Kalksalz durch das entstehende Dicarbonat sicher in Lsg. gehalten und weiterhin umgewandelt. Die nunmehr folgende Zers. des Dicarbonats erfordert 5 Minuten lang große Aufmerksamkeit, insofern als man bei langsam steigender Temperatur bis zum Kp. ununterbrochen rühren muß. Hierauf wird 20 Minuten lang gekocht und die Best. in üblicher Weise beendet. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 617—19. 20/6.) DÜSTERBEHN.

J. Bougault, *Arrhenal (Natriummethylarsinat) und Atoxyl (Natriumanilarsinat): Reaktionen und Bestimmung*. (Vgl. BOUGAULT, Journ. Pharm. et Chim. [6] 17. 97; C. 1903. I. 539 und AUGER C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1705; C. 1904. II. 415). Das durch Auflösen von 20 g Natriumhypophosphit in 20 ccm W., Versetzen der Lsg. mit 200 ccm HCl, D. 1,17, und Abgießen der klaren Fl., vom ausgeschie-

denen NaCl bereitete Reagens erhält eine weit größere Empfindlichkeit, wenn man zu dem Gemisch der zu prüfenden Fl. und des Reagenses 1—2 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung hinzusetzt. Unter diesen Umständen kann man die Rk. in der Kälte anstellen und erhält mit $\frac{1}{700}$ mg As_2O_3 bereits nach $\frac{1}{4}$ Stunde eine deutliche Färbung, bezw. mit $\frac{1}{30}$ mg Natriumkakodylat nach 5 Minuten einen deutlichen Kakodylgeruch.

Arrhenal gibt unter den gleichen Bedingungen in der Kälte einen schwarzen Nd. (in Ggw. von nur $\frac{1}{30}$ mg eine an gefällten S erinnernde Trübung) von Methylarsenik, der durch HNO_3 , Hypochlorit, H_2O_2 und Jod zu Methylarsinsäure oxydiert wird. Nimmt man die Oxydation durch $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. vor, so kann man das Methylarsenik und damit das Arrhenal quantitativ nach folgender Gleichung bestimmen:



Man löst 0,15—0,20 g Arrhenal in 1—2 ccm W., gibt 15—20 ccm Reagens hinzu, läßt 12 Stunden stehen, verd. mit 15—20 ccm W., filtriert den Nd. von Methylarsenik ab, wäscht ihn mit W. aus, maceriert ihn samt Filter $\frac{1}{4}$ Stunde mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. und titriert den Jodüberschuß in üblicher Weise zurück.

Atoxyl gibt mit dem Reagens bei Abwesenheit von Jod langsam einen gelben Nd., in Mengen von 1 mg innerhalb 9 Stunden eine milchige Trübung, in Ggw. von etwas Jod rasch einen orangegelben Nd., in Mengen von $\frac{1}{30}$ mg innerhalb $\frac{1}{4}$ Stunde ein milchige Trübung. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade wird der Nd. rasch braun, weiterhin schwarz und erhält dann größere Mengen freien Arsens. Ein mit H_2SO_4 anstatt mit HCl hergestelltes Reagens gibt die gleiche Fällung, bezw. Trübung (im Gegensatz zum Arrhenal, wo im letzteren Falle ein gelbes Öl anstatt des schwarzen Nd. entsteht). Der erwähnte gelbe Nd. dürfte die Zus. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NAs}$, möglicherweise in polymerer Form, besitzen, da er mit den Oxydationsmitteln Anilarsinsäure liefert. Die Best. des Atoxyls vollzieht sich genau so, wie diejenige des Arrhenals, nur muß der Atoxylud. mit verd. HCl (3 + 1) ausgewaschen werden. Die anhaftende HCl stört die Umsetzung mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. nicht.

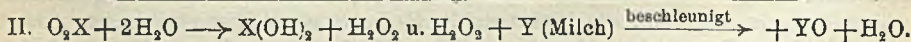
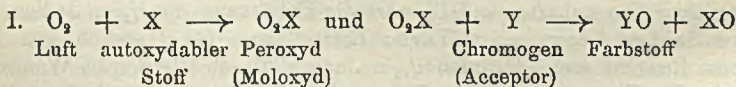
Nachweis des Atoxyls im Harn: Erhitzt man ein Gemisch von 5 ccm Harn, 10 ccm Reagens und 1 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. 30—45 Minuten im Wasserbade, so färbt sich die Fl. bei Ggw. von $\frac{1}{4}$ mg Atoxyl oder Arrhenal dunkelbraun, während sie im anderen Falle höchstens die Farbe eines n. Harns annimmt. Arsenige S. ruft in der gleichen Menge eine Rk. nicht hervor. — Zum scharfen Nachweis des Atoxyls im Harn dampft man 250 ccm des letzteren im Vakuum zur Extraktkonsistenz ein, nimmt den Rückstand in 10 ccm verd. HCl (3 + 1) wieder auf, setzt 30—40 ccm Reagens und 1—2 Tropfen Jodlsg. hinzu, läßt 6 Stunden stehen, verd. mit 10 ccm W., filtriert den Nd. ab, wäscht ihn mit verd. HCl (3 + 1) aus, bringt ihn samt Filter in überschüssige Jodlsg., sättigt die Fl. mit KHCO_3 , läßt $\frac{1}{4}$ Stunde stehen, filtriert, dampft das Filtrat auf 2—3 ccm ein und versetzt den Rückstand mit 10 ccm Reagens, ohne sich um den Chloridniederschlag zu kümmern. In Ggw. von 1 mg Atoxyl und weniger erscheint sofort nach dem Verschwinden des frei gewordenen Jods der charakteristische gelbe Nd., den man in der oben angegebenen Weise zur quantitativen Best. benutzen kann. Bei gleichzeitiger Gegenwart von arseniger S. oder Arsensäure im Harn wird der Nd. durch freies As mehr oder weniger braun gefärbt sein. Zur Trennung des Arsens vom $\text{C}_6\text{H}_5\text{NAs}$ fällt man nach beendigter Jodtitration das in dieser Fl. nunmehr enthaltene Arseniat durch Magnesiummischung. Das gleiche Verf. dient auch zur Trennung des Methylarseniks vom Arsen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 13—20. 1/7.)

DÜSTERBEHN.

Thiéry, *Verschiedene Reaktionen der beiden α - und β -Naphtholcampher mit Hilfe von Piperonal.* (Vergl. P. LEMAIRE, Dissert. Bordeaux 1903.) Vermischt

man 1 Tropfen Naphtholcampher mit 5 Tropfen einer 1%ig. alkoh. Piperonal-lsg. und gibt zu diesem Gemisch 4 ccm reiner H_2SO_4 , so erhält man mit dem β -Naphtholcampher eine grünlichgelbe Färbung, mit dem α -Naphtholcampher eine dichroitische, rote, in dünner Schicht violett erscheinende Fl. Eine alkoh. Piperonal-lsg. gibt ferner mit Phenolcampher (LÉGER) eine rote, mit Salolcampher (3 Teile Salol, 2 Teile Campher) eine braune, mit Resorcin-dicampher (LÉGER) eine blutrote, mit Thymolcampher (1 Teil Thymol, 1 Teil Campher), eine carminrote Färbung, mit Mentholphenol (1 Teil Phenol, 3 Teile Menthol) eine orange-gelbe Färbung mit violetten Streifen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 62—63. 16/7.) DÜSTERBEHN.

Percy Waentig, *Die Peroxydasenreaktionen der Kuhmilch mit besonderer Berücksichtigung ihrer Verwendung zum Nachweise stattgehabter Erhitzung der Milch.* Die sogen. ARNOLDSche u. STORCHSche Rkk. zum Nachweise stattgehabter Erhitzung der Milch zeigen den gleichen Rk.-Mechanismus. Sie beruhen auf der Beschleunigung eines Oxydationsvorganges zwischen einem Chromogen und einem Peroxyd durch eine der „frischen Milch“ zukommende Eigenschaft. Das das Chromogen der ARNOLDSchen Probe enthaltende *Guajacharz* weist die folgenden Besonderheiten auf: a) Es enthält einen autoxydablen Stoff, der in trockenem Zustande, besonders aber in Lsg. unter der Einw. des Lichtes an der Luft in ein Peroxyd übergeht, durch das einerseits eine langsame spontane Bläuung des Chromogens bewirkt wird, das andererseits unter den Bedingungen der ARNOLDSchen Probe wahrscheinlich zu H_2O_2 hydrolysierend auch ohne Zusatz dieses Stoffes beim Zusammenbringen der Harz-lsg. mit frischer Milch die Rk. veranlaßt. — b) Das entstehende Peroxyd ist, da es mit dem Chromogen reagiert, unbeständig. — c) Desgleichen ist der entstehende Farbstoff, das Guajacblau, in Lsg., besonders unter den Bedingungen der ARNOLDSchen Probe, sehr unbeständig. — Unter Annahme der ENGLERSchen Moloxydtheorie finden die beschriebenen Vorgänge demnach folgenden schematischen Ausdruck:



Träger jener beschleunigenden Eigenschaft der Milch ist ein im Serum gelöster und aus diesem in völlig trockenem Zustande gewinnbarer Stoff, dessen Funktion von der Lebenstätigkeit der Bakterienflora der Milch unabhängig ist. Unbeschadet der Fähigkeit, Peroxyd zu aktivieren, ist dieser Stoff H_2O_2 -empfindlich. Der einfachste Ausdruck für diese Eigenschaft ist das Schema: Peroxydase + H_2O_2 \longrightarrow inaktive Peroxydase. Zu der Annahme einer solchen Nebenrk. führen: 1. Die Beobachtung über die Veränderung des Verlaufes der Peroxydaserkk. bei wachsendem H_2O_2 -Zusatz, aus der sich Maxima für die Reaktionsgeschwindigkeit und für die größte Bläuungsintensität bei bestimmten (ziemlich geringen) H_2O_2 -Zusätzen ergeben. — 2. Die Tatsache, daß die H_2O_2 -Empfindlichkeit stark von der Temperatur abhängig ist, derart, daß Einw. geringer Mengen von H_2O_2 während weniger Minuten bei 50° Vernichtung der Peroxydase zur Folge hat, bei 3° jedoch sehr beträchtliche Mengen H_2O_2 mit der Peroxydase zusammengebracht werden können, ohne sie zu schwächen. — 3. Die Tatsache, daß die H_2O_2 -Empfindlichkeit der Peroxydase in keinem Zusammenhange steht mit den katalytischen u. reduzierenden Eigenschaften der Milch.

Als praktische Folgerungen aus diesen Ergebnissen läßt sich teils in Bestätigung der Mitteilung anderer Autoren, teils in Erweiterung derselben folgendes anführen:

Die *Guajackr.* sollte immer unter Verwendung von H_2O_2 angestellt werden; dann ist sie, falls andere Oxydationsmittel, die das Guajacharz rasch zu bläuen vermögen, ausgeschlossen sind, wie die DUPOUY-STORCHSchen Reagenzien (*Journ. Pharm. et Chim.* [6] 5. 597; *Rev. intern. des falsific.* 10. 126; C. 1907. I. 1252; II. 813) als Mittel zum Nachweis einer Peroxydase zu betrachten. Ob es zweckmäßig ist, die *Guajackr.* zur Ermittlung anderer Oxydationsfermente, z. B. der sogen. „Oxydasen“, zu verwenden, scheint nach den gemachten Erfahrungen verneint werden zu müssen, und es verdient jedes andere Reagens den Vorzug, bei dem die Ggw. eines Peroxyds mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann.

Für die praktische Frage der Milchunters. ergibt sich, daß zur Erzielung der größten Empfindlichkeit der Rk. mit dem Zusatz von H_2O_2 , über den sich bestimmte Angaben nicht machen lassen, außerordentlich vorsichtig umzugehen ist, da die optimale Menge von der Peroxydasemenge einerseits und von dem Zustand der *Guajactinktur* andererseits abhängt. Dies ist besonders für die Unters. von Mischungen pasteurisierter und roher Milch beachtenswert, in denen der Gehalt an Peroxydase sehr gering ist. Der negative Ausfall der unter den notwendigen Vorsichtsmaßregeln angestellten Rk. bedeutet aber stets die Zerstörung eines integrierenden Bestandteiles der Kuhmilch: der Peroxydase. Diese Zerstörung kann jedoch nicht nur durch reine Temperaturwkg., sondern auch durch Wrkg. geringer H_2O_2 -Mengen bei Temperaturen hervorgerufen werden, die einerseits weit unter der für eine Pasteurisierung geforderten Temperatur (mindestens 65°), andererseits weit unter der Vernichtungstemperatur der Peroxydase durch reine Wärmewrkg. liegt. Da das H_2O_2 alsbald aus der Milch verschwindet, so kann durch den negativen Ausfall der Peroxydaserkk. bei so behandelter Milch Erhitzung auf $75-80^\circ$ vorgetauscht werden. In solchen Fällen kann die SCHARDINGERSche Rk. (*Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel* 5. 1113; *Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh.* 50. 97; 52. 161; C. 1903. I. 96; 1905. II. 58; 1906. I. 772) und die RUBNERSche Rk. (*Hygien. Rdsch.* 5. 1021; C. 1906. I. 273) orientierende Dienste leisten. Bei Einw. großer H_2O_2 -Mengen in der Kälte und Wärme (Buddeisieren, BEHRINGS Perhydraseverf.) wird auch die SCHARDINGERSche Rk. unbrauchbar, und man wird bei positivem Ausfall der RUBNERSchen Rk. an der Schwächung oder Vernichtung der Katalasefunktion derartige Behandlung erkennen, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Katalaseeigenschaft der Milch keine eindeutige Ursache hat. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 26. 464—506. August.)

PROSKAUER.

Percy Waentig, *Literaturübersicht, betreffend die Veränderungen der Kuhmilch beim Erhitzen.* Als Anhang zur vorstehenden Arbeit liefert Vf. eine erschöpfende Übersicht der in der Literatur vorhandenen Arbeiten über die hier in Rede stehende Frage. Es werden darin behandelt die anorganischen Bestandteile, Fett, Milchzucker, Gase, Eiweiß, Geschmack, Verdaulichkeit u. Nährwert, Fermente und Mikroorganismen. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 26. 507—35. August.) PROSKAUER.

G. Popp, *Erfahrungen mit dem biologischen Eiweißdifferenzierungsverfahren bei Wurstuntersuchungen.* Die Best. der Jodzahl des intramuskulären Fettes und des Glykogens läßt nur ausnahmsweise Pferdefleisch erkennen und führt namentlich nicht in Mischungen von solchem mit anderen Fleischarten zum Ziele. Das biologische Verf. ist dagegen ein sicheres Mittel, um in ungekochtem und ungepökeltem Fleische oder in Fleischgemischen die Art desselben festzustellen. Vf. hat das von UHLENHUT (*Das biologische Verfahren etc.*, Jena 1905) ausgearbeitete Verf. in zahlreichen Fällen angewendet und als durchaus bewährt gefunden. Es ist wichtig, daß aus der Wurst eine genügend gesättigte Eiweißlg. hergestellt wird. Zu dem Zwecke empfiehlt es sich, die ausgelesenen Muskelfleischstückchen zu-

nächst durch Ä. zu entfetten und sie dann nach Abdunstung des Ä. mit physiologischer NaCl-Lsg. im Verhältnisse 1 Teil Fleisch : 20 Teilen dieser Lsg. auszuziehen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 14. 33—35. 15/7. [10/5.*] Frankfurt a. M.)

Carlo Montanari, *Bestimmung des Fettes in Futtermitteln mittels Tetrachlorkohlenstoff*. Bereits BRYANT (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 568; C. 1904. II. 263) hat die Anwendung von CCl_4 zur Fettextraktion empfohlen. Auch Vf. fand bei der vergleichenden Extraktion von Leinkuchen, Heu und dergl. mit Ä., bezw. mit CCl_4 und Best. der VZ. des extrahierten Fettes den theoretischen nähere Zahlen mit CCl_4 . Ein näheres Studium der einzelnen Bestandteile der extrahierten Fette ist noch erforderlich, wozu CCl_4 als Lösungsmittel gute Dienste tun wird. (Staz. sperim. agrar. ital. 40. 171—76. [15/8. 1906.] Rom. K. agrikulturchem. Vers.-Stat.)

ROTH-Cöthen.

Ferdinand Jean, *Prüfung der neuen Verfahren für die Butteranalyse und der Vorschriften für die Untersuchung*. Vf. hat die Verff. von WIJSMAN und REIJST (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 11. 267; C. 1906. I. 1294), BELLIER (Ann. Chim. analyt. appl. 11. 412; C. 1907. I. 135), ROBIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 512; C. 1906. II. 1691), MUNTZ und COUDON (Les Corps Gras industriels 30. 307 u. 31. 2; C. 1904. II. 1345) und von MOUGNAUD, das auf der Best. der 5 g Butter entsprechenden flüchtigen, in W. unl. SS. beruht, nachgeprüft und gefunden, daß sie geeignet sind, Verfälschungen von Butter mit anderen Fetten, insbesondere mit Cocosfett, nachzuweisen. Es ist nicht angängig, bei der Unters. von Butter nur ein Verf. anzuwenden, sondern es ist nötig, je nach Lage des Falles andere Verff. mit heranzuziehen, wodurch wertvolle Merkmale für die Art und die Menge eines Fremdfettes in Butter gewonnen werden können.

Die neuen Vorschriften, die auf Grund des Gesetzes über den Betrug beim Warenhandel und die Verfälschung von Lebensmitteln vom 1/8. 1905 erlassen worden sind, machen bei der Unters. von Butter die Best. des W., der VZ., sowie der REICHERT-MEISSEL-Zahl (nach LEFFMANN und BEAM), der flüchtigen unl. SS. (MOUGNAUD), der l. SS. (PLANCHON) u. der CRISMERSchen Zahl (Bull. Soc. Chim. Belgique 18. 18; C. 1904. I. 1479 u. 1907. I. 1810), sowie die Prüfung auf Konservierungsmittel zur Pflicht. Diese Vorschriften sind unzureichend, da die hiermit vorgeschriebenen Verff. zumeist nicht mit Sicherheit eine Verfälschung von Butter erkennen lassen. (Revue générale de Chimie pure et appl. 10. 253—63. 30/6.)

RÜHLE.

Ed. Polenske, *Über den Nachweis einiger tierischer Fette in Gemischen mit anderen tierischen Fetten*. Nach den bisherigen Literaturangaben ist die *Krystallisationsmethode* für den Nachweis von geringeren Mengen Talg im Schweinefett nicht sicher. Im Gesundheitsamte sind daher nach verschiedenen Richtungen hin Verss. zur Klärung dieser Frage angestellt worden, die zu dem in vorliegender Arbeit beschriebenen Verf. führten. Demselben liegt die Beobachtung zugrunde, daß die Temperaturdifferenz zwischen F. und E. („Differenzzahl“ oder „DZ.“) bei den Fetten verschiedener Tierarten nicht gleich groß ist, aber für das Fett einer Tierart eine ziemlich konstante Größe besitzt. Als F. wurde diejenige Temperatur gewählt, bei der unter den unten angegebenen Vorsichtsmaßregeln des Erhitzens das in der Capillare befindliche Fett völlig klar erscheint, als E. die Temperatur, bei der das geschmolzene Fett einen bestimmten Trübungsgrad erlangt hat. Die Veranlassung zur Ausarbeitung des Verf. gab eine Unters. aus dem Ausland eingeführter gesalzener Därme. Es sollte festgestellt werden, ob die Därme vom Rind oder Schwein abstammten, nachdem die anatomische Prüfung keine sichere Unterscheidung herbeigeführt hatte. Das extrahierte Fett war schmalzartig, besaß eine

Refraktometerzahl 49, Jodzahl 49, F. 41,2°, E. 28,4°, DZ. 12,8°. Durch Salzung wird, wie Verss. erwiesen, Darmfett nicht verändert.

Das zu den Bestst. zu verwendende Fett muß völlig klar und wasserfrei sein, was durch Erhitzen von 20—25 ccm des filtrierten klaren Fettes in einem Reagierglase $\frac{1}{2}$ Stunde lang in einem Glycerinbade auf 102—103° zu erreichen ist; während dieser Zeit wird durch das Fett ein langsamer, sorgfältig getrockneter CO₂-Strom geleitet. Die zur Aufnahme des Fettes dienenden U-förmigen Capillaren sollen einen Durchmesser von nicht weniger als 1,4 und nicht mehr als 1,5 mm haben; sie werden aus leicht schmelzbarem Glasrohr von etwa 1 mm Wandstärke u. 1,2 mm lichter Weite hergestellt. Die zu schmelzende Fettschicht soll in beiden Schenkeln gleiche Höhe haben und eine Gesamtlänge von etwa 2 cm besitzen. Das Schmelzrohr mit dem Fett muß 22—24 Stunden, in Blechbüchsen eingeschlossen, unmittelbar auf Eis aufbewahrt gewesen sein; erst dann wird F. u. E. bestimmt. Zu jeder Best. dienen gleichzeitig 2 sorgfältig gereinigte Capillaren, die an einem in $\frac{1}{6}$ Grade geteilten ANSCHÜTZschen Thermometer (von +10 bis +80° reichend) befestigt sind. Zur Kontrolle verwendet man Capillaren, die mit hellfarbigem, klarem Öle beschickt sind. Das in einem Becherglase von etwa 350 ccm Inhalt befindliche Bad besteht aus 300 ccm einer Mischung von 200 ccm Glycerin und 100 ccm W. und soll eine Anfangstemperatur von 20° haben. Die Hg-Kugel des Thermometers befindet sich in der Mitte des Bades, dessen Temperatur so geregelt wird, daß sie anfangs in 1 Minute um etwa 2°, später, wenn sie 5° unter F. des Fettes liegt, in 1 Minute nur etwa um $\frac{3}{4}$ ° steigt. Die Beobachtung erfolgt bei durchfallendem Lichte und gegen einen ungefähr 15 cm hinter dem Becherglase angebrachten dunklen Hintergrund. Die aus 6 Bestst. sich ergebende Durchschnittstemperatur ist als maßgebende anzusehen.

Der zur Best. von E. benutzte App. gleicht in seiner Gestalt dem BECKMANNschen App. zur Best. der Gefrierpunktserniedrigung und besteht aus einem 20 cm hohen, 5 cm weiten Kühlgefäß, in dessen Deckelöffnung der mit abgerundetem Boden versehene Luftmantel aus 1 mm starkem Glase von 15 cm Höhe und 5 cm lichter Weite sitzt. In der Mitte des Luftmantels befindet sich das aus 1 mm starkem Glase bestehende Erstarrungsgefäß (17 cm hoch, von 1,8 cm lichter Weite), an dessen Außenseite, 1 cm oberhalb seines flachen Bodens, 2 geschwärzte, waagrechte Parallelstriche eingeritzt sind, die 2 mm lang, 0,5 mm breit u. 0,25 mm weit voneinander entfernt sind. 2,7 cm vom Boden entfernt befindet sich eine schwarze Marke, bis zu der das Fett einzufüllen ist, und 2 mm oberhalb derselben beginnt eine kugelförmige Erweiterung des Gefäßes von 2,5 cm Durchmesser. Das Erstarrungsgefäß trägt ein Thermometer (in $\frac{1}{6}$ von +10 bis +50° und von da bis +70° in $\frac{1}{1}$ ° geteilt). Wenn sich der Hg-Behälter desselben zwischen den Parallelstrichen u. der Marke befindet, muß die Skala bis +50° noch unterhalb des Korkes sichtbar sein u. darf nicht über die Oberfläche des Wasserbades hinausragen. Der Rührer für das Fett ist aus starkem Nickeldraht hergestellt. Der Messingdeckel des äußeren Kühlgefäßes trägt noch eine Rolle für den Übertragungsfaden des Rührers, der durch einen Heißluftmotor bewegt werden kann. — Die Best. muß bei durchfallendem Tageslicht erfolgen, unter Verwendung eines weißen Hintergrundes. Das Erstarrungsgefäß wird bis zur Marke mit dem etwa 15° über seine FF. erwärmten Fett angefüllt. Der Rührer soll in 1 Minute 180—200mal gehoben werden. Sobald die Trübung des Fettes so weit vorgeschritten ist, daß die beiden Parallelstriche an der Hinterwand des Erstarrungsgefäßes nicht mehr als getrennt sich unterscheiden lassen, sondern verschwommen zusammenhängend erscheinen, wird die Temperatur abgelesen. Der Vers. ist mit einer Fettprobe dann nur einmal zu wiederholen, wenn beide Ergebnisse gleich ausfallen, oder sich nur Unterschiede bis zu 0,2° zeigen; sind letztere größer, dann ist von 3—4 Bestst. das Mittel

als E. anzusehen. Bei Wiederholung der Best. von E. ist das Fett im Erstarrungsgefäß stets etwa 15° über seine FF. zu erhitzen.

DZ. für Rindertalg und Schweinefett beträgt 12,8—14,7, bezw. 19—21°. Das Verfahren gestattet schon den Nachweis von 15% Talg im Schmalze. Hierbei ist die niedrigste DZ. 19 des Schweineschmalzes maßgebend. Wird in der untersuchten Schmalzprobe eine kleinere DZ. als 18,5 gefunden, dann ist sie als gefälscht mit Talg oder anderen Fetten, die eine niedrigere DZ. als Schweineschmalz haben, anzusehen. — Für reines *Gänseeschmalz* hat Vf. als obere Grenze DZ. zu 17° festgestellt, deren Erreichung u. Überschreitung auf eine Fälschung des Gänseeschmalzes mit Schweineschmalz oder anderen Fetten mit höherer DZ., als Gänseeschmalz besitzt, zurückzuführen ist. E. ist bei Gänseeschmalz bei einer Temperatur des Kühlwassers von 16°, bei Schweineschmalz von 18° u. bei Butter von 16° zu bestimmen. — *Reine Butter* besitzt DZ. zwischen 11,8—14,3°. Sollten sich diese Werte als richtig erweisen, so ist eine Butter mit Schweineschmalz oder anderen Fetten, die eine höhere DZ. als Butter haben, als gefälscht anzusehen, wenn in dem ursprünglichen Butterfette eine höhere DZ. als 14,6, oder in dem zur Kontrolle aus 75 Tln. dieses Butterfettes u. 25 Tln. Rindertalg hergestellten Gemisch eine höhere DZ. als 15 erhalten wird. Der zu dem Gemische zu verwendende Rindertalg muß F. von 49—49,7° und eine DZ. von 14,4—14,6 besitzen.

Außer beim Schweineschmalz ist vom Vf. nur noch in einem aus der Kolonie Togo herstammenden festen Pflanzenfette, der Sheabutter, das durch Auskochen mit W. aus den Samen von *Bassia Parkii* gewonnen wird, eine gleich hohe DZ. von 20 gefunden worden. In diesem Rohfett sind folgende Konstanten ermittelt worden:

Freie S.	Refr. bei 40°	RMZ. u. BZ.	VZ.	Jodzabl	F.	E.	DZ.	Harzart. unverseifbare Subst.	
46,37	54	1,9	0,43	177,3	49,0	45°	25°	20°	4,7%

Mischungen von Butter mit 10 und 20% Sheabutter ergaben DZ. von 15,4 und 17,1. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 26. 444—63. August.) PROSKAUER.

Robert Cohn, *Die Aussalzung der Cocosfettseifen, ein Mittel zum Nachweis von Cocosfett*. Die unvollständige Aussalzung der Cocosfett-, bezw. Palmkernölseifen wird nach Vf. bedingt durch den ziemlich erheblichen Gehalt dieser Fette an Glyceriden der *Capron-*, *Capryl-* und *Caprinsäure* entgegen den Angaben im BENEDIKT, Analyse der Fette und Wachsarten, nach denen die Alkalisalze der Laurinsäure die Ursache der Nichtaussalzbarkeit sein sollen. Nach Vf. sind die Seifen der *Laurin-*, *Myristin-*, *Palmitin-* und *Ölsäure* verhältnismäßig leicht aussalzbar; die Alkalisalze der *Buttersäure* sind ebenfalls nicht aussalzbar, auf Zusatz von HCl zu der mit HCl gesättigten Seifenlsg. entsteht aber keine Trübung, da die freigemachte Buttersäure in der wss. NaCl-Lsg. ll. ist. Zwischen Natron- und Kaliseifen waren in bezug auf die Aussalzbarkeit keine Unterschiede zu bemerken. Die unvollständige Aussalzbarkeit der Palmfett- und Cocosfettseifen verwendet Vf. nun zum Nachweis dieser Fette in tierischen und pflanzlichen Fetten wie *Talg*, *Schmalz*, *Margarine*, *Kakaobutter*, *Sesamöl* u. dgl. 5—6 g des geschmolzenen, klar filtrierten Fettes werden in einem $\frac{1}{4}$ l-Kolben mit 10 ccm alkoh. KOH von 70 Vol.-% A. wie bei der Best. der REICHERT-MEISLSchen Zahl verseift, der A. in sd. Wasserbade unter Einblasen von Luft vertrieben, die Seife in 100 ccm w. W. gel., nach dem Erkalten im Becherglase mit 100 ccm NaCl-Lsg. (400 g NaCl in 1 l) durchgeschüttelt; die abgeschiedenen Seifenmassen werden nach etwa 12—15 Minuten abgesaugt und das Filtrat (etwa 90 ccm) bei etwaiger Trübung nochmals abgesaugt. Nach nochmaligem Durchschütteln mit 100 ccm NaCl-Lsg. wird das klare Filtrat

mit 2 ccm HCl, D. 1,12, versetzt. Die Zunahme der milchigen Trübung bei Ggw. von Cocos- oder Palmfett beobachtet man zweckmäßig auf einer schwarzen Unterlage oder in einem schmalen Becherglas von etwa 10 cm Höhe über einem beschriebenen weißen Blatt Papier. Bei reinem Cocosfett vermag man bereits nach einigen Minuten (bei Fetten mit 15% Cocosfett und weniger in etwa einer Stunde) nicht mehr die Schrift durch die Fl. hindurch zu lesen; nach einem Tage etwa klärt sich die Fl. wieder auf. Bei Mengen unter 10% Palmfettbeimischung geht man zweckmäßig von 10 g Fett bei der Unters. aus. Über den Nachweis von Palmfett in Butter behält sich Vf. weitere Mitteilungen vor. Die angegebene Methode versagt bei stark ranzigen Fetten, die auch bei Abwesenheit von Palm- und Cocosfetten Trübung geben, und man hat wohl anzunehmen, daß allgemein bei dem Ranzigwerden der Fette Capron-, Capryl- oder Caprinsäure in mehr oder minder großen Mengen entstehen, ja vielleicht einen Maßstab für den Ranzigkeitsgrad eines Fettes abgeben können. — Die Aussalzungsmethode eignet sich auch zum Nachweis von Capron-, Capryl- und Caprinsäure im echten wie künstlichen *Önanthäther* (*Kognaköl*). (Chem.-Ztg. **31**. 855—57. 31/8.; Ztschr. f. öffentl. Ch. **13**. 308—11; Seifensieder-Ztg. **34**. 896—97. 5/9. Berlin. Chem.-analyt. Lab.)
ROTH-Cöthen.

Ferdinand Jean und C. Frabot, *Notiz über die Fällung der färbenden Substanzen der Rotweine und den Nachweis fremder Farbstoffe*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 748. 5/7. — C. 1907. I. 1157.)
FRANZ.

Th. W. Fresenius, *Über Essig und Essigessenz*. Unter Bezugnahme auf seine früheren Mitteilungen (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel **10**. 121; C. 1905. II. 793) hierüber und auf einen Vortrag JONSCHERS (Ztschr. f. öffentl. Ch. **11**. 467; C. 1906. I. 606) bemerkt Vf., daß er es nicht für einwandfrei festgestellt hält, daß der Glyceringehalt des Weines bei der Weinessiggärung nicht verschwindet, und daß die Forderung JONSCHERS (l. c.), daß ein mit 20% Wein hergestellter Weinessig nur 0,065% Glycerin zu enthalten brauche, insofern nicht analytisch nachgeprüft werden könne, als ein so geringer Wert fast der Fehlergrenze der Glycerinbest. gleichkomme und also kaum geeignet sei, bestimmte Schlüsse daraus zu ziehen.

Auf Grund einer Arbeit ROTHENBACHS (Dtsch. Essigind. **10**. 321), der in Essigessenz SO₂ nachgewiesen, aber deren Menge nicht näher bestimmt hatte, hat Vf. durch Verss. festgestellt, daß SO₂ in Essigessenz in der Tat vorhanden ist, und zwar in Mengen von 0—4 mg in 1 l, und zwar zum Teil an Aldehyd gebunden. Im fertigen Essig können dann höchstens 2,0—2,5 Zehntelmilligramme vorhanden sein. Die Folgerung ROTHENBACHS (l. c.), daß der Gehalt an SO₂ die konservierenden Eigenschaften verd. Essigessenz erhöhe und gesundheitsschädlich wirken könne, ist somit in Anbetracht der geringfügigen Mengen SO₂, die hier in Frage kommen, hinfällig. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel **14**. 199—203. 15/7. Wiesbaden.)
RÜHLE.

Kurt Teichert, *Über die Untersuchung und Beurteilung von Safran für milchwirtschaftliche Zwecke*. In den Weichkäseereien des Allgäus ist das Färben des Käses mit Safran allgemein üblich. Die Prüfung des Safrans erstreckt sich auf die Best. der Farbstärke sowie des Feuchtigkeits- und Aschengehaltes. Erstere wird nach DOWZARD (Pharmaceutical Journ. **61**. 443; C. 98. II. 1285) bestimmt. Ein Safran mit mindestens 50% Roherocin ist gut.

Die Unters. auf Feuchtigkeit u. Asche geschieht in einem Porzellantiegel, der zu $\frac{1}{3}$ mit ausgeglühtem Sande gefüllt ist. Geht die Veraschung träge vor sich, so werden 5—10 Tropfen rauchender HNO₃ zugefügt und die Nitrate schließlich durch nochmaliges Glühen mit Oxalsäurepulver in Carbonate übergeführt. Eine Ver-

fälschung von Safranpulver mit Sandelholz ist u. Mk. zu erkennen, wenn 0,1 g des Pulvers 3 mal mit je 10 ccm W. ausgelaugt werden. Safran erscheint dann farblos, Sandelholz rot. Safran soll keinen höheren Gehalt an Feuchtigkeit als 17% und an Asche als 7% besitzen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 369—74. August. Memmingen. Milchwirtschaftl. Unters.-Anst. im Allgäu.) RÜHLE.

J. Abensour, *Nachweis des Chinins*. Die *Thalleiochininrk.* ist leichter und sicherer auszuführen, wenn sie in neutraler oder sehr schwach saurer alkoh. Lsg. angestellt, und der Farbstoff event. in etwas Chlf. gel. wird. Man versetzt etwa 10 ccm der Probe tropfenweise mit gesättigtem Bromwasser bis zum Verschwinden der Fluorescenz, verd. das Gemisch mit dem gleichen Vol. A. und gibt 1—2 Tropfen NH_3 hinzu. Event. nimmt man den entstandenen grünen Farbstoff in etwas Chlf. auf. Wenn das Chinin in Form von Salz vorliegt, so löse man es in etwas A., versetze die Lsg. mit dem gleichen Vol. W. und verfähre weiter wie oben. Um sehr geringe Spuren von Chinin, z. B. 1 mg in 1 l W., nachzuweisen, benutze man die *Erythrochininrk.*, indem man zu 10 ccm der schwach sauren was. Lsg. je ein Tropfen halbgesättigten Bromwassers, 10% ig. Ferrocyankaliumlg. und 10% ig. NH_3 hinzusetzt und die Fl. mit Chlf. schüttelt. Letzteres färbt sich rosa bis rot. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 25—26. 1/7.) DÜSTERBEHN.

Anthony Mc Gill, *Untersuchung von Terpentinöl*. WORSTALL hat gefunden, daß die Best. der Jodzahl nach HÜBL'S Methode am geeignetsten ist, einen Zusatz von Holzterpentinöl zu *Terpentinöl* zu entdecken (Journ. Soc. Chem. Ind. 23. 302; C. 1904. I. 1676). Da in den meisten amerikanischen Laboratorien die HÜBL'Sche Lsg. durch die HANUŠ'Sche verdrängt worden ist, so versuchte Vf., ob beide Lsgg. bei der Unters. von Terpentinöl gleiche Resultate liefern. Er fand, daß das nicht der Fall u. daß die HÜBL'Sche Methode der HANUŠ'Schen vorzuziehen ist; verfährt man nach letzterer, so kann die Jodzahl 200 schon als Anzeichen für unverfälschtes Terpentinöl gelten. Terpentinöle, die niedrigere Jodzahlen geben als 370 (nach HÜBL), resp. 200 (nach HANUŠ), enthalten von den gewöhnlichen Verfälschungsmitteln.

Außerdem ermittelte Vf., daß das Brechungsvermögen unverfälschten Terpentinöles bei 20° etwa 1,47 ist, u. daß es durch die gebräuchlichen Verfälschungsmittel erniedrigt wird. Viel charakteristischere Zahlen werden erhalten, sowohl in bezug auf die Jodabsorption, als auch auf das Brechungsvermögen, wenn man Fraktionen in Menge von 25 Volumenprozenten bildet u. diese untersucht; die so erhaltenen Resultate im Verein mit den Angaben der Siedetemperatur genügen, um unverfälschtes Terpentinöl von Kunstprodd., wie sie jetzt auf dem Markte sind, zu unterscheiden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 847—48. 15/8. [7/2.*] Toronto.) HELLE.

D. Holde und R. Eickmann, *Über verharzte Produkte in Mineralölen*. Nach mannigfachen Verss. verfahren Vff. zur Abscheidung harzartiger Stoffe aus Erdölen in der folgenden Weise: Das betreffende Öl (100 g) wurde unmittelbar mit 30—60 g feinpulveriger Tierkohle und (zwecks bequemen Eindringens des Lösungsmittels) mit mäßig feinkörnigem Kiessand innig gemischt und dann im Soxhletapp. in einer Filtrierhülse nacheinander mit leichtem Bzn., Kp. bis 50°, schwerem Bzn., D. 0,7, Ä., Bzl. und Chlf. extrahiert. Die öligen und harzigen Auszüge wurden dann in bezug auf physikalische Eigenschaften, Jodzahl und Elementaranalyse verglichen. Dabei ergab sich mit der Aufeinanderfolge der Extraktionsmittel in der angegebenen Reihenfolge ein allmähliches Aufsteigen der D. der Auszüge bis zu >1 , ein Ansteigen der Zähigkeit bis zur zähfesten Beschaffenheit, ein Abfallen des C- und vor allem des H-Gehaltes und eine allmähliche Zunahme der Jodzahl und

der Färbung des Extrakts in dem Maße, wie ihre Löslichkeit in den zuerst angewendeten Extraktionsmitteln geringer wird. Vf. kommen auf Grund ihrer Unters. zu dem Schluß, daß man wohl instande ist, fast alle in den Erdölen vorkommenden Harze und ihre verschiedensten physikalischen und chemischen Abstufungen unverändert durch neutrale Lösungs- und Fällungsmittel oder durch ein neutrales Aufsaugungsmittel, wie z. B. Tierkohle nahezu quantitativ abzuschneiden. Andererseits kann man verfolgen, wie sich die Harze und die Asphalte in den Ölen (ähnlich wohl auch der Naturasphalt) allmählich durch Einschlebung von O oder S oder von O und S in das Ölmolekül unter Abspaltung von C und unter starker Wegoxydation von H bilden. Auch können Verbb. von C und H, die nur S als drittes Element enthalten, in den harzigen Stoffen (nicht in den öligen Anteilen) der schweren Anteile vorhanden sein. Nach den Jodzahlen zu schließen, sind in den harzigen Erdöle auch stark ungesättigte Reste vorhanden, die zum Teil durch Einw. von S in gesättigte S-Verbb. umgewandelt sind. (Mitt. K. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde West 25. 145—54. Abt. 6; Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Danzig. 24/5. Abt. für Mineralölchemie.)
ROTH-Cöthen.

G. Popp, *Über den Nachweis flüssiger Brennmittel bei Brandstiftungen*. Finden sich noch Reste der fl. Brennstoffe, wie Petroleum, Bzn., Spiritus, Öle u. Fette, vor, so ist der Nachweis einfach. Liegen dagegen nur mehr oder weniger verkohlte Holz- oder Papierreste vor, so ist zu berücksichtigen, daß das Brandmittel durch die Flamme teilweise vergast und unverbrannt in die unverschrt gebliebenen Holz- oder Papierschichten getrieben wird. Durch Dest. solcher unverbrannter Teile mit Wasserdampf oder Ausziehen mit Ä. wird man dann in der Regel den Nachweis des Brandmittels oder von Bestandteilen desselben führen können. So gelang es Vf., aus äußerlich verkohlten Holzteilen Ölschmierer zu erhalten; nach dem Behandeln mit konz. H_2SO_4 zur Entfernung von Brandharzen und nochmaligem Ausziehen der M. mit Ä., erwies sich der Rückstand durch die Fluorescenz, den Geruch, die Unverseifbarkeit etc. als Mineralöl. Auf gleiche Weise gelang es, denaturierten Spiritus als Brandmittel nachzuweisen mit Hilfe der D. u. der Jodoformprobe einerseits und der Rk. auf Pyridin andererseits. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.-u. Genußmittel 14. 35—38. 15/7. [10/5.*] Frankfurt a. M.)
RÜHLE.

Technische Chemie.

Ries, *Münchener Kammeröfen*. Bei den vom Vf. konstruierten Öfen sind die Erfahrungen der *Leuchtgasindustrie* mit denen der Destillationskokerei verbunden. Es sind die Retorten ersetzt durch Vergasungskammern, von denen 3 zu einem Ofen vereinigt sind. Die Kammern sind nicht mehr in der Horizontale gelagert, sondern zur selbsttätigen Lagerung der Kohle und zum Herausgleiten des Koks geneigt gestellt. Die chemisch interessanten Versuchsergebnisse mit dem Ofen sind die folgenden: Gasausbeute aus Saarkohlen nahezu 33 cbm, oberer Heizwert von fast 5900 WE., Leuchtkraft von 11—12 HK., im Schnittbrenner bei 150 Litern Stundenverbrauch gemessen; Ausbeute an Nebenprodd. jener der Retortenvergasung gleich, in mancher Hinsicht quantitativ und qualitativ besser. Die Gasausbeute kann durch Einführung von Wasserdampf in den Kammern während der letzten Stunden der Vergasung noch erhöht werden. Koksausbeute bei Saarkohlen ca. 67%, Kondensate, Teer und Gaswasser ca. 13,4% (6,1% Teer); Ausbeute an Ammoniak ist wesentlich erhöht, der Gehalt an Cyan vermindert. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 717—21. 3/8. München.)
BLOCH.

H. Bunte, *Untersuchung der Münchener Kammeröfen*. Vf. bespricht die erfolgreichen Verss. der letzten Jahre, bei der *Leuchtgasfabrikation* die Destillationsgefäße senkrecht zu stellen und die Destillationskammern auf einmal mit großen Mengen von Kohle zu beschicken, ohne daß Störungen eintreten, und erklärt die kontinuierliche Beschickung und Entgasung nicht für das Ziel der Zukunft der Gasfabrikation. — Bei der Prüfung der Münchener Kammeröfen ergaben 100 kg Kohle: 34,0 cbm Gas (= 31,02 cbm auf 0° und 760 mm berechnet), 67,88 kg bei ca. 300° getrockneten Koks, 6,19 kg Teer, 7,44 kg Gaswasser (13,63 kg Gesamtkondensat), 0,239 kg NH₃. Die Bekohlung und Entleerung der Kammern erfolgt anstandslos; die Beschaffenheit und Menge des erzeugten Gases und der Nebenprod. entspricht den heutigen Anforderungen; der Aufwand an Unterfeuerung ist ein normaler. Die Kammeröfen bedeuten eine wesentliche Verbesserung in der Erzeugung von Steinkohlengas in Großbetriebe, sowohl in technischer wie wirtschaftlicher und sozialer Beziehung. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 721—28. 3/8. Karlsruhe. Lehr- u. Versuchsanstalt.)

BLOCH.

J. Bueb, *Vertikalöfen oder Kammeröfen?* Vf. hebt die Vorteile der Vertikalretortenöfen gegenüber den Kammeröfen hervor. (Journ. f. Gasbeleuchtung 50. 728 bis 731. 3/8. Dessau.)

BLOCH.

H. Lührig, *Über die Ursachen der Breslauer Grundwasserverschlechterung und die Mittel zu ihrer Behebung*. Die durch frühere Beobachtungen von LÜHRIG und BECKER (Pharm. Zentralhalle 48. 137; C. 1907. I. 1287), LÜHRIG und BLASKY (Chem.-Ztg. 31. 255; C. 1907. I. 1466) und LÜHRIG (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 441; C. 1907. I. 1710) gewonnenen Anschauungen des Vfs. über die Ursachen dieser Verschlechterung sind durch geeignete Verss., über die berichtet wird, als den wirklichen Verhältnissen vollauf entsprechend erwiesen worden. Vf. erwähnt zunächst, daß die im September 1906 abermals eingetretene Überflutung des Wasserentnahmegeländes das Eintreten der gleichen Notlage wie im März 1906 im Gefolge hatte und somit zwingend die Richtigkeit seiner Anschauung bewies, daß das V. von MnSO₄ im Leitungswasser auf einem durch das Überflutungswasser bewirkten Auslaugvorgang in durch die Senkung des Grundwasserspiegels trocken gelegten Bodenschichten beruhte. Das Überflutungswasser, welches etwa 5—6° kälter als das Grundwasser war, konnte sich, als es auf letzteres stieß, nicht mit diesem mischen, sondern lagerte sich darüber und gelangte erst nach Verdrängung des alten Wasservorrats in die Heberrohre; die durch das Überflutungswasser gelösten Salze dagegen drangen vermöge der Schwere ihrer Lag. schnell im Grundwasser ein; hieraus erklärt sich die in Breslau beobachtete Erscheinung, daß die durch eindringendes Überflutungswasser bedingte chemische Veränderung des Leitungswassers nicht gleichzeitig mit dem beobachteten Temperaturabfall eintrat, sondern daß dieser je nach der schnelleren oder langsameren Entnahme des W. erst kürzere oder längere Zeit nach jener sich bemerkbar machte.

Um diese Verhältnisse und die sekundäre B. der löslichen Fe- und Mn-Sulfate durch Verss. nachzuprüfen, hat Vf. würfelförmige Bodenproben von 30—40 cm Seitenlänge aus verschiedenen Tiefen und an verschiedenen Stellen des am meisten verseuchten Geländes entnommen und diese der natürlichen Trocknung durch die Luft während 7½ Monaten ausgesetzt. Die frischen Proben enthielten alle nur Spuren l. Salze des Fe und Mn, die Humusstoffe enthaltenden Proben aber gaben nach dem Trocknen an W. viel freie Schwefelsäure, viel Sulfate des Fe als Oxyd und Oxydul und viel MnSO₄ ab. Am ergiebigsten erwies sich in der Beziehung eine Probe humosen Letten, und die Erfahrungen haben gezeigt, daß nur in solchen humushaltigen Schichten nach ihrer Trockenlegung die

gefährlichen Umsetzungen vor sich gehen. Diese bestehen kurz darin, daß die unter Reduktionsbedingungen im Grundwasser gebildeten Sulfide des Fe und Mn nach dem dauernden Fallen des Grundwasserspiegels und dem Austrocknen der somit trockengelegten Schichten zu Sulfaten oxydiert werden. Später eindringendes Überflutungswasser löst dann diese Salze und die durch teilweise Zers. der Fe-Sulfate entstandene freie H_2SO_4 auf, bildet aus MnO_2 , Mn-Sulfat und schiebt diese sich immer konzentrierende saure Salzlsg. vor sich her, bis sie auf das Grundwasser trifft, in dem sie schnell untersinkt. An eine Erschöpfung dieser Schichten an den gefährlichen Stoffen, sei es durch künstliche Zufuhr von Kalk oder Mergel oder durch künstliche Auslaugung, ist wegen des hohen Gehalts derselben daran in absehbarer Zeit nicht zu denken. Die mit den oben erwähnten, getrockneten Bodenproben angestellten Auslaugerverss. ließen das späte Auftreten des Temperaturabfalls und das schnelle Vordringen der konz. Salzlsg. in dem Grundwasser deutlich erkennen. Zugleich zeigten sie aber auch, daß zeitweiliges Aussetzen der Wasserentnahme, das stets mit einem Heben des Grundwasserspiegels verbunden ist, ebenso wie Überschwemmungen auslaugend wirken muß. Beachtenswert ist das gleichzeitige V. von Ferro- und Ferrisulfat in den bei den Auslaugerverss. erhaltenen Lsgg.; ersteres ist wahrscheinlich durch die freie H_2SO_4 vor einer schnellen Oxydation durch die Luft geschützt, u. sein Bestand ist nicht erst durch Abschluß der Luft im Grundwasser gewährleistet, wie dies für Ferrodicarbonat Vorbedingung ist. Dieses Salz kann sich durch Umsetzung zwischen Ferrosulfat u. Ca-Dicarbonat verhältnismäßig schnell in größeren Mengen bilden, u. hierauf ist das anfängliche Vorhandensein dieses Salzes im Grundwasser bei Beginn des Notstands zurückzuführen. Die genannten Verss. haben ferner die keimtötende Wrkg. des Auslaugewassers erwiesen, begründet durch seinen Gehalt an freier H_2SO_4 , und geben somit eine Erklärung für die weitere in Breslau beobachtete Erscheinung ab, daß durch die Überflutung des Geländes nicht auch ein Steigen des Bakteriengehaltes des Leitungswassers herbeigeführt worden war.

Die Frage nach der Befreiung des W. von diesen schädlichen Bestandteilen muß durch die quantitative Abscheidung des Mn und Fe aus dem W. gelöst werden, da eine Auslaugung der fraglichen Bodenschichten durch die Wasserentnahme in nächster Zeit nicht erwartet werden kann. Bisher hat die Reinigung des Wassers mit Kalkwasser mit folgender Filtration über natürliches zeolithisches Gestein bei in größerem Maßstabe ausgeführten Verss. vollen Erfolg gehabt. Weitere Verss. sind im Gange. Indes können die Bestrebungen, Anlagen zur Befreiung des W. von Mn zu schaffen, nur eine vorübergehende Hilfe bringen; in letzter Linie sind solche Maßregeln zu ergreifen, die bei gesteigerter Ergiebigkeit der Anlage eine erneut eintretende wesentliche Senkung des Grundwasserspiegels verhindern; durch künstliche Zuführung von W. in das Entnahmegelände muß der Grundwasserstand dauernd so hoch wie vor Inbetriebnahme des Wasserwerks gehalten werden, damit die humosen Schichten wieder unter Reduktionsbedingungen kommen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 14. 40—63. 15/7. [10/5.*] Breslau.) RÜHLE.

M. U. Schoop, *Die autogene Schweißung von Aluminium*. Al überzieht sich unter der Gebläseflamme mit einer dünnen Oxydhaut, die das Zusammenfließen der geschmolzenen Teile verhindert. Vf. überstreicht deshalb die Schweißstellen mit einer wss. Lsg. von Alkalichloriden, deren Zus. sich je nach der verwendeten Flamme (Acetylen—O-, Leuchtgas—O- oder H—O-Flamme) ändert; hierdurch wird das Oxydhäutchen gelöst und eine reduzierende Wrkg. sowie Luftabschluß erzielt. Die Schweißnaht zeigt in jeder Beziehung die Eigenschaften des reinen Al. (Chem.-Ztg. 31. 749—50. 27/7. Garenne-Colombes bei Paris.) RÜHLE.

J. Lewkowitsch, *Moderne Anschauungen über die Konstitution der Seife*. Nach historischer Darlegung der Entw. der chemischen Kenntnisse über die Seifen teilt Vf. Verss. mit, um zu beweisen, daß nach Zusatz einer gewissen Menge W. zu einer Seifenlg. nicht die gesamte Menge der Fettsäuren extrahiert werden kann, sondern ein Teil in Form von undissoziierter Seife zurückbleiben muß, indem sie durch das durch die Hydrolyse in Freiheit gesetzte Alkali vor weiterer Hydrolyse geschützt sei. Die Hydrolyse der Seifen ist also nie vollständig.

Ferner untersucht Vf. mit H. E. Clapham u. B. de Greiff wie weit die Verseifung mit der theoretisch erforderlichen Menge Alkali geht, und findet, daß nur 94% *Talg* und 86,14% *Saffloröl* verseift werden. Der Seifensieder kennt diese Verhältnisse und arbeitet deshalb mit einem Überschuß von Alkali. Des weiteren hat Vf. vergeblich versucht, Seifen von höherem Fettseifengehalt als 63—64% im Seifenkessel darzustellen, so daß er das in der Seife vorhandene W. (ca. 31%) als Konstitutionswasser ansieht. Gegen diese Ansicht hat sich MERCKLEN (*Études sur la Constitution des Savons du Commerce*. Marseille 1906) gewandt. Vf. diskutiert die Ansichten MERCKLENS ausführlich, die mit seinen Erfahrungen z. T. nicht im Einklang stehen. Vf. weist darauf hin, daß die noch ganz empirische Fabrikation Operationen enthalte, die den Gesetzen der chemischen Massenwirkung, der Phasenregel und der Kolloidchemie unterliegen. Bezüglich zahlreicher Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (*Ztschr. f. angew. Ch.* 20. 951—57. 7/6. [11/5.] London.)

LÖB.

A. Zimmermann, *Untersuchungen über die Gewinnung des Kautschuks von Manihot Glaziovii*. 4. Mitteilung. (Vgl. *Der Pflanze* 2. 56; C. 1906. II. 640.) Es wird zuerst über die Fortsetzung der früheren Anzapfungsverss. berichtet, und zwar über die Resultate der Querringmethode, der Zapfung in Längsstreifen und der wiederholten Anzapfung großer Flächen. Von den 9 Bäumen, die am Ende des Versuchsjahres noch keine 4 Jahre alt und in einer Meereshöhe von ca. 850 m gepflanzt waren, hat ein Baum innerhalb eines Jahres bei Anzapfung von Stamm u. Zweigen 481 g, ein anderer 440 g trockenen Kautschuk geliefert. Im Durchschnitt gaben die 9 Bäume 218 g trockenen Kautschuk. Die günstigsten Resultate ergaben die Zapfung in Querringen und die wiederholte Anzapfung in großen Flächen, die in der Praxis nicht anwendbar sind, weil sie zuviel Arbeit erfordern. Die bei *Hevea brasiliensis* allgemein angewandten Gewinnungsmethoden des Kautschuks führten nach Verss. des Vf. bei *Manihot Glaziovii* vorläufig nicht zu befriedigenden Resultaten. Der aus dem aufgefangenen Milchsafte erhaltene Kautschuk ist zwar sehr rein und von guter Qualität, aber die Ausbeuten sind bedeutend geringer als bei der direkten Fällung am Baum. (*Der Pflanze* 3. 49—61. 23/3.) ALEXANDER.

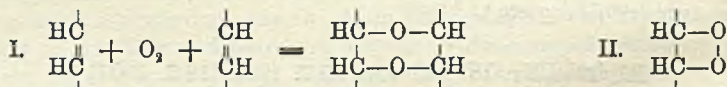
B. Ditmar, *Über die Vulkanisationsgeschwindigkeit, Reißfestigkeit und Oxydation verschiedener Kautschuksorten bei verschiedenem Atmosphärendruck*. Aus Vulkanisationsverss. mit verschiedenen Kautschuksorten zieht Vf. den Schluß, daß im allgemeinen eine Vulkanisation bei höherem Atmosphärendruck hinsichtlich der Zeit, der Elastizität, des Gehaltes an gebundenem Schwefel einer Vulkanisation bei niedrigem Atmosphärendruck vorzuziehen ist. Für einen höheren Atmosphärendruck ergibt sich nur der Nachteil, daß der ausvulkanisierte Kautschuk rascher u. leichter oxydiert, als bei Anwendung eines niedrigen Atmosphärendruckes. (*Chem.-Ztg.* 31. 638—39. Kautschuklab. Graz.) ALEXANDER.

George F. Richmond, *Philippinische Fasern und Faserstoffe: Ihr Anwendbarkeit für die Papierfabrikation*. Die Arbeit bespricht die Eigenschaften verschiedener philippinischer Hölzer (Lanan, Cupang, Mayapis, Dita und Santol) und ihr Verhalten gegen die bei der Papierfabrikation üblichen Chemikalien. Außer den Holz-

arten werden auch andere Faserstoffe besprochen. Die Arbeit geht dann auf die technischen Einzelheiten und die für die Papierfabrikation auf den Philippinen vorhandenen Vorbedingungen ein. (The Philippine Journal of Science 2. 81—112. Mai. Manila. Chem. Lab. Bureau of Science.) POSNER.

C. Bartsch, *Chlormagnesiumhaltige Pergamentpapiere*. (Forts. von Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 52. 26; C. 1907. I. 1468). $MgCl_2$ übt auf die Festigkeitseigenschaften von Pergamentpapieren bei gewöhnlicher Temperatur keinen nennenswerten Einfluß aus, da selbst nach 15 tägiger gelinder Erwärmung noch keine bemerkenswerte Festigkeitsabnahme stattfand. Bei höheren Wärmegraden werden $MgCl_2$ -haltige Pergamentpapiere im Gegensatz zu gewöhnlichen erheblich angegriffen, und zwar geht die Zerstörung um so schneller vor sich, je höher die Temperatur steigt. Bei Einw. von 100° werden die Papiere schon nach kurzer Zeit völlig mürbe und unbrauchbar. Bei längerem Lagern $MgCl_2$ -haltiger Pergamentpapiere ist es daher zweckmäßig, diese möglichst in kühlen Räumen aufzubewahren. Der Grund der Zerstörung der $MgCl_2$ -haltigen Papiere liegt in der Zers. des $MgCl_2$ in MgO und HCl . (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 101—4. Abt. 3. Papier- u. textiltechnische Prüfung.) ROTH-CÖTHEN.

W. Fahrion, *Zum Chemismus der Lederbildung*. Zu der Mitteilung NIERENSTEINs (S. 433) bemerkt Vf., daß er in einer früheren Arbeit (Ztschr. f. angew. Ch. 16. 665; C. 1903. II. 534) den Vorgang der Trangerbung nicht nach der Formel (I.) dargestellt, sondern angenommen habe, daß die ungesättigten Tranfettsäuren mit dem O der Luft Peroxyde (II.) bildeten, von denen ein Teil chemisch auf die Haut-



faser wirke. Die im Überschusse vorhandenen Peroxyde könnten dann etwa mit noch nicht oxydierten Molekülen der Fettsäuren chinhydronartige Doppelverb. bilden, und es würde dann die Autoxydation nach der ersten Formel verlaufen. Die Ansicht NIERENSTEINs (a. a. O.), daß die Sämschgerbung der Formaldehydgerbung entspreche, ist durch den dort angegebenen Vers. nicht erwiesen, denn es handelt sich hierbei nicht um einen Oxydationsvorgang, sondern um eine hydrolytische Spaltung, und außerdem kommen bei der Trangerbung ungesättigte Fettsäuren mit normaler Kette und keine aromatischen SS. wie die Zimtsäure in Betracht. (Chem.-Ztg. 31. 748—49. 27/7. Höchst a. M.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 121. Nr. 184564 vom 3/5. 1904. [27/6. 1907].

Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer, Akt.-Ges., Grünau b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von festem Zinkhydrosulfid*. Das Verf. unterscheidet sich von den bisher bekannten dadurch, daß es kein besonderes Abscheidungsmedium zur Gewinnung des gemäß der Gleichung $Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4$ aus Zink u. schwefeliger S. gebildeten festen Zinkhydrosulfids benutzt, sondern dessen Abscheidung lediglich durch Einhaltung einer bestimmten Menge Wasser u. einer bestimmten Temperatur bewirkt. Danach arbeitet man so, daß unter Innehaltung einer Temperatur von ungefähr $45-50^\circ$ immer noch so viel W. zur Anwendung gelangt,

daß zunächst unter dem Einfluß der Reaktionswärme eine übersättigte Hydro-
sulfitslg. entsteht, die beim Erkalten zu einer festen Paste erstarrt, die sich durch
Abpressen in einer Wasserstoff- oder sonstigen indifferenten Gasatmosphäre noch
weiter entwässern läßt. Durch diese Arbeitsweise ist die Möglichkeit gegeben,
leicht den Endpunkt der Rk. zu erkennen und infolgedessen zu vermeiden, daß
schweflige S. in starkem Überschuß auf schon gebildetes Zinkhydro-sulfit einwirkt,
wodurch sich leicht Polythionsäuren bilden. Ferner können etwa angegriffenes Zink
und Verunreinigungen des technischen Zinks von der zunächst entstehenden stark
übersättigten Lsg. leicht getrennt werden.

Kl. 12i. Nr. 186454 vom 19/8. 1905. [29/6. 1907].

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen, *Vorrichtung zur Darstellung von Salpetersäure oder Stickstoffoxyd aus atmosphärischer Luft mittels des elektrischen Lichtbogens*. Um, wie nötig, eine schnelle Abkühlung der den Lichtbogen verlassenden Gase, ohne Anwendung von Kühlrohren, wie bisher, zu erzielen, ist unmittelbar über den zur Erzeugung des Lichtbogens angeordneten Elektroden auf einer Achse eine Anzahl gegeneinander isolierter, rechtwinklig zur Längsachse des Lichtbogens befestigter *Platten* aus geeignetem Material angeordnet, so daß der Lichtbogen zwischen diese Platten (*Rost*) hineingeblasen oder gesaugt wird. Ferner ist wesentlich, daß diese Achse drehbar oder in sonst geeigneter Weise beweglich angeordnet ist, so daß stets andere Stellen der Platten von dem Lichtbogen getroffen werden und die vorher getroffenen Plattenstellen sich wieder abkühlen können. Wie ohne weiteres ersichtlich ist, bietet diese Einrichtung vor den bisher angewandten Röhren wesentliche Vorteile (größere Einfachheit, Vermeidung der *Aureolenbildung* etc.).

Kl. 12o. Nr. 187449 vom 30/7. 1905. [18/7. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 180622 vom 6/5. 1905; vgl. C. 1907. I. 773.)

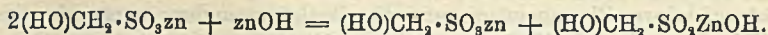
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von geruchlosen, geschmacklosen und haltbaren Brompräparaten*. Die hochmolekularen Monobromfettsäuren, wie *Brombehensäure* und *Bromstearinsäure*, die durch Einw. von Bromwasserstoff auf Eruka- und Ölsäure entstehen, sind ebenso wie die entsprechenden Jodverb. wegen ihrer geringen Haltbarkeit und des unangenehmen Geschmacks für die Verwendung als Heilmittel wenig geeignet. Dagegen bilden sie mit den alkalischen Erden beständige, geruchlose und geschmacklose Salze, die therapeutisch benutzt werden sollen. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Überführung der aus Erukasäure darstellbaren *Monobrombehensäure* in *monobrombehensaures Calcium*, $(C_{22}H_{43}BrO_2)_2Ca$, das nach dem Waschen mit A. und Trocknen im Vakuum ein farbloses, geschmackfreies Pulver darstellt, unl. in W. u. A.; ferner in *monobrombehensaures Strontium*, $(C_{22}H_{43}BrO_2)_2Sr$, farbloses, geschmackfreies Pulver, sowie in *monobrombehensaures Magnesium*. Ferner ist die Darst. von Salzen der *Monobrombehen-,* bzw. *-stearinsäure*, die aus Brassidinsäure oder Elaidinsäure durch Bromwasserstoffanlagerung entstehen, erwähnt.

Kl. 12o. Nr. 187494 vom 14/6. 1905. [25/7. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 172217 vom 20/4. 1905; vgl. C. 1906. II. 723.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines schwerlöslichen Zinkformaldehydsulfoxylats*. Die Abänderung des durch Patent 172217 geschützten Verf. zur Darst. eines wl. Zinkformaldehydsulfoxylats besteht darin, daß man zur Abscheidung des Formaldehydsulfoxylats aus einer Formaldehydzinkhydro-sulfitslg. diese in der Wärme mit Zinkoxydhydrat

oder Zinkcarbonat anstatt mit einem Alkali behandelt. Die B. des Zinksalzes erfolgt im Sinne folgender Gleichung:



Kl. 12. o. Nr. 187593 vom 13/5. 1906. [31/7. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Aminoziämsäurealkaminestern*. Die Aminoziämsäureester der Alkamine kann man darstellen, indem man: a) die Nitroziämsäureester der Alkamine der Reduktion unterwirft; b) Aminoziämsäuren und Alkamine mittels Salzsäure oder Schwefelsäure verestert; c) auf Aminoziämsäureester Alkamine in der Wärme einwirken läßt; d) Aminoziämsäureester von halogensubstituierten Alkoholen mit sekundären Aminen behandelt. Die neuen Alkaminester sind wertvoll durch ihr hervorragendes Anästhesievermögen, welches dasjenige der Aminobenzoessäurealkaminester mehrfach übertrifft.

p-Nitroziämsäurediäthylaminoäthanoester, aus *p*-Nitroziämsäurechlorid und Diäthylaminoäthanol, bildet rötlichgelbe Krystalle (aus Ä.), F. 44; Chlorhydrat: hellbräunliche Kryställchen, in W. ll. mit neutraler Reaktion. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht *p*-Aminoziämsäurediäthylaminoäthanoester, blaßgelbe Spieße (aus Bzl.) F. 89°. Dieser Ester wird auch erhalten aus *p*-Aminoziämsäuremethylester und Diäthylaminoäthanol, sowie aus *p*-Nitrocinnamoylchloräthanol (aus Nitroziämsäurechlorid und Äthylenchlorhydrin) durch Reduktion mit salzsaurem Zinnchlorürslg. und Behandlung des entstehenden *p*-Aminoziämsäurechloräthylesters mit Diäthylamin. *m*-Nitroziämsäurediäthylaminoäthanoester, aus *m*-Nitroziämsäurechlorid und Diäthylaminoäthanol oder aus *m*-Nitroziämsäuremethylester und Diäthylaminoäthanol, gibt ein Chlorhydrat, das aus A. in Blättchen, F. 165°, krystallisiert. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht *m*-Aminoziämsäurediäthylaminoäthanoester, ein Öl, dessen äther. Lsg. blau fluoresziert; das Chlorhydrat krystallisiert aus A.-Ä. in schwach gelblichen Blättchen, F. 143°, in W. sl. — *m*-Aminoziämsäurepiperidoäthanoester, Nadeln (aus Bzl.) F. 94°; Chlorhydrat, Nadeln (aus A.) F. 172°, in W. sl. — *o*-Aminoziämsäurepiperidoäthanoester, gelbe Blättchen, F. 75°; Chlorhydrat, F. 82°, in W. und in A. sl. — *o*-Aminoziämsäurediäthylaminoäthanoester, gelbes Öl; Chlorhydrat sl. — *p*-Aminoziämsäurediäthylaminopropanoester, gelbes Öl; Chlorhydrat sl. — *p*-Aminoziämsäurepiperidopropanoester, weiße Blättchen (aus Ligroin) F. 122°; Chlorhydrat sl. — *p*-Aminoziämsäurepiperidoäthanoester, Nadeln (aus A.) F. 126°; Chlorhydrat in W. ll., in A. wl.

Kl. 12. o. Nr. 187822 vom 1/11. 1905. [1/8. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Monojodfettsäuren aus den entsprechenden ungesättigten Säuren durch Anlagerung von Jodwasserstoff*. Das Verf. zur Darst. von Monojodfettsäuren aus den entsprechenden ungesättigten Säuren durch Anlagerung von Jodwasserstoff besteht darin, daß man auf ungesättigte Fettsäuren unter möglichstem Ausschluß von W. Jodmetalle in Ggw. von solchen SS. oder Säuregemischen einwirken läßt, deren Acidität stärker als diejenige der einbasischen Fettsäuren ist. Man umgeht so auf einfache Weise die umständliche Herst. von gasförmigem Jodwasserstoff. Die so erhältlichen reinen Monojodfettsäuren bilden farblose oder gelbliche Öle oder leicht schm. feste Körper. Ihre Alkali- u. Ammoniumsalze sind weiße bis gelblichweiße, seifenähnliche Pulver. Sie sollen zu therapeutischen und kosmetischen Zwecken (Jodseife usw.) Verwendung finden. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von Monojodbehensäure aus Erucasäure, Jodnatrium, Lg. und Salzsäure, sowie von Jodstearinsäure aus Ölsäure, Jodkalium und Oxalsäure in Ggw.

von Bzl. — An Stelle der Jodalkalien lassen sich auch andere Jodmetalle verwenden, ebenso sind anstatt der Chlorwasserstoffsäure andere Mineralsäuren, wie z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure und für Oxalsäure andere organische SS., wie z. B. Weinsäure, Benzolsulfosäure usw. verwendbar.

Kl. 21b. Nr. 187734 vom 24/3. 1906. [17/6. 1907].

Nya Ackumulator-Aktiebolaget Jungner, Stockholm, Schweden, *Verfahren zur Herstellung von Eisen-, Nickel- und Kobaltelektroden für elektrische Sammler*. Zur Herst. von Eisen-, Nickel- u. Kobaltelektroden für elektrische Sammler, wobei aus den betreffenden Metallen bestehende Bleche, Netze od. dgl. als Anoden elektrolytisch oxydiert werden, wird nun zur Erzeugung einer dichten Hydroxydschicht der zur elektrolytischen Oxydation verwendete *Elektrolyt* in Teigform oder gelatinisiert zur Anwendung gebracht. Das erstere erzielt man, indem man den im besonderen aus verd. *Alkalilauge* bestehenden Elektrolyt mit wl. Metallhydroxyden, z. B. *Ätzkalk*, ansteift, letzteres, indem man ihn mit *Stärke* kocht. Außerdem erhält der Elektrolyt noch vorteilhaft u. gegebenenfalls einen Zusatz von *Ammoniak* oder *Hydrozylamin*, *Methylamin* od. dgl.

Kl. 21c. Nr. 187907 vom 16/9. 1906. [24/6. 1907].

F. Dohrmann, Bassum, *Verfahren zur Verbindung verzinkter Eisenseile*. Um die einzelnen bei Herst. von *Blitzableitern* verwendeten *verzinkten Eisenseile* miteinander zu verlöten, werden die Seile dicht durch die Wandung eines Hohlraumes von entgegengesetzten Seiten in das Innere eingeführt, so daß sie geradlinig aufeinanderstoßen. Darauf wird der Hohlraum mit fl. *Zink*, das über die Schmelztemperatur erhitzt ist, angefüllt; dabei erwärmt sich die Verbindungsstelle bis zur Schmelztemperatur des Zinks, u. es findet eine Verlötung der Berührungstellen der einzelnen Drähte statt.

Kl. 21c. Nr. 188008 vom 22/5. 1904. [24/6. 1907].

Friedrich Bölling, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Erzeugung von elektrischen Widerstandskörpern aus amorphem oder krystallinischem Siliciumcarbid, Borcarbid oder Silicium*. Das Verf. besteht darin, daß dem genannten pulverförmigen Widerstandmaterial *Borsäure* oder *natriumfreier Feldspat* beigemischt wird, worauf durch einen Brennprozeß bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (etwa 1200°) die einzelnen Krystalle so nahe aneinander gebracht werden, daß sie leiten.

Kl. 22a. Nr. 186655 vom 21/12. 1905. [24/6. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden o-Oxymonoozofarbstoffen*. In der britischen Patentschrift 7910 A/1905, sind o-Oxyazofarbstoffe beschrieben, welche sich von dem *5-Nitro-2-aminophenol* ableiten. Wesentlich klarere und blauere Farbstoffe werden nun erhalten, wenn man an Stelle des erwähnten o-Aminophenolderivats das *4-Chlor-5-nitro-2-aminophenol* mit den Sulfosäuren der Naphthole, Aminonaphthole u. Dioxynaphthaline kuppelt. Dieses bisher noch unbekanntes Derivat des o-Aminophenols bildet sich bei der Nitrierung des 4-Chlor-2-aminophenols neben dem bekannten 6-Nitro-4-chlor-2-aminophenol und stellt gelbe, in A. ll. Nadeln dar, welche sich von 200° ab dunkel färben u. gegen 225° unter Gasentwicklung schmelzen. Auch läßt sich das Prod., und zwar in einheitlicher Form, darstellen, wenn man von der von UPSON (Amer. Chem. Journ. 32. 42) beschriebenen Äthylyverb. des 4-Chlor-2-aminophenols ausgeht, sie in üblicher Weise nitriert und das Nitroprodukt (F. 148—149°) durch Kochen mit verd. Mineralsäuren verseift.

Kl. 22b. Nr. 186526 vom 23/2. 1904. [3/7. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Alizarin*. In außerordentlich einfacher und verhältnismäßig glatter Weise läßt sich nun *Anthrachinon* direkt in *Alizarin* überführen, wenn man dasselbe mit sehr konz., wss. Alkali unter Zusatz oxydierender Körper erhitzt. Als solche hierzu geeignete Sauerstoff abgebende Verb. eignen sich unter anderem chlor- u. salpetersaures Alkali, Natriumchromat etc. Selbst der Zusatz von nur schwach oxydierenden Körpern, wie Quecksilberoxyd oder Eisenoxyd, hat eine merkliche Steigerung der Ausbeute zur Folge, doch führen diese Substanzen nicht zu technisch besonders wichtigen Resultaten. Gegenüber dem bisherigen Verf. zur Darst. des Alizarins besitzt das neue den großen Vorteil, daß es die vorherige Umwandlung des Anthrachinons in seine Sulfosäure überflüssig macht; das entstehende Alizarin enthält keinerlei Nebenprodd., sondern ist von außerordentlicher Reinheit und liefert dementsprechend hervorragend schöne blautichige Nuancen.

Kl. 22b. Nr. 186596 vom 13/4. 1906. [27/6. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe*. Nach Angabe des Pat. 174 494 (vgl. C. 1906. II. 1296) besitzen die nach Pat. 175 067 (vgl. ebenda S. 1537) beschriebenen Körper die typischen Eigenschaften von Küpenfarbstoffen, indem sie z. B. aus alkalischem, hydrosulfitartigem Bade Baumwolle in rötlichgelb bis gelb anfärben. Zu Farbstoffen, welche Baumwolle in rotstichigeren Tönen anfärben, gelangt man nun, wenn man die gemäß Pat. 175 067 erhältlichen Prodd. mit *Halogenen* oder halogenentwickelnden Mitteln, z. B. *Sulfurylchlorid*, behandelt. Die erhaltenen Prodd., die sich äußerlich kaum von den Ausgangsmaterialien unterscheiden, färben Baumwolle aus kirschrot gefärbten Küpen in lebhaften blauroten Tönen an, welche beim Waschen in leuchtendes orangerot übergehen. Die nach vorliegendem Verf. erhältlichen Verb. sind von dem in Beispiel 10 des franz. Pat. 357 239 beschriebenen, aus *4,4'-Dichlor-2,2'-dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl* dargestellten Prod. verschieden. Dieses ist in der Nuance den nichtchlorierten Farbstoffen, die bei vorliegendem Verf. als Ausgangsmaterial verwendet werden, praktisch gleich. Das aus dem nach Beispiel 1—4 des Pat. 175 067 erhältlichen Prod. gewonnene Chlorierungsprod. läßt sich aus Nitrobenzol in braunroten Nüdelchen krystallisieren und ist in W. und Alkalien unl., in Schwefelsäure (60° Bé.) tiefblau l., in Oleum (23%) trübe blau l., in Eg. h. schwer gelb l.

Kl. 22b. Nr. 186636 vom 11/7. 1906. [29/6. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Azinderivaten der Anthrachinonreihe*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die B. von *Azinderivaten* der Anthrachinonreihe (*Indanthrens*) aus *1-Aminoanthrachinon* sich in äußerst leichter Weise bewerkstelligen läßt, wenn man *1-Aminoanthrachinon* mit sauren Kondensationsmitteln in der Hitze behandelt. Es genügen auffallenderweise z. B. schon verd. SS., z. B. verd. Salzsäure, Schwefelsäure, Bisulfat, Phosphorsäure etc., um das Zusammentreten von zwei Anthrachinonmolekülen unter B. eines Azinringes zu ermöglichen. Man kann sowohl in offenen wie in geschlossenen Gefäßen arbeiten; ferner kann man die Kondensation bei Ggw. wie auch bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln ausführen. — Der so gewonnene Farbstoff kann nach Angabe des Pat. 135407 (vgl. C. 1902. II. 1231) gereinigt werden u. stimmt dann in seinen Eigenschaften mit dem Farbstoff dieses Patentes überein. Das Verf. kann auch in der Weise ausgeführt werden, daß man das *salzsaure 1-Aminoanthrachinon* für sich erhitzt. Wendet man eine größere Menge Salzsäure an, so erhält man eine andere, in prächtigen, kupferglänzenden

Flittern krystallisierende *Verb.*, welche unl. in Eg., Bzl., A. etc. ist, kaum l. in sd. Nitrobenzol, Chinolin, Phenol, Naphthalin, Anilin etc.

Kl. 22b. Nr. 186637 vom 24/8. 1906. [29/6. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 186636 vom 11/7. 1906; vgl. vorstehend.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Azinderivaten der Anthrachinonreihe. Bei weiterer Bearbeitung des Verf. des Hauptpatentes hat sich ergeben, daß die B. von *Indanthren* auch in der Weise bewerkstelligt werden kann, daß man *1-Aminoanthrachinon* anstatt mit sauren Kondensationsmitteln (verd. SS. u. dgl.) wie nach dem Hauptpatent nun mit *Metallsalzen* in der Hitze behandelt, wie z. B. *Kupfersulfat, Kupferchlorid, Ferrisulfat, Eisenchlorid, Chromisulfat, Chromchlorid, Chromalaun, Mercurisulfat, Vanadiumtetrachlorid, Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid* (schon eine Lsg. von 30° Bé.), *Mercurichlorid, Strontiumnitrat, Bariumnitrat, Kupferphosphat, Kupferpyrophosphat* etc. An Stelle eines einzigen Metallsalzes kann man auch Gemische zweier oder mehrerer verschiedener Metallsalze anwenden. Das Verf. besteht ganz allgemein darin, daß das *1-Aminoanthrachinon* mit dem betreffenden Metallsalz auf Temperaturen von 230—260° in geschlossenen Gefäßen erhitzt werden.

Kl. 29b. Nr. 186387 vom 14/9. 1904. [25/6. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung glänzender Fäden aus einer Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak. Das wesentliche dieses Verf. besteht darin, daß die Abscheidung des Fadens mittels *konz. Ätzalkalilösungen* erfolgt, in welche die aus kapillaren Öffnungen austretende *Kupferoxydammoniakcellulose* eingeführt wird. Der so gewonnene, durch große Elastizität vor den mittels SS. abgeschiedenen ausgezeichnete und aufgewickelte *Kupfercellulosefaden* wird dann noch durch SS. entkupfert und mit W. gewaschen und getrocknet; er zeichnet sich durch großen Glanz und Feinheit aus.

Kl. 42i. Nr. 186601 vom 29/3. 1906. [25/6. 1907].

Friedrich Schmalz, Offenbach a. M., Ölprüfvorrichtung. Das wesentliche dieses *Ölprüfers* ist, daß mehrere Ölprüfer nebeneinander angeordnet sind, wodurch man bei vollständig gleichmäßigem u. gemeinsamem Antrieb sehr leicht Vergleiche zwischen einem bekannten und einem neuen Schmiermittel anzustellen vermag. Das Vergleichsresultat wird dadurch nicht nur mit größter Genauigkeit, sondern auch auf derselben Skala und daher übersichtlich und leicht erkenntlich angezeigt.

Kl. 53h. Nr. 185786 vom 21/10. 1905. [6/6. 1907].

Homogenisiermaschinen Schröder, Berberich & Co., G. m. b. H., Lübeck, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Kunstbutter u. dergl. Das Verf. zur Herst. von Kunstbutter u. dergl. besteht darin, daß zwecks ununterbrochener Herst. der Emulsion Milch u. entsprechend vorgewärmte Fettlegierung auf die mit großer Geschwindigkeit rotierenden Flügel eines Rührwerkes herabträufeln u. durch diese fein zerstäubt werden, so daß ein Schaum gebildet wird, der sich unter Einw. der ständig nachträufelnden Fll. nach u. nach zur Emulsion verdichtet, nach unten sinkt, bezw. von den Flügeln des Rührwerkes nach unten gedrückt wird. Während dieses Vorganges wird in geeigneter Weise gekühlt oder erwärmt u. das gebildete Prod. unten in einer dem oberen Zufluß entsprechenden Menge abgelassen, um entweder nach Passieren eines gleichfalls gekühlten oder erwärmten Homogenisierapparates oder ohne denselben in bekannter Weise mit k. W. abgeschreckt und fertig gestellt zu werden. Die Vorrichtung besteht aus einer mit einem besonders gestalteten Rührwerk versehenen *Kirne*.

Kl. 53k. Nr. 184760 vom 11/1. 1905. [2/5. 1907].

Otto Volz, Berlin, *Verfahren zur Herstellung konzentrierter Fruchtsäfte, bezw. Fruchtextrakte*. Das Wesen dieses Verf. besteht darin, daß aus den Fruchtsäften zunächst das Aroma mittels der bekannten Lösungsmittel für Aromastoffe, wie Chlf., Bzn., Bzl., Tetrachlorkohlenstoff, Ä., Schwefelkohlenstoff, Amylacetat etc. extrahiert, und Fruchtsaft und Aromaextrakt vorteilhaft im Vakuum eingedickt, bezw. abdestilliert werden, worauf beide Rückstände wieder miteinander vereinigt werden.

Kl. 53k. Nr. 186554 vom 19/9. 1905. [20/6. 1907].

B. Louis Kühn, Rixdorf, *Verfahren zur Herstellung von Marmelade*. Bei der Herstellung von Marmelade mit der Farbe, dem Geschmack und dem Aroma der frischen Früchte durch Einkochen im Vakuum werden die aus der Fruchtmasse verdampften und in das Destillat übergegangenen aromatischen Stoffe aus diesem durch Erhitzen verflüchtigt und in die im Vakuum befindliche, inzwischen abgekühlte Marmelade zurückgedrückt bezw. zurückgesaugt.

Kl. 55b. Nr. 184991 vom 31/5. 1906. [2/5. 1907].

Rudolf Eichmann, Arnau i. B., *Verfahren zur Herstellung von Sulfitcellulose aus Holz*. Um das im Holz befindliche W. bereits mit schwefliger S. zu tränken, ehe es mit der Sulfitlauge in Berührung kommt, läßt man in den mit Holz in üblicher Weise gefüllten Kocher zunächst vorteilhaft gekühlte und getrocknete gasförmige schweflige S. von unten her, bis die ganze Luft verdrängt ist und dann erst dünne, schwächer als sonst gehaltene Sulfitlauge eintreten. Auch kann man die erforderliche gasförmige schweflige S. aus der Sulfitlauge selbst gewinnen, indem man dieselbe, während sie durch eine Pumpe von unten in den Kocher gedrückt wird, stark anwärmt. Die infolgedessen aus der Lauge entwickelte schweflige S. steigt im Kocher immer höher und durchdringt die entsprechenden Holzschichten, ehe sie mit der Lauge selbst in Berührung kommen. So behandeltes Holz erfordert zu seiner Aufschließung eine geringere Kochzeit; auch kann man saftreiches frisches Holz dazu benutzen.

Kl. 57b. Nr. 186153 vom 21/3. 1905. [22/6. 1907].

Neue photographische Gesellschaft, Akt.-Ges., Steglitz bei Berlin, *Verfahren zum Umwandeln von nicht katalysierenden beziehungsweise bei der Katalyse nicht haltbaren Platinbildern in zur Katatypie verwendbare Originale*. Platinbilder, welche aus Silberbildern durch Behandlung mit einem Bade, welches Alkaliplatinchlorür und saure Rk. hervorrufende Substanzen, event. Alkalichlorid und Härtungsmittel enthält, erhalten werden, katalysieren nicht; um dieselben dauernd katalysierend zu machen, werden sie nun vor ihrer Benutzung zur Katatypie getrennt oder gleichzeitig mit starken Oxydationsmitteln, wie Kaliumpermanganat (alkal. oder sauer), Cerisulfat, Chromsäure (Bichromat u. S.), Persulfat (alkal. oder sauer) und mit Ammoniak behandelt. Entsteht bei der Behandlung mit dem Oxydationsmittel ein Wasserstoffsperoxyd stark katalysierender Nd., so muß dieser entfernt werden, was z. B. bei Anwendung von Permanganat mittels einer Lsg. von Oxalsäure, der man eine Gelatine härtende Substanz, z. B. Alaun, zusetzen kann, bewirkt wird. Vor der Verwendung zur Katatypie ist es zweckmäßig, dem Tonungsbad ebenfalls einen Zusatz eines solchen Härtungsmittels, z. B. Chromalaun u. von Alkalichlorid zu geben.

Kl. 78c. Nr. 183183 vom 21/12. 1902. [10/4. 1907].

Robert Evers, Förde b. Grevenbrück, *Verfahren zur Herstellung von Sprengöl*. Um bei der kontinuierlichen Darst. von Nitroglycerin ständig ein möglichst

gleichmäßiges Nitrierprod. zu erhalten, wird nunmehr die Mischung der *Nitriersäure* mit dem *Glycerin* mittels *Streudüsen* derart bewirkt, daß die unter Druck stehende Nitriersäure das Glycerin ansaugt u. zum Betriebe der die Vermischung bewirkenden Streudüse dient.

Kl. 78 c. Nr. 183355 vom 27/10. 1905. [4/4. 1907].

Castroper Sicherheitssprengstoff-Akt.-Ges., Dortmund, *Verfahren, Chlorat- und Perchloratsprengstoffe reaktionsfähiger zu machen*. Zur Steigerung der oft trägen Reaktionsfähigkeit mancher *Chlorat- und Perchloratsprengstoffe* wird denselben nun *Kupferchlorür* zugesetzt, welches bewirkt, daß die Chlorate und Perchlorate ihren Sauerstoff leicht und vollständig abgeben. Eine ähnliche Wrkg. vermögen die bekannten Sprengstoffzusätze Kupferoxyd und Cuprisalz nicht hervorzubringen.

Kl. 78 c. Nr. 183400 vom 13/12. 1904. [5/4. 1907].

Deutsche Sprengstoff-Akt.-Ges., Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von Nitroglycerinsprengstoffen*. Als ein kräftig wirkendes Mittel zur *Verminderung der Gefrierbarkeit* von *Nitroglycerin* und *Nitroglycerinsprengstoffen* hat sich das *Monochlordinitrolycerin* erwiesen; dasselbe kann als solches dem Nitroglycerin zugegeben werden oder man kann mit gleichem Erfolg ein Gemisch von Monochlorhydrin u. Glycerin nitrieren und das Prod. nach der Reinigung zur Sprengstoffdarstellung verwenden. Dabei wirkt der Zusatz des Monochlordinitrolycerins noch insofern förderlich, als dieses sich durch eine hohe Gelatinierfähigkeit mit Kollodiumwolle auszeichnet.

Kl. 78 c. Nr. 183799 vom 7/10. 1902. [17/4. 1907.]

Sprengstoffwerke Glückauf, Akt.-Ges., Hamburg, *Verfahren zur Herstellung eines Sicherheitsprengstoffes*. Zur Erhöhung der *Wetter- u. Kohlenstaubsicherheit* eines aus *Ammoniaksalpeter, Dinitrobenzol* und *Curcuma* bestehenden *Sicherheitsprengstoffes* wird demselben nun ein Zusatz von *Kupferoxalat* gegeben.

Kl. 78 c. Nr. 185957 vom 17/7. 1906. [15/6. 1907].

Christian Emil Bichel, Hamburg, *Verfahren zur Verdichtung schmelzbarer explosiver Nitrokörper*. Um eine möglichst hohe Dichte schmelzbarer explosiver Nitrokörper zu erzielen, was bei deren Verwendung in der Sprengtechnik (besonders als *Granaten-, Minen- und Torpedofüllung*) sehr erwünscht ist, werden nun die geschmolzenen Körper während des Erstarrens der Einw. von *Druckluft* ausgesetzt. — Schon durch Evacuieren gelingt es z. B., das kubische Gewicht von *Trinitrotoluol* von 1,54 auf 1,58 zu erhöhen. Bei Einw. von 2 Atm. Druckluft hingegen ergibt sich ein kubisches Gewicht von 1,6, und bei 3—4 Atm. ein solches von 1,62.

Kl. 78 c. Nr. 185958 vom 9/8. 1906. [15/6. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 185957 vom 17/7. 1906; vgl. vorstehend.)

Christian Emil Bichel, Hamburg, *Verfahren zur Verdichtung schmelzbarer explosiver Nitrokörper*. Es hat sich ergeben, daß eine noch weiter gehende Verdichtung der genannten Körper erzielt werden kann, wenn die geschmolzenen Nitrokörper während der Einw. von *Druckluft* oder *Preßgas* schnell abgekühlt werden, wobei die Schmelzkörper ein feineres krystallinisches Gefüge erhalten.

Kl. 80 b. Nr. 183133 vom 24/9. 1905. [2/4. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 173066 vom 24/4. 1904; vgl. C. 1906. II. 1028.)

Friedrich Bölling, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Körpern aus Silicium- oder Borcarbid*. Es hat sich ergeben, daß sich das Verf. des Haupt-

pat. zwar langsamer aber billiger ausführen läßt, wenn man als *Einbettungsmasse* statt des teuren Silicium- oder Borcarbids die Stoffe, aus denen die Carbide erzeugt werden, nämlich ein *Gemisch von Kohle mit Sand oder mit Borsäure* verwendet. Wird Sand, bezw. Borsäure im Überschuß angewendet, so erhält man daraus nebenbei die entsprechenden Carbide. Der dem neuen Verf. zugrundeliegende Vorgang ist an sich bei der Herst. metallischer Carbide im elektrischen Ofen bereits beobachtet worden.

Kl. 80 b. Nr. 183134 vom 24/9. 1905. [2/4. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 173066 vom 24/4. 1904; vgl. vorstehend.)

Friedrich Bölling, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Körpern aus Silicium- oder Borcarbid*. Bei Ausführung des Verf. des Hauptpat. bedecken sich die Kohlen-, bezw. Carbidkörper leicht mit einer Kruste aus *Carborundum*-krystallen, die man wieder abkratzen muß. Diese Krustenbildung soll nun dadurch vermieden werden, daß sich die Kohlenkörper in Hohlräumen befinden, die in einer silicium- oder borreichen M. ausgespart oder in bereits silicierten, bezw. borierten Körpern gebildet sind.

Kl. 80 b. Nr. 184555 vom 17/5. 1905. [7/5. 1907].

Ernst Stöffler, Zürich, *Verfahren zur Herstellung kalksilicathaltiger Mörtel oder Preßmassen für Kalksandsteine*. Zur Herst. kalksilicathaltiger Mörtel oder Preßmassen für Kalksandsteine durch Brennen u. nachheriges Löschen von *kieselsäurehaltigem Kalkstein*, in welchem die Kieselsäure (Quarz) im Überschuß ist, werden nun mit Vorteil solche künstliche oder natürliche lose, sandige Gemenge von Quarz und kohleusaurem Kalk (z. B. der mit *Muscheln durchsetzte Meersand*) verwendet, deren Quarzkörner so groß sind, daß beim Brennen die Oberfläche derselben nur soweit aufgeschlossen wird, daß beim Zubringen von W. kalksilicat-haltiger Mörtel entsteht.

Kl. 80 b. Nr. 185272 vom 29/9. 1904. [24/5. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 162858 vom 15/8. 1903; vgl. C. 1905. II. 1212.)

Isolatoren-Fabrik „Pulvolit“, G. m. b. H., Frankfurt a. M.-Bockenheim, *Verfahren zur Herstellung von Kunststeinen*. Es hat sich ergeben, daß die *Ansteifungs- und Erhärtungsdauer* noch wesentlich herabgesetzt werden kann, wenn man der M. Schwefel zusetzt.

Kl. 80 b. Nr. 185524 vom 19/8. 1905. [27/5. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 162858 vom 15/8. 1903; vgl. I. Zus.-Pat. Nr. 185272 vorstehend.)

Isolatoren-Fabrik „Pulvolit“, G. m. b. H., Frankfurt a. M.-Bockenheim, *Verfahren zur Herstellung von Kunststeinen*. Das Verf. des Hauptpat. wird nun noch dahin verbessert, daß man den öligen und fettartigen Bindemitteln solche Harze, harzartige Kunst- oder Abfallprodukte, harzartige Siccative u. dergl., oder Lsgg. solcher zusetzt, welche in dem Bindemittelgemisch aus der Luft Sauerstoff aufnehmen und dadurch den Ansteifungsprozeß des feuchten, lockeren Pulvers beschleunigen, wobei die die *Sauerstoffaufnahme* befördernde Wirkung der Zusätze durch die lockere, pulverförmige Beschaffenheit der Mischung begünstigt wird.

Kl. 80 b. Nr. 185534 vom 4/11. 1904. [4/6. 1907].

Heinrich Colloseus, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines ohne besondere Zuschläge gebrauchsfertigen Zements aus Hochofenschlacke*. Das bekannte Verf. zur Herst. von Zement durch Behandeln heißflüssiger *Hochofenschlacke* mit *alkal. Lsgg.* wird nun dadurch verbessert, daß in die heißflüssige Schlacke, gegebenenfalls in

fein verteiltem Zustande, Lsgg. wasserlöslicher *Kalk-, Aluminium- oder Magnesiumsalze* so eingetropfet werden, daß das Lösungsmittel in Berührung mit der Schlacke vollständig verdampft.

Kl. 80 b. Nr. 185684 vom 6/4. 1906. [6/6. 1907].

Rud. Heydemann, Berlin, *Verfahren zum Kalklöschchen mittels abgekühlten Wasserdampfes*. Um bei diesem bekannten Verf. die entstehende Überhitzung und Wärmever Verschwendung zu verhindern, wird nun der *Dampf* vor seiner Verwendung in besonderen, dem Kalklöschraum vorgeschalteten Kühlräumen, die nach Art der Wärmespeicher (Lufterhitzer) gebaut sind, abgekühlt; dabei können die einzelnen Kühlräume abwechselnd zur Abkühlung des Dampfes dienen u. dementprechend auch einzeln mit dem Kalklöschraum in oder außer Verb. gesetzt werden.

Kl. 80 b. Nr. 186069 vom 21/4. 1906. [17/6. 1907].

Thomas Matthieson Thom, Cheshunt, Engl., *Verfahren zur Herstellung künstlichen Marmors oder künstlicher Steine unter Anwendung von Luftverdünnung und Einwirkung von Kohlensäuregas auf calciumhydroxydhaltige Kunststeinmassen*. An Stelle wie bisher unter Druck läßt man nun bei diesem bekannten Verf. die Einw. der *Kohlensäure* unter Aufrechterhaltung einer Luftverdünnung erfolgen.

Kl. 80 b. Nr. 186110 vom 3/9. 1905. [5/6. 1907].

Vakuum-Preßgut-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Bau- und Isolierstoffen, insbesondere aus einem Gemenge von Asbest und einer Lösung von Harz o. dgl.* Das bekannte Verf. zur Herst. von *Bau- und Isolierstoffen* aus einem Gemenge von *Asbest* und einer Lsg. von *Harz* o. dgl. (*Copalspirituslsg.*) wird nun dahin verbessert, daß das in Formen gebrachte feuchte, plastische Gut während seiner Pressung gleichzeitig der Einw. von *Hitze* und *Vakuum* ausgesetzt wird; dabei kann zum Pressen ein sich selbsttätig nach Maßgabe des Schwindens der M. nachstellender, elastisch wirkender Druck verwendet werden. Auch kann noch eine Nachpressung zur Erzielung einer glatten Oberfläche des Preßgutes und zwecks leichten Herausnehmens derselben aus der Form nach stattgehabter Abkühlung erfolgen.

Kl. 80 b. Nr. 186161 vom 3/3. 1905. [25/6. 1907].

Cöln-Müsener Bergwerks-Aktien-Verein, Kreuzthal i. W., *Verfahren zur Herstellung von Mauersteinen, Röhren, Briketts etc. aus zerkleinerten oder gemahlenden Schlacken durch Härten der Formlinge mit Kohlensäure oder kohlenensäurehaltigen Gasen*. Das neue Verf. unterscheidet sich von dem bekannten dadurch, daß die aus angefeuchtetem Schlackepulver bestehenden Formlinge während ihrer Behandlung mit *gespannter Kohlensäure* oder solchen *kohlenensäurehaltigen Gasen*, z. B. *Abgasen der Kalköfen, Koksöfen, Kesselfeuerungen, Generatoren*, sowie *verbrannten und unverbrannten Hochofengasen* nicht durch äußere Wärmewirkung beeinflusst werden, sondern daß diese Behandlung ausschließlich bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet.

Kl. 82 a. Nr. 185189 vom 1/10. 1902. [21/5. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 124509 vom 4/4. 1900; vgl. frühere Zus.-Pat. 179985 u. 179086; C. 1907. I. 1476 u. 1906. II. 1741, desgl. Pat. 173630; C. 1906. II. 924.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Entwässerung (bezw. Entsaftung) von mineralischen, pflanzlichen oder tierischen Stoffen mit Hilfe des elektrischen Stromes*. Eine erhebliche Steigerung des Entwässerungseffektes wird nun erzielt, wenn man nicht nur nach Pat. 179985 die negative Elektrode erwärmt, sondern den Prozeß überhaupt in der Wärme, z. B. derart

ausführt, daß man die *elektrosmotische Trocknung* in einem mittelbar oder unmittelbar beheizten Trockenkasten vornimmt. — Das in Pat. 173630 beschriebene besondere ähnliche *Torftrockenverf.* ist im Patentanspruch und in der Patentschrift ausdrücklich als vom Gegenstande der Erfindung, bezw. des Schutzes ausgenommen bezeichnet.

Kl. 85a. Nr. 182555 vom 8/8. 1905. [2/4. 1907].

American water purifying company, Philadelphia, V. St. A., *Apparat zum Destillieren von Wasser in hintereinander angeordneten Zellen.* Der App. ist ein Mehrkörperapp., bei welchem der von dem einen Körper abziehende Wasserdampf, ehe er als Heizmittel in den Heizkörper des nächsten Verdampfkörpers eintritt, eine solche Erhöhung seiner Temperatur erfährt, daß dieselbe nur um eine ganz bestimmte, in ihrer Größe beliebig festzusetzende geringe Differenz gegen jene des Heizdampfes des vorausgehenden Verdampfers zurücksteht, während sie jene des in den nachfolgenden Verdampfer eingeführten Dampfes gleichzeitig um dasselbe Differenzmaß übersteigt. Die Innehaltung dieser Temperaturen wird durch eine Anzahl zweckentsprechend angebrachter, auf bestimmten Druck eingestellter Ventile bewerkstelligt.

Kl. 85b. Nr. 183965 vom 15/12. 1905. [4/5. 1907].

A. L. G. Dehne, Halle (Saale), *Verfahren zur Herstellung eines schwimmenden Wasserreinigungsmittels aus kohlensaurem Baryt.* Das neue Wasserreinigungsmittel wird dadurch hergestellt, daß man den *kohlen-sauren Baryt* durch Ausfällung aus einer *Barytlösung* herstellt, der vorher ein mehlfines Pulver eines spez. leichteren, in Wasser unl. Zusatzstoffes, wie *Kork, Kohle, Schamotte, Asbest, Pflanzenfasern* u. dgl., beigemischt war, um auf diese Weise das Wasserreinigungsmittel, anstatt wie bisher durch Rühren, in dem zu reinigenden Wasser dauernd in der Schwebelage und beide in dauernder inniger Berührung zu erhalten. Mit löslichem Wasserreinigungsmitteln imprägniertes Korkmetall, wie Soda, Chlorbarium u. dgl., hat man bereits in analoger Weise zur Wasserreinigung benutzt.

Kl. 89c. Nr. 185655 vom 29/1. 1905. [27/5. 1907].

R. Stutzer, Güstrow, *Verfahren zur Reinigung von heißgemachtem Zuckerrohsaft mit Kalk und Kieselgur.* Um eine vollkommene Fällung der *Eiweißstoffe* und gleichzeitig einen *filtrationsfähigen Saft* zu erzielen, wird die bekannte Reinigung mittels Kalk und Kieselgur in der nicht umkehrbaren Reihenfolge bewirkt, daß man dem h. (85°) Rohsaft zuerst rohe, unausgewaschene u. ungeglühte *Kieselgur* zusetzt, gut durchrührt und dann erst ohne vorherige Filtration *Kalk* zugibt. Auf diese Weise wird die Reinigung des Saftes mit nur ganz geringen Mengen des letzteren möglich.

Bibliographie.

- Brown, W. L.**, Manual of Assaying Gold, Silver, etc. 12. edition. London 1907. 8. with figures. cloth. Mark 10,80.
- Fabre, C.**, Traité encyclopédique de Photographie. Supplément IV. Paris 1907. gr. in-8. 414 pg. av. 151 figures. Mark 12.
- Traité encyclopédique de Photographie, 4 vols., et suppléments I—III. 1889—1902. av. 2 planches et fig. Mark 72.
- Fernbach, R. L.**, Glues and Gelatines. New-York 1907. 8. 208 pg. cloth. Mark 15.

- Filitz, F.**, Praktischer Leitfaden für Zinkhütten-Laboratorien. Kattowitz 1907. 12. mit 5 Figuren. kart. Mark 2.
- Gray, C. W.**, Electrical Method for the simultaneous Determination of Hydrogen, Carbon and Sulphur in Organic Compounds. Baltimore 1908. 8. 20 pg. with figures. Mark 1,50.
- Guerbet, M. E.**, Contribution à l'étude des Bacilles du groupe „Coli-Eberth“. Etude de la fermentation du glucose par un bacille du groupe „Paratyphique“. Rouen 1906. 8. 77 pg.
- Handbuch der Anorganischen Chemie.** Unter Mitwirkung von **AHRENS, DAWSON, KOPPEL, MIOLATI** u. a. herausgegeben von **R. Abegg.** (4 Bände.) Band III. Abteilung 3 (Elemente der 5. Gruppe des periodischen Systems). Leipzig 1907. gr. 8. XV u. 870 SS. mit 23 Figuren. Subskriptionspreis Mark 24.
Bisher erschien: Band II. Abteil. 2 (Elemente der 2. Gruppe des period. Systems). 1905. 709 SS. mit Fig. Subskriptionspreis Mark 22, Einzelpreis Mark 24. — Band III. Abteil. 1 (Elemente der 3. Gruppe des period. Systems). 1906. 476 SS. mit Fig. Subskriptionspreis Mark 15, Einzelpreis Mark 17. In Vorbereitung: Band II. Abteil. 1 (1. Gruppe des periodischen Systems).
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften.** Begründet von **J. LIEBIG** und **H. KOPP**, herausgegeben von **G. Bodländer, W. Kerp** u. **J. Troeger.** Für 1900. Heft 7. Braunschweig 1907. gr. 8. SS. 1409—1648. Mark 10.
- Rossmässler, F. A.**, Chemie der gesamten Ölindustrie. Wien 1907. 8. mit 9 Figuren. Mark 3.
- Schmidt, J.**, Chemisches Praktikum. Teil II: Ausgewählte Kapitel aus der organischen u. Nahrungsmittel-Chemie. Breslau 1907. 8. 138 SS. mit 47 Figuren. Mark 1,80.
Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1901—7. Geb. Mark 3,50.
- Semmler, F. W.**, Die ätherischen Öle nach ihren chemischen Bestandteilen unter Berücksichtigung der geschichtlichen Entwicklung. (4 Bände.) Leipzig 1907. gr. 8. — Lieferung 14: S. 65—256 (v. Band IV). Subskriptionspreis Mark 7,50.
- Sheppard, S. E., and Mees, C. E. K.**, Investigations on the Theory of the Photographic Process. London 1907. 8. 352 pg. cloth. Mark 6,80.
- Stewart, A. W.**, Stereochemistry. London 1907. 8. 604 pg. bound. Mark 10,80.
- Stiepel, C.**, Grundzüge der allgemeinen Chemie und Technik der Untersuchung der Rohmaterialien und der Betriebskontrolle in Seifenfabrikation. Augsburg 1907. gr. 8. XII u. 237 SS. mit 50 Figuren. Leinenband. Mark 7.
- Taylor, A. E.**, On Fermentation. (Chemical reactions of Fermentations; Fermentation of Carbohydrates, Monosaccharide, Fat; Proteolytic Ferments; etc.) Berkeley (Univ. of Calif. Publ.) 1907. roy. 8. 255 pg. Mark 8,50.
- Thiele, L.**, Die Fabrikation von Leim und Gelatine. Hannover 1907. 8. 158 SS. mit 44 Figuren. Mark 2,20.
- Toch, M.**, Chemistry and Technology of Mixed Paints. London 1907. 8. 182 pg. bound. Mark 13.
- Wernsdörfer, P. H.**, Darstellung der verschiedenen Strahlungen, von der elektrischen Strahlung mit der größten Wellenlänge bis zu den ultravioletten Strahlen mit der kürzesten Wellenlänge. Schäflarn 1906. 8. 76 SS. Mark 2,50.
- Wieler, A.**, Kaffee, Tee, Kakao und die übrigen narkotischen Aufgußgetränke. Leipzig 1907. 8. 105 SS. mit 1 Karte u. 24 Figuren. geb. Mark 1,25.