

Cyan, $(CN)_2$.	
Vermeintliche Bildungswärme	= — 710 k
Verbrennungswärme . . .	= 2625
$C_2 + 2 O_2 = 2 CO_2 + 2606 k$	
$2 N = N_2 + 31$	
	2637 k
	— 2625
Bildungswärme des Cyans	= + 12 k
statt	— 710
Benzol, $C_6 H_6$.	
Vermeintliche Bildungswärme	= — 171 k
(für Dampf)	
(für flüssig)	= — 91
Verbrennungswärme nach Stoh-	
m ann	= 7878
$6 C + 6 O_2 =$	
$6 CO_2 + 6 \cdot 1266 + 6 \cdot 33 = 7818 k$	
$3 H_2 + 3 O =$	
$3 H_2 O + 3 \cdot 683 + 3 \cdot 18,5 + 3 \cdot 2,2 = 2110$	
	9928 k
	— 7878
Bildungswärme des Benzols	= + 2050 k
statt	— 91
Dipropargyl, $C_6 H_6$,	
$= H C \equiv C CH_2 - CH_2 C \equiv CH$.	
Vermeintliche Bildungswärme	= — 1122
(nach Thomsen).	
Verbrennungswärme . . .	= 8829
Bildungswärme des Diprop-	
argyls nach den Zahlen	
von Thomsen	
	9928 — 8829 = 1099
Vermeintliche Bildungswärme	= — 729
Verbrennungswärme (nach	
Berthelot)	= 8536
Bildungswärme des Diprop-	
argyls nach den Zahlen	
von Berthelot	
	9928 — 8536 = 1392

Referate.

Physikalische Chemie.

W. Hittorf. Über das elektromotorische Verhalten des Chroms II. (Z. physikal. Chemie 30, 481. Erste Mittheilg. Z. physikal. Chemie 25, 729.)

Verf. gibt mit Rücksicht auf Einwände, die ihm seiner ersten Mittheilung gegenüber über den activen und den inactiveen Zustand des Chroms gemacht worden sind und deren wichtigster darauf basirte, dass der inactive Zustand, in welchem das Chrom Säuren nicht zersetzt, durch eine dünne, die Oberfläche bedeckende Oxydschicht veranlassat sei, eine Zusammenstellung theilweise neu beobachteter Thatsachen. Um inactives, Säure nicht zersetzendes Chrom in actives, in Salzsäure lösliches zu verwandeln, kann man es entweder mit der etwas verdünnten Lösung von Salzsäure, Brom-, Jod-,

Ch. 1900.

Fester Kohlenwasserstoff	
C ₆ H ₆ = HC ≡ C — CH ₂ — CH ₂ — C ≡ CH.	
Vermeintliche Bildungswärme = — 667	
Verbrennungswärme nach	
Luginin = 8474	
Bildungswärme = 9928 — 8474 = 1454	

Damit wäre für die Kohlenstoffverbindungen nachgewiesen, dass es hierbei anscheinend keine Verbindungen mit sog. negativen Bildungswärmen gibt. Wie schon erwähnt, müssen eigentlich auch die Bildungswärmen aller übrigen Kohlenstoffverbindungen, deren bis jetzt angenommene Bildungswärme auf der Berücksichtigung der Verbrennungswärme beruht, umgerechnet werden, da es sich um einen Summanden und nicht um einen Factor handelt. Ich behalte mir dies für die Zukunft vor.

Auch muss ich noch darauf hinweisen, dass unter Berücksichtigung aller Umstände — ich verweise auf das Beispiel des CS₂, wobei auch die Dissociationswärme des Mol. S₈ in Frage kam — auch bei anderen Verbindungen die Bildungswärme aus einer negativen zu einer positiven wird. Ich beabsichtige, dieses Thema ebenfalls in einer anderen Arbeit zu behandeln.

Damit will ich jedoch nicht behaupten, dass es überhaupt keine Verbindungen mit negativen Bildungswärmen geben wird. Nein, es sind tatsächlich solche Verbindungen vorhanden. Dieselben scheinen sich jedoch in ganz charakteristischer Weise hinsichtlich der infolge ihrer Configuration bedingten Atom- bez. Molecularbewegungen auszuzeichnen.

Fluorwasserstoffsäure, Schwefel-, Oxal- oder Kiesel-fluorwasserstoffsäure oder mit den Alkali- oder Erd-alkalichloriden (letztere auf 100°) erhitzen oder das inactive Chrom bei gewöhnlicher Temperatur in diesen Säuren zur Kathode eines stärkeren, leb-hafteWasserstoffentwicklung hervorruenden Stromes machen. Das so erhaltene active Chrom vermag nun die erwähnten Säuren auch in kalten, stark verdünnten Lösungen unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Chromoxydulsalz zu zersetzen. Wird die verdünnte Säurelösung mit dem activen Chrom in ein Glasgefäß gebracht, dessen zweiter Schenkel ein in einer Silbernitratlösung hängendes Silberblech und dessen Verbindungsrohr eine relativ schwere Natriumnitratlösung enthält, so erhält man ein constantes, galvanisches Element von 1,2 Volt; die elektromotorische Kraft desselben steigert sich auf 1,9 Volt, wenn an Stelle des Silberblechs und

der Höllensteinklösung ein Platinblech und eine Lösung von Chromsäure eingeschaltet wird. — Auch dadurch kann man inactives Chrom activiren, dass man es durch einen gut leitenden Draht mit einem in verdünnter Säure befindlichen Stück activen Chroms in Verbindung bringt.

Bringt man das active Chrom als Anode eines schwachen elektrischen Stroms in eine verdünnte Lösung einer der stärkeren Säuren, so dauert die Wasserstoffentwicklung und die Bildung von Oxydulsalz an, verstärkt man den Strom, so hört bei genügender Intensität desselben die Wasserstoffentwicklung auf; es fallen von der Oberfläche des Chroms gelbe Schlieren von Chromsäure herab und das Metall ist inaktiv geworden. Diese Umwandlung des activen in das inactive Chrom und umgekehrt lässt sich durch Einschalten des Metalls als Kathode bez. Anode eines stärkeren Stroms beliebig oft wiederholen. Wendet man bei diesen Versuchen Jodwasserstoffsäure an, so bildet das (active) Chrom als Kathode Wasserstoff und Chromjodür als Anode (inactiv) in secundärer Reaction Jod. Da in Jodwasserstoffsäure nie Sauerstoff frei wird, so kann hier bei der Bildung des inactiven Chroms keine Oxydschicht entstehen; trotzdem zeigt das Metall nicht nur das gleiche Aussehen, sondern auch dasselbe Gewicht wie vor dem Versuch. — Die zur Umwandlung der beiden Modificationen nöthigen Stromintensitäten sind von der Concentration und der Temperatur der angewendeten Säuren, und zwar in verschiedenem Sinne abhängig. Der zur Bildung der inactiven Modification nöthige Strom kann um so schwächer sein, je höher die Concentration und Temperatur der Lösung, die Bildung der inactiven Modification erfordert umgekehrt um so stärkere Ströme, je concentrirter die Säure ist. In einer mehr als 8 proc. Salzsäure und bei nahe dem Siedepunkt liegenden Temperaturen gelingt die Umwandlung in den inactiven Zustand nicht mehr.

Wird in einer galvanischen Kette an Stelle des inactiven Chroms actives eingeführt, so steigt die elektromotorische Kraft derselben. Die Kette Cr (JH, Cl Na, Cr O₄ H) Pt z. B. zeigt bei inactivem Chrom 1 Volt, bei activem 1,73 Volt. — Die elektromotorischen Kräfte der beiden Modificationen sind um 1,6 Volt verschieden, der active Zustand entspricht dem Maximum, der inactive dem Minimum; beim Übergang der Modificationen in einander werden alle Zwischenstufen durchlaufen. Beide Grenzzustände sind nur unter den Bedingungen ihrer Entstehung beständig. Fallen diese weg, so tritt spontan ein einer Zwischenstufe entsprechender Zustand ein. Die höchste elektromotorische Kraft, die actives Chrom entwickeln kann, ist 1,9 Volt. Die elektromotorische Kraft wird von einer chromhaltigen Kette durch den selbst hervorgebrachten Strom geschwächt.

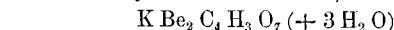
Ohne Anwendung eines Stroms wird Chrom inaktiv durch blosse Berührung mit Chlor- oder Bromwasser, starker Salpetersäure, Chromsäure oder Chlorsäure. Hierbei ist ausdrücklich zu bemerken, dass diese Substanzen auf Chrom nicht oxydirend wirken. Wird das in dieser Weise inaktivirte Chrom dem Einfluss der genannten Medien entzogen, so wächst seine elektromotorische Kraft wieder.

Auch die Lösungen von Blei, Kupfer, Palladium, Gold und Silber schwächen die elektromotorische Kraft des Chroms, wenn auch in geringerem Grade als die vorher erwähnten Verbindungen. Daher erklärt es sich, dass actives Chrom diese Metalle aus ihren Salzlösungen nicht abscheidet.

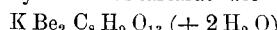
Schwächere Säuren, wie Ameisensäure, Phosphorsäure, Citronensäure etc. activiren das Chrom auch bei Siedehitze nicht, wohl aber, wenn das Metall in diesen Säuren als Kathode eines starken Stroms dient. — Der active Zustand wird vom Chrom am längsten bewahrt, wenn es denselben durch längere Berührung mit geschmolzenem Zinkchlorid oder einem Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium angenommen hatte. Kl.

A. Rosenheim und H. Itzig. Über einige komplexe Salze der Weinsäure und Äpfelsäure und ihr specifisches Drehungsvermögen.
(Berichte 32, 3424.)

Schon früher ist beobachtet worden, dass Boryl-, Antimonyl- und Arsenyltartrate die Polarisationsebenen stärker als Weinsäure selbst ablenken, ebenso ist ein gleicher Einfluss der Borsäure auf Äpfelsäure, der wolfram- und molybdänsäuren Salze und des Uranylnitrats auf Äpfel-, Weinsäure und manche Zucker constatirt worden. Die Verff. haben nun bei Alkaliberylliumtartraten und -malaten dieselbe Beobachtung gemacht und gefunden, dass man ganz allgemein in den Berylliumsalzen ein gutes Mittel zur Erhöhung der Drehung mancher optisch activer Körper hat. Von Rosenheim und Woge (Z. anorgan. Chemie 15, 283) sind früher Diberylliumalkalitartrate, wie



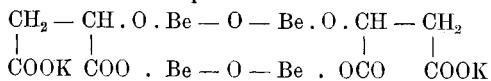
und Monoberylliumalkalitartrat wie



beschrieben worden.

Das molecularare Drehungsvermögen [M]_D der Diberylliumalkalitartrate ist für Kali-, Natron- und Ammoniumsalze annähernd gleich (ca. 225°). Hieraus ist zu folgern, dass die Salze ein complexes Anion enthalten und, da die Werthe für [M]_D bei zunehmender Verdünnung nur wenig wachsen, dass die Dissociation schon in verhältnismässig concentrirten Lösungen eine fast vollständige ist. Auch bei den Monoberylliumsalzen ist die Moleculardrehung für Kalium- und Ammoniumsalze gleich (ca. 125°) und wird bei zunehmender Verdünnung nicht vergrössert; auch diese Salze enthalten also ein complexes, auch in verdünnten Lösungen nicht hydrolytisch gespaltenes Anion. — Sämtliche Formeln sind wahrscheinlich zu verdoppeln. Berylliumalkaliracemate sind inaktiv, ein Beweis, dass Beryllium auf beide Componenten der Traubensäure gleichmässig wirkt.

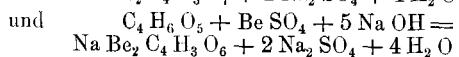
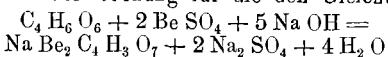
Die von den Verf. neu dargestellten Diberylliumalkalimalate entsprechen der Formel



Die molecularare Drehung für Kali-, Natron- und Ammoniumsalze ist wieder annähernd gleich (ca. 200°). Von den Monoberylliumalkalimalaten ist nur das Ammoniumsalz (N H₄)₂ Be₂ C₈ H₈ O₁₁

rein erhalten worden, dessen molecularare Drehung = 106,3° war. Die entsprechenden [M]D für berylliumfreie Malate und Bimalate sind = 14° und 10°.

Werden an Stelle der krystallisierten Salze Lösungen von Weinsäure, Ätzalkali und Berylliumsulfat von bekanntem Gehalt vermischt, so ergibt sich, den vorstehenden Versuchen entsprechend, das Maximum der Drehung für die den Gleichungen:



entsprechenden Mengenverhältnisse.

Eine Drehungssteigerung war auch beim Weinsäuremonomethylester deutlich zu constatiren; keine Veränderung zeigten dagegen Chinasäure und Traubenzucker. — Die dem Beryllium nahestehenden Elemente Magnesium, Zink und Cadmium üben keinen Einfluss auf die Drehung der Weinsäure und Apfelsäure aus.

Kl.

A. F. Hollemann. Über die Nitrirung der Benzoësäure und ihres Methyl- und Äthylesters. (Z. f. physikal. Chem. 31, 79.)

Um die Mengen der bei der Nitrirung der Benzoësäure nebeinander gebildeten Isomeren zu bestimmen, wendet Verf. folgende analytische Methode an. Drei Portionen (0,5 bis 1 g) des zu analysirenden Gemenges werden genau abgewogen. Zur ersten wird ein Überschuss von reiner Metasäure (1 g) und Parasäure (0,2 g), zur zweiten ein Überschuss von Ortho- (2 g) und Parasäure (0,2 g), zur dritten Ortho- (2 g) und Metasäure (1 g) gegeben. Die fein verriebenen Gemenge werden mit ca. 65 ccm Wasser in 3 Fläschchen (Analysenflaschen) gebracht. Ferner werden 3 andere Flaschen (Controlflaschen) mit den oben angegebenen Mengen von reiner Meta- und Para-, Ortho- und Para- bez. Ortho- und Metasäure beschickt. Die angewendeten Mengen werden von der zugegebenen Wassermenge nicht gelöst. Um eine vollständige Sättigung des Wassers zu erzielen, werden die Flaschen 3 Stunden lang bei konstanter Temperatur geschüttelt und dann durch Titriren der Säuregehalt von je 50 ccm der Lösung festgestellt. Da die Analysenflaschen alle drei Säuren enthalten, die Controlflaschen nur zwei, so gibt die Differenz zwischen je zwei Bestimmungen die Menge der in der Lösung enthaltenen dritten Säure. Durch wiederholte Bestimmungen, die so lange fortgesetzt werden, bis die dritte Säure in Lösung gegangen ist, lässt sich der Gehalt der Lösungen dieser Säure berechnen. Zu berücksichtigen ist nur der Einfluss, den die 3 Isomeren gegenseitig auf ihre Löslichkeit ausüben. Letzterer wird durch eine Reihe von Bestimmungen empirisch ermittelt. Mit Hülfe dieser Methode, die noch durch verschiedene Kautullen unterstützt wurde, ergab sich nun, dass entstanden:

	Orthosäure	Metasäure	Parasäure
bei -30°	14,4 Proc.	85 Proc.	0,6 Proc.
bei 0°	18,5	-	1,3
bei +30°	22,3	-	1,2

Mit steigender Temperatur nimmt demnach die Menge der Orthosäure erheblich zu, die der Metasäure ab; die Ausbeuten an Parasäure werden

durch Temperaturdifferenzen nur wenig beeinflusst. Die bei der Nitrirung der Ester gebildeten relativen Mengen der Isomeren wurden in analoger Weise nach vorheriger Verseifung bestimmt.

Der Methylester ergab

	Orthosäure	Metasäure	Parasäure
bei -30°	23,6 Proc.	74,4 Proc.	2,0 Proc.
bei 0°	21	-	5,8 (?)
bei +30°	25,7	-	4,5

Der Äthylester

	Orthosäure	Metasäure	Parasäure
bei -40°	25,5 Proc.	73,2 Proc.	1,3 Proc.
bei 0°	28,3	-	3,3
bei +30°	27,7	-	5,9

Die Temperatureinflüsse sind hier weniger auffallend. Hervorzuheben ist, dass bei der Nitrirung der Ester auch die Paraverbindung gebildet wird, was bisher nicht bekannt war. *Kl.*

Anorganische Chemie.

Galy-Aché. Über einige Eigenschaften des Eisens. (Compt. rend. 129, 1230.)

Um die eigentümlichen Erscheinungen zu erklären, welche das Härteln von Eisen darbietet, haben Osmond und Werth angenommen, dass das Eisen in zwei allotropen Modificationen existirt, von denen die eine (α) bei gewöhnlicher Temperatur, die andere (β) bei hohen Temperaturen beständig ist. Verf. beschreibt einige Versuche, welche zu derselben Vorstellung zweier verschiedener Modificationen des Eisens führen. *Kth.*

Marcel Guichard. Über das Molybdändioxyd.

(Bull. Soc. chim. 3. Série, 21—22, 1043.)

Verf. hatte gezeigt (Compt. rend. 125, 26 und 105; Bull. de la Soc. chim. 3. Série, 17, 902), dass bei der stufenweisen Reduction von Molybdänsäure-anhydrid durch Wasserstoff nur das braune wasserfreie Dioxyd zu erhalten ist, niemals zwischen Molybdändioxyd und Molybdäntrioxyd liegende Oxyde. In der vorliegenden Arbeit bringt er weitere Beweise für die Nichtexistenz dieser Zwischenprodukte. Wenn man ein gut gepulvertes Gemisch von 1 Th. Ammoniummolybdat und 2 Th. Molybdänsäureanhydrid einige Minuten über dem Gebläse im bedeckten Platintiegel bis zum Schmelzen der Masse erhitzt, so erhält man einen braunvioletten Körper mit rothen, violetten und kupferfarbenen Oberflächenfarben, über dem eine graue metallische Decke und heraussublimirtes Molybdäntrioxyd sichtbar ist. Aus dieser Schmelze wurden — durch Ausziehen mit Ammoniak zur Entfernung überschüssigen Molybdäntrioxyds oder durch darauf folgende Behandlung mit Salzsäure zur Beseitigung zurückgehaltener Stickstoffverbindung — früher Körper der Zusammensetzung Mo_3O_8 und Mo_5O_{12} erhalten. Verf. fand nun, dass die vollständige Entfernung von Mo_3O_8 durch Ammoniak eine nicht abzuwartende Zeit dauert und wandte anstatt dessen 10 procentige Sodalösung und darauf Salzsäure (1 : 1) an; er erhielt so stets einen braunvioletten, von Schillerfarben freien, kleinkristallinischen Körper, dessen Analyse, auch wenn er durch blosses Erhitzen von Ammoniummolybdat (Methode von Buchholz) dargestellt war, genau auf die Formel Mo_3O_2 stimmte.

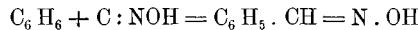
Auch die Elektrolyse geschmolzenen Trioxyds hatte früher (Buff und Wöhler) zu einer Verbindung geführt, welcher die Formel Mo_3O_8 gegeben war, doch hatte bereits Muthmann nachgewiesen, dass dieser Körper Stickstoff einschliesst. Verf. wiederholte diesen Versuch und gelangte nach der Reinigung des Productes auch hier stets nur zu einem Körper MoO_2 . Er schliesst demnach, dass ein Oxyd des Molybdäns, welches seiner Zusammensetzung gemäss zwischen MoO_2 und MoO_3 zu grappiren wäre, bis jetzt nicht bekannt ist. *Kth.*

Organische Chemie.

Roland Scholl. Constitution und synthetische Verwendung des Knallquecksilbers. I. Mittheilung. Die direkte Aldoximierung des Benzols. (Berichte 32, 8492.)

Verf. hat früher auf die Möglichkeit hingewiesen, die Knallsäure als Oxim des Kohlenoxyds $\text{C}=\text{N}\cdot\text{OH}$ zu formuliren, eine Auffassung, die von Nef später eingehend begründet wurde. Mit dieser Theorie steht die in der vorliegenden Abhandlung beschriebene wichtige Synthese in bestem Einklang.

Lässt man nämlich Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Knallquecksilber und überschüssigem Benzol einwirken, so entsteht im Sinne der Gleichung



das Syn-oxim des Benzaldehyds. Als Nebenproduct trat Benzaldehyd, Benzonitril und Benzamid auf. Die Reaction verläuft indessen nur dann glatt in diesem Sinne, wenn wasserhaltiges Aluminiumchlorid verwendet wird, das zweckmässig etwas getrocknetes Aluminiumhydrat enthält, und wenn dieses Gemisch in das Gemenge von Knallquecksilber und Benzol eingetragen wird. Wendet man dagegen wasserfreies Aluminiumchlorid an oder bringt das Knallquecksilber zur Mischung von Benzol und Aluminiumchlorid, so entsteht, wahrscheinlich unter intermediärer Bildung von Chloryan, in sehr guter Ausbeute Benzonitril. — Homologe Benzole und Phenoläther zeigen das gleiche Verhalten.

Phenole mit metaständigen Hydroxylen, wie Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin etc. reagiren in gleicher Weise schon bei Anwendung trockenen Chlorwasserstoffs. *Kl.*

H. Goldschmidt und Lazar Osian. Zur Kenntnis des Acetessigesters. (Z. anorg. Chemie 22, 279.)

Die Verseifung eines Esters ist eine Reaction zweiter Ordnung, für welche das Gesetz gilt, dass bei Anwendung äquivalenter Mengen des Esters und des Alkalis die zur Umsetzung eines Bruchtheils derselben nöthige Zeit umgekehrt proportional der Concentration der angewandten Stoffe ist, so dass also die Geschwindigkeit der Verseifung mit steigender Verdünnung abnimmt. Das Verhalten des Acetessigesters bei der Verseifung ist nun aber von dieser Regel ganz verschieden. Die Geschwindigkeit der Verseifung ist hier vollständig unabhängig von der Concentration, ganz wie bei den Reactionen erster Ordnung. Thatsächlich wurden auch gleiche Geschwindigkeitsconstanten erhalten, als die Versuchsresultate nach der für Reactionen erster Ordnung aufgestellten Gleichung

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

berechnet wurden. (K = Geschwindigkeitskonstante, a = Concentration des Esters.) Daraus schliessen die Verf.: 1. dass der Acetessigerester eine so starke Säure ist, dass er bei der Einwirkung der äquivalenten Menge Alkali fast vollständig in Natracetessigerester übergeht und nur ein kleiner Anteil dieses Salzes hydrolytisch gespalten ist; 2. dass die Verseifung des Acetessesters mindestens zum grössten Theil durch Umsetzung des freien Esters mit dem freien Alkali erfolgt, während der Natracetessigerester nicht merkbar angegriffen wird; 3. dass das als Verseifungsproduct auftretende acetessigsäure Natrium in wässriger Lösung nicht ein zweites Natriumatom unter Bildung eines secundären Salzes zu binden vermag.

Zum Beweise für die saure Natur des Acetessigesters haben Verff. die Leitfähigkeit desselben bestimmt und die nach dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz berechnete Affinitätsgrösse $K_1 = 0,63 \times 10^{-7}$ gefunden. Demnach ergiebt sich, dass der Acetessigerester beträchtlich stärker sauer ist als das Phenol, dessen Affinitätsgrösse $= 1,4 \times 10^{-10}$ ist. Am nächsten steht er dem o-Kresol mit der Affinitätsgrösse $0,42 \times 10^{-7}$.

Bei Berechnung des Grades der Hydrolyse einer $\frac{1}{4}$ -normalen Natracetessigeresterlösung ergab sich, dass 0,00044, bei einer $\frac{1}{4}$ -normalen Lösung, dass 0,00022 Grammmoleküle hydrolytisch gespalten sind.

Auf Grund der Resultate dieser Arbeit schliessen Verfasser, dass der Acetessigerester in wässriger Lösung, wenigstens soweit er elektrolytisch dissociirt ist, der Enolform entspricht. *Kl.*

H. Stobbe. Über Condensationen cyklischer Ketone mit Bernsteinsäureester. (Berichte 32, 5354.)

Bei wochenlanger Einwirkung von Natriumäthylat auf das Gemenge der genannten Substanzen entsteht neben Succinylbernsteinsäureester eine aus 2 Mol. des Ketons und 1 Mol. Bernsteinsäure gebildete Säure $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ und eine aus gleichen Mol. der Componenten hervorgegangene Säure $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4$, deren Zusammensetzung bisher nicht aufgeklärt wurde. *Kl.*

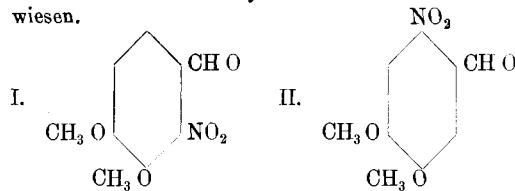
A. Wohl. Überführung von Nitrobenzol in o-Nitrophenol durch Kalihydrat. (Berichte 32, 3486.)

Verf. hat die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass Nitrobenzol beim Behandeln mit fein vertheiltem (gesiebtem) trockenem Kalihydrat zu o-Nitrophenol oxydiert wird. Von der para-Verbindung sind im Reactionsproduct nur geringe Mengen nachzuweisen. Die Reaction geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, wenn das Gemisch von (20 ccm) Nitrobenzol und (100 g) Ätzkali in verschlossenen Flaschen stehen bleibt. Nach einigen Stunden beginnt die Masse die rothe Färbung des o-Nitrophenolkaliums anzunehmen, die Umsetzung ist indess erst in einigen Tagen beendet. Die Reaction beginnt augenblicklich und ist nach etwa 2 stündiger Digestion beendet, wenn das Gemisch auf 60 bis 70° erwärmt wird. Erwärm't man von Anfang an auf 90 bis 100°, so

tritt unter heftiger Reaction Zersetzung ein. Der Reactionsverlauf ist bisher nicht aufgeklärt. Kl.

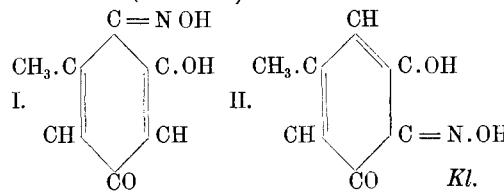
R. Pschorr und C. Sumuleanu. Über o-Nitrovanillin. (Berichte 32, 3405.)

Vanillin wird durch Salpetersäure zerstört, dagegen lassen sich Acetovanillin und Vanillinmethyläther direct nitiren. Die entstehenden Verbindungen sind verschieden, enthalten jedoch, wie durch die Indigoreaction nachgewiesen wurde, beide die Nitrogruppe in Orthostellung zur Aldehydgruppe. Durch Oxydation gehen die Verbindungen in die bereits von Tiemann und Matsmoto dargestellten Nitroveratrumsäuren über, von denen die aus Acetovanillin erhaltene zur entsprechenden Aminoveratrumsäure reducirt wurde. Letztere erwies sich identisch mit der von Kühn gewonnenen 3,4-Dimethoxyanthranilsäure der Constitution $C_6H_2(COOH)(NH_2)(OCH_3)_2$ (1 : 2 : 3 : 4). Damit ist für Nitrovanillin aus Acetovanillin die Formel I, für das Isomere die symmetrische Formel II erwiesen.



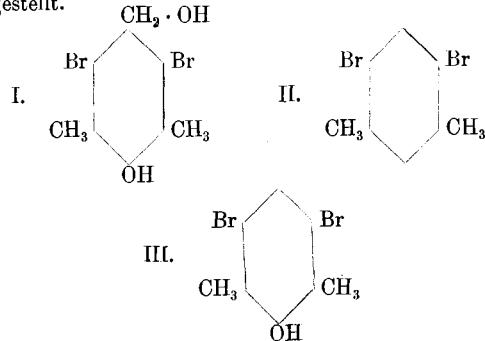
F. Heinrich. Über die Constitution des Mono-nitrosooreins. (Berichte 32, 3419.)

Nitrosoocean ist nicht ein Derivat des Oxy-p-*toluchinons*, (Formel I), sondern des Oxy-*ortho-toluchinons* (Formel II):

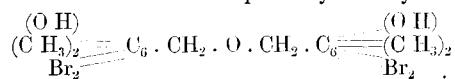


Auwers und Traun. Über Dibrom-p-oxymesitylalkohol. (Berichte 32, 3309.)

Dibrom-p-oxymesitylalkohol (Schmp. 190°) (I) entsteht neben einer zweiten bei 252° schmelzenden Verbindung beim Behandeln von Mesitoltribromid mit wässrigem Aceton. Um die Constitution des Alkohols sicher zu beweisen, wurde derselbe synthetisch aus Dibrom-(4.6)-m-xylol (1.3') (II) durch Nitiren, Reduciren, Diazotiren und Behandeln des entstandenen Dibrom-(4.6)-oxy-(2)-m-xylols (1.3) (III) mit Formaldehyd und Natronlauge dargestellt.



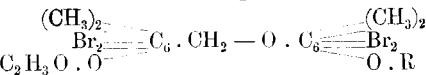
Die zweite bei 252° schmelzende Verbindung, welche auch beim Erhitzen des Dibrom-p-oxymesitylalkohols unter Wasserverlust entsteht, konnte ebenfalls synthetisch und zwar aus dem Acetyl-derivat des Mesitoltribromids und Silberoxyd und Verseifen des Productes erhalten werden. Sie erwies sich als Tetrabrom - p - dioxydimesityläther



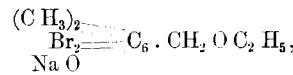
Die frühere Annahme, dass die letztere Verbindung beim Kochen mit Benzol, Xylol u. s. w. in den Dibrom - p - oxy - mesitylalkohol zurückverwandelt wird, hat sich als irrtümlich erwiesen. Kl.

Auwers, Traun und Wilde. Über substituirte Phenylbenzyläther. (Ber. 32, 3317.)

Durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf acylirtes Dibrom-p-oxy-pseudocumyl- bez. mesitylbromid $(C_6H_3)_2Br_2 \cdot C_6 \cdot CH_2 \cdot Br$ entstehen acylirte Äther der Zusammensetzung

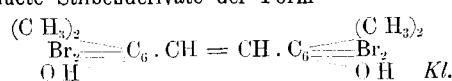


wo R ein Alkyl bedeutet, dessen Natur von derjenigen des angewendeten Alkoholats abhängig ist (bei Anwendung von Natrium methylat ist also R = CH₃). Diese Verbindungen werden durch Halogenwasserstoffe, concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure, alkoholisches Kali und Essigsäure-anhydrid meist unter gleichzeitiger Verseifung zu einfachen Benzolderivaten aufgespalten, z. B. durch alkoholisches Kali in 2 Moleküle



durch Bromwasserstoffsäure in 2 Moleküle

$(C_6H_3)_2Br_2 \cdot C_6 \cdot CH_2 \cdot Br$. Brom- und Jodwasserstoff O H bilden hierbei noch nicht gespaltene Zwischenprodukte, in denen die Gruppe OR durch Halogen ersetzt ist, concentrirte Schwefelsäure bildet unter veränderten Arbeitsbedingungen statt der Spaltungsproducte Stilbenderivate der Form



K. Auwers und S. Daecke. Über die Einwirkung von Brom auf Oxybenzylalkohol. (Berichte 32, 3373.)

p-Oxybenzylalkohol (aus p-Oxybenzamid durch Natriumamalgam) wird beim Behandeln seiner Eisessiglösung mit 2 Mol. Brom in das alkaliunlösliche Tribromid OH · Br₂ C₆H₂ · CH₂Br verwandelt. Die Verbindung zeigt im Allgemeinen das Verhalten der alkaliunlöslichen Tribromide des Pseudocumenols, Mesitols und Saligenins, unterscheidet sich von ihnen jedoch dadurch, dass beim Kochen mit Natriumacetat und Essigsäure alkalilösliche Acetate entstehen, welche von Alkohol und Aceton in der Kälte nicht angegriffen werden. Erst beim anhaltenden Kochen der alkoholischen Lösung wird die Acetylgruppe durch das Radical

des betreffenden Alkohols ersetzt. Dieselben Äther entstehen aus dem oben erwähnten Tribromid und den Alkoholen bereits in der Kälte. Kl.

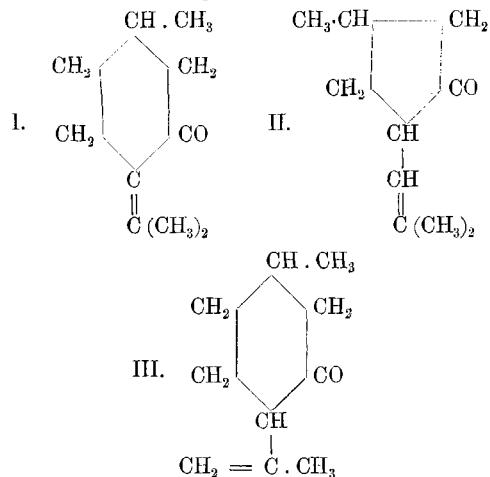
K. Auwers und W. Richter. Über die Einwirkung von Brom auf m-Oxybenzylalkohol.

(Berichte 32, 3381.)

m-Oxybenzylalkohol liefert bei der Einwirkung von 3 Mol. Brom im Gegensatz zu seinen beiden Isomeren ein alkalilösliches Bromid der Formel $\text{OH Br}_3 \text{C}_6\text{H}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, welches die abnormen Eigenschaften der Tribromide der Isomeren, sowie des Pseudocumenols und Mesitols nicht zeigt. Kl.

C. Harries und Georg Roeder. Über Pulegon und Isopulegon. (Berichte 32, 3357.)

Für das von Beckmann und Pleissner aus dem Polei-Öl isolierte Pulegon hat Semmler die Formel I



aufgestellt, die sowohl die bei der Oxydation eintretende Spaltung in β -Methyladipinsäure und Aceton, wie die Spaltung in Aceton und Methylcyclohexanon beim Erhitzen mit Wasser unter Druck ect. gut erklärt. Tiemann und Schmidt stellten dann durch Condensation von Citronellal mit Essigsäureanhydrid das isomere Isopulegon dar, das die gleichen Spaltungsreaktionen zeigte und durch Schütteln mit Barytwasser leicht in Pulegon verwandelt werden konnte. Sie erhielten denselben die Formel II und nahmen an, dass der Fünfring des Ketons eine besondere Neigung zur Umlagerung in den Sechsring des Pulegons besäße. Die Zurückverwandlung des Pulegons in Isopulegon gelang nicht. Die beiden Verbindungen zeigen folgende Unterschiede: Pulegon verbindet sich mit Natriumbisulfit und bildet bei der Reduction Menthol, Reactionen, die unter gleichen Bedingungen beim Isopulegon ausbleiben.

Pulegon liefert mit Hydroxylamin ein wasserhaltiges Hydroxylaminderivat, Isopulegon ein normales Oxim. Verf. erklären das Hydroxylaminderivat des Pulegons für ein Additionsprodukt des Hydroxylamins an die doppelte Bindung des Pulegons und beweisen diese Auffassung durch Oxydationsversuche, wobei die Verbindung in einen Nitroso- und einen Nitrokörper übergeht. Bei vorsichtiger Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung oder Aluminiumamalgam giebt Pulegon ein Gemenge dimoleculärer Verbindungen. Isopulegon wird

unter gleichen Bedingungen nicht verändert. Verf. erklären das verschiedene Verhalten der Isomeren gegenüber Hydroxylamin durch die verschiedene Entfernung der doppelten Bindung von der Carbonylgruppe. Auf Grund früherer Erfahrungen nehmen sie an, dass ungesättigte Ketone, deren Doppelbindungen in α - β -Stellung zur Carbonylgruppe stehen, Hydroxylamin addiren und bei der Reduction bimolekulare Producte geben, während ungesättigte Ketone, deren Doppelbindung entfernt von der Carbonylgruppe steht, in normaler Weise Oxime und keine doppelmolekularen Reductionsproducte bilden. Sie geben deshalb dem Isopulegon die Formel III. Danach sollte sich aber nicht nur Isopulegon in Pulegon, sondern auch Pulegon in Isopulegon verwandeln lassen, was bisher vergeblich versucht worden war. Diese Umwandlung ist nun durch Behandeln des Pulegonhydrobromids mit basischem Bleihydroxyd gelungen, während bei der Einwirkung von reinem Bleihydroxyd Methylcyclohexanon erhalten wurde.

Das auf diesem Wege hergestellte Isopulegon unterscheidet sich vom Tiemann-Schmidt'schen durch den Schmp. des Semicarbazons ($173-174^{\circ}$ statt $182-183^{\circ}$) und dadurch, dass es ein einheitliches Oxim (Schm. $120-121^{\circ}$) liefert, während T. und S. deren zwei vom Schmp. $120-121^{\circ}$ und 134° erhalten haben. Diese Widersprüche werden durch die Trennung des T.-S.'schen Semicarbazons in 2 Isomere vom Schmp. $173-174^{\circ}$ (identisch mit dem der Verf.) und 183° aufgeklärt. Das Isopulegon aus Citronellal ist demnach ein Gemenge zweier stereoisomerer Formen, deren Auftreten sich aus der Anwesenheit zweier asymmetrischer C-Atome in der von den Verf. aufgestellten Formel zur Genüge erklärt. — Die Umwandlung des Isopulegons in Pulegon unter der Einwirkung alkalischer Reagentien erklärt sich durch eine Wanderung der Doppelbindung aus der β - γ in die α - β -Stellung, wie sie bekanntlich auch bei den ungesättigten Säuren beobachtet wird. Kl.

O. Wallach. Zur Geschichte des Methyleyckhexanons. (Berichte 32, 3388.)

Mit Rücksicht auf die Klages'sche Publication über den gleichen Gegenstand (Berichte 32, 2564) theilt Verf. mit, dass die Arbeiten über das Methyleyclohexanon in seinem Laboratorium fortgetetzt werden. Die früher angegebene Darstellungsweise des Ketons durch Spaltung des Pulegons mit Wasser unter Druck zieht Verf. allen anderen vor. Anschliessend werden unter Verweisung auf die Dissertation Stockhardt's einige Beweise für die angenommene Constitution des Methyleyclohexanons besprochen. Kl.

T. Hirn. Über eine Synthese des Picens. (Berichte 32, 3341.)

Picen wird bei der Destillation von α -Dinaphthostilben durch eine rothglühende Röhre gewonnen. Kl.

Paloma. Zur Darstellung des Äthyldichloramins. (Berichte 32, 3343.)

H. Erdmann. Über Äpfelsäure aus Hippophaë rhamnoïdes. (Berichte 32, 3351.)

Analytische Chemie.

Adolf Beythien und Hans Hempel. Über die Genauigkeit des Jörgensen'schen Verfahrens zur Bestimmung der Borsäure in Fleischconserven und über die Trennung von Borsäure und Borax. (Z. für Unters. der Nahrungs- und Genussmittel 2, 842.)

Entgegen einem Gutachten von Liebreich, nach welchem den analytischen Methoden zur Bestimmung der Borsäure jede Bedeutung abgesprochen wird, da sie Abweichungen bis zu 30 Proc. ergeben sollen, finden die Verf., dass man in dem Jörgensen'schen Verfahren (diese Zeitschrift 1897, 5) eine vorzügliche Methode besitzt. Dieselbe eignet sich auch sehr gut zur Bestimmung der Borsäure in Fleisch bez. Fleischconserven. Behufs Untersuchung des Fleisches auf Borsäure wird dasselbe mit Wasser übergossen; man macht mit Natronlauge stark alkalisch, erwärmt einige Stunden und filtrirt. Diese Extraction wird noch dreimal wiederholt. Die vereinigten Filtrate werden zur Trockene verdampft und völlig verascht. In der Asche wird die Borsäure nach Jörgensen bestimmt. Man kann auch das Fleisch nach Zusatz von verdünnter Natronlauge direct zur Trockene eindampfen. Die getrocknete Masse wird zerrieben und in kleinen Portionen in der Platinschale verascht.

Wie die Versuche der Verf. ergeben, verliert mit Borsäure conservirtes Fleisch durch einfaches Waschen und Wässern nur geringe Mengen des obigen Conservirungsmittels. Während des Kochprocesses geht dagegen schon ein erheblicher Theil in die Bouillon. Die Verf. können deshalb dringend anrathen, beim Genuss von mit Borsäure conservirtem Fleisch in erster Linie die Bouillon zu entfernen, um so wenigstens den Anteil der mitgenossenen Borsäure zu verringern.

Eine Trennung der Borsäure von Boraten ist trotz vieler Versuche den Verf. bisher nicht gelungen. In dem Aceton jedoch glauben sie ein Trennungsmittel von Borsäure und Borax gefunden zu haben. -br.-

Hugo Bornträger. Über die rasche Lösung von geglühtem Eisenoxyd in Salzsäure. (Z. anal. Chem. 38, 774.)

Bei der gewichtsanalytischen Trennung des Eisenoxyds von Thonerde, sowie bei der Bestimmung des Eisens in geglühten Eisenverbindungen ist häufig das Lösen des geglühten Eisenoxyds in Salzsäure eine zeitraubende Operation. Der Verf. hat früher (Z. anal. Chem. 35, 170) die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs empfohlen, indem man gewogenen Blumendraht in Salzsäure auflöst und während der Entwicklung das geglühte Oxyd einträgt. Die Lösung des Eisenoxydes findet momentan statt unter Reduction in Oxydul. Der Verf. hat nun constatirt, dass man noch rascher zum Ziele gelangt, wenn man während des Lösons des Eisenoxyds in Salzsäure eisenfreies Mangan-superoxyd hinzufügt. Es entsteht Chlor, welches eine rasche Lösung des Eisenoxydes bewirkt. Wie das Chlor wirkt auch Jod, Brom bez. Wasserstoff-superoxyd; dagegen ist merkwürdiger Weise die

lösende Wirkung des Königswassers eine langsame und unvollständige. -br.-

Philip E. Browning und George P. Hutchins. Die Bestimmung des Thalliums als Chromat. (Z. anorgan. Chem. 32, 380.)

Zur Untersuchung diente eine Thallonitratlösung von 10 g im Liter. Zur Bestimmung mittels Chromat wurde eine abgemessene Menge der Lösung auf 70 bis 80° erhitzt, mit einem Tropfen Ammonium- oder besser Kaliumcarbonatlösung alkalisch gemacht und mit überschüssiger Bichromatlösung versetzt. Die tüchtig durchgeschüttelte Mischung wurde nach dem Absitzen im Goochtiegel über Asbestfiltrirt, ausgewaschen und über einem kleinen Flämmchen bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Die Filtrate enthielten nur selten geringe Mengen von Thallochromat. Wird die Fällung in der Kälte vorgenommen, so läuft der Niederschlag leicht durchs Filter. Die Resultate sind nicht ungünstig. Weniger gute Erfolge wurden erzielt, als auf maassanalytischem Wege im Filtrat vom Thallochromat die im Überschuss zugesetzte Chromsäure titriert wurde. Dies geschah durch Hinzufügen überschüssiger arseniger Säure, welche, nachdem der Farbenumschlag die eingetretene Reduction der Chromsäure angezeigt hatte, in Bicarbonatlösung durch Jod zurücktitriert wurde. Kl.

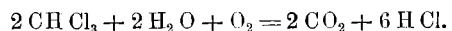
A. Vernon Harcourt. Methoden zur Bestimmung von gasförmigem Chloroform in Gemischen mit Luft. (Journ. of the chem. Soc. 75/76, 1060.)

Zur Bestimmung des Chloroforms bedient sich der Verf. einerseits einer schon früher von L. de Saint-Martin (Compt. rend. 106, 492) angewandten Reaction. Lässt man in der Wärme Chloroform auf alkoholische Kalilauge einwirken, so verläuft die Reaction im Sinne folgender Gleichung:



Das Chlor kann dann gewichtsanalytisch oder nach Volhard bestimmt werden.

Nach dem von dem Verf. angewandten zweiten Verfahren wird ein Gemenge von Chloroform, Luft und Wasserdampf durch einen glühenden Platindraht in Kohlensäure und Salzsäure zerlegt:



Die Menge der gefundenen Salzsäure entspricht dem vorhandenen Chloroform. -br.-

Walek. Über Milchsäurebestimmung mittels Alkohol. (Pharm. Zeitg. 44, 906.)

Verf. empfiehlt auf Grund seiner Versuche, statt der bisherigen Titrilmethode zur Feststellung des Säuregehaltes der Milch ihr Verhalten gegen 68-proc. Alkohol zu verwenden. Er hat gefunden, dass je grösser der Säuregehalt der Milch ist, desto geringere Mengen dieses Alkohols nötig sind, um sie zur Gerinnung zu bringen; dass z. B. Milch, welche mit einem gleichen Volum 68-proc. Alkohols oder weniger versetzt gerinnt, als verdächtig bez. unbrauchbar zu bezeichnen ist, während Milch, die auf Zusatz der gleichen Menge Alkohols nicht gerinnt, selbst für Kinder als zum Genuss geeignet erscheint. Einige Tabellen er-

läutern das Verfahren gleichzeitig im Vergleich zur Titirmethode.
B.

A. C. Huysse. Über den mikrochemischen Nachweis des Kaliums, Rubidiums, Caesiums, Indiums und von Thiosulfaten. (Z. anal. Chem. 39, 9.)

Technische Chemie.

A. Gawalowski. Ermittelung der corrodirenden Einwirkung einiger chemisch-technologisch in Betracht kommenden Agentien auf die technisch wichtigsten Metalle und deren Legirungen. (Z. anal. Chem. 38, 769.)

Zur Verwendung gelangten folgende Agentien: Mineral-Rohöl (Rohpetroleum aus Rumänien), raffiniertes Mineralschweröl (Mineralschmieröl), raffiniertes Rüböl (vegetabilisches Maschinenöl), saure vergorene Maische und Speisessig. Von Metallen und Legirungen wurden Blei, Kupfer, Eisen, Nickel, Aluminium, Zink, Zinn, Argentan, Messing und Phosphorbronze für die Untersuchung benutzt.

Nach den vom Verf. gefundenen Resultaten eignen sich Kupfer, Nickel, Aluminium, Zinn und Eisen vorzüglich zur Anfertigung von Rohrleitungen, Betriebs- und Aufbewahrungsgefäßen für Petrol-Rohöl. Weniger zweckmäßig ist hierfür das Zink und sehr wenig das Blei.

Für Raffinade-Petrolbehälter kann Blei, Kupfer, Eisen, Messing, selbst Nickel und Argentan empfohlen werden. Weniger geeignet sind Aluminium und Zink und gänzlich unbrauchbar Phosphorbronze.

Für Rüböl-Anlagen kommen von den oben erwähnten Metallen Zink, Zinn, Messing, Argentan und insbesondere Kupfer und Phosphorbronze nicht in Betracht.

Bei den Industrieanlagen der Gährungsgewerbe dürfen Zinn, Messing, Phosphorbronze und auch Blei, Nickel und Argentan Verwendung finden, dagegen nicht Eisen, Aluminium und insbesondere nicht Zink.

In Essigfabriken können von den genannten Metallen nur Nickel, Aluminium und Zinn benutzt werden.
-br-

F. Ulzer. Cocosölfettsäuren. (Chem. Revue 6, 203.)

Palmitinsäure ist in den Cocosölfetten keinesfalls in grösserem Betrage vorhanden; dagegen findet sich (entgegen den Angaben Gröger's, Lieb. Ann. 66, 315) Myristinsäure in beträchtlicher Menge. Ferner sind etwa 10 Proc. Ölsäure vorhanden, was Flückiger (Z. anal. Chem. 1894, 574) bezweifelt hatte. Das untersuchte Fett, ein Cocosölpräparat, das unter dem Namen Palmin als Butterersatz empfohlen wird, enthielt etwa 2,32 Proc. Triglyceride leicht flüchtiger Fettsäuren (Capron- und Caprylsäure), 10,45 Proc. Triolein und als Rest Trilaurin und Trimyristin, nebst etwas Caprinsäuretriglycerid.
Bo.

Cottonsatzölseifen. (Seifenfabrikant 19, 1139.)

Aus den Absätzen des Baumwollsamenöls stellen die amerikanischen Cottonölfabriken ausserordentlich billige Seifen her, die 66 bis 68 Proc. Fettsäure und Harz (Erstarrungspunkt des Säurege-

mixches 32,5 bis 34,4°) enthalten, schmutzig gelb aussehen, leicht schäumen und ziemlich neutral sind. 1 kg davon kostet etwa 12,5 Pf. Allerdings wird der Geruch leicht ranzig. Die Seife wird zu Pulver verarbeitet oder gebleicht und zum Versieden mit andern Seifen benutzt, auch zu grünen hochgefüllten Harzseifen und zu einer ordinären Eschweger Seife verwendet. Interessant sind die Mittheilungen über das Bleichen der Seife; letzteres geschieht durch Kochen der dünn gesetzten Seife mit sodahaltiger Lösung von unterchlorigesäurem Natrium (Eau de Labarraque). Auch soll sich Natriumsperoxyd zu solchen Bleichungen verwenden lassen; doch bleicht man damit besser das Öl oder Fett selbst, indem man es in flüssigem Zustande, aber bei möglichst niedriger Temperatur, lange und innig mit Natriumsperoxyd verröhrt (1 kg Na_2O_2 auf 400 kg Öl).
Bo.

E. Dieterich. Schweinefett und Talg, Veränderungen vor dem Ausschmelzen. (Chem. Revue 6, 168, 181, 201.)

Die tiefgehendsten Veränderungen erfahren die genannten Fette nicht nach, sondern vor dem Ausschmelzen. Bei 30 bis 35° werden nicht ausgeschmolzene Fette in der Luft stark ranzig, ausgeschmolzene nur wenig. Gute Zerkleinerung der Fette begünstigt das Ranzigwerden. Schweinefett aus Speck ist weniger widerstandsfähig, als solches aus Schmer; Hammeltalg wird schwerer ranzig als Rindstalg. Kochsalzzusatz zu den Fetten wirkt conservirend. Amerikanisches Schweineschmalz enthält die Fetttheile des ganzen Schweins, also auch den Speck, der das Ranzigwerden begünstigt; hierauf dürfte (abgesehen von Verfälschungen) die oft schlechte Beschaffenheit dieses Schmalzes zurückzuführen sein. Es ist unwahrscheinlich, dass besondere Fermente die Ursache der Rancidität bilden.
Bo.

Mineralogie.

J. M. van Remmelen. Über das Vorkommen, die Zusammensetzung und die Bildung von Eisenanhäufungen in und unter den Mooren. (Z. anorgan. Chem. 32, 313.)

Verf. bespricht das Vorkommen von Eisen in dem Theil des Drenther Hochmoors, das als Emmer Compascuum bezeichnet wird. Im Rasenmoor unter dem Hochmoor finden sich Nester von weisser Farbe (weisse Torfsubstanz), welche sich an der Luft unter Oxydation theils gelbbraun, theils rothbraun färben. Die Masse besteht vorzugsweise aus amorphem colloidalem Eisencarbonat, dem geringe Mengen krystallinischen Ferrocarbonats beigemengt sind (zusammen 86—90 Proc.), 3—6 Proc. Ca CO_3 , 7—8 Proc. Pflanzenfaser, etwa 0,2 Proc. Phosphorsäure und weniger als 1 Proc. Schwefelsäure, Magnesia und Alkalien. — Das krystallinische Ferrocarbonat findet sich ferner an einzelnen Stellen der Dargschicht, ist aber nie frei von Vivianit und amorphem Ferrocarbonat und Pflanzenfasern. Es oxydirt sich nicht an der Luft.

Raseneisenstein von Elderveen ist analysirt worden; er enthielt Eisenoxyd, das jedenfalls einem secundären Oxydationsprocess seine Entstehung verdankt. Häufiger als Raseneisenstein findet sich

im niederländischen Diluvium unter moorigem Rasen ein nur aus Eisenoxyd bestehender Eisenocker. — Vivianit, der an der Luft blau wird, findet sich zwischen Pflanzenfasern, außerdem sind weisse, beim Eintrocknen gelb oder braun werdende Adern beobachtet worden, welche Ferriphosphat enthalten. Die blau werdenden Anteile sind sämmtlich krystallisiert, die gelbbraun werdenden amorph. Die Blaufärbung wird durch partielle Oxydation hervorgerufen; bei fortschreitender (künstlicher) Oxydation schlägt die blaue Farbe in Braun um. Die farblosen Krystalle bestehen aus $(FeO)_3 P_2O_5 \cdot 8H_2O$, blau (bez. braun) gefärbte enthalten Eisenoxyd. Die Krystallpulver enthalten neben reinem Vivianit obiger Zusammensetzung noch Beraunit, amorphes Eisenoxyd, krystallisiertes Eisen-carbonat, CaO, MgO, SiO₂, Alkalien und Pflanzenthüle. Die amorphen Anteile, welche sich nicht blau färben, bestehen aus amorphem Ferriphosphat (oder amorphem Beraunit) nebst etwas krystallisiertem Vivianit, krystallinischem Eisenspath und durch Oxydation von amorphem Eisencarbonat entstandenem Eisenoxyd.

Concretionen in allen Verhältnissen von Eisen-carbonat, Eisenphosphat und Calciumcarbonat finden sich in den Bruchmooren, wie schon Gärtner bei den Mecklenburger Mooren beobachtet hat.

Von den Betrachtungen, die Verf. über die Bildung der beschriebenen Eisenconcretionen anstellt, sei erwähnt, dass er neben der Lufoxidation eine Oxydation durch Bakterien annimmt, nämlich durch Leptothrix ochracea und Chrenothrix Kühniana. Um die Bildung der Eisenmassen zu erklären, giebt Verf. an der Hand einer geologischen Karte eine Schilderung der Lage des Emmer Compascums. Dasselbe liegt einer diluvialen Sandschicht auf, welche in directer Verbindung mit höher gelegenen, das Moor umgebenden Diluvialschichten steht. Auf dieser Sandschicht ruht die unterste, etwa 0,5—1 m dicke unterste Schicht des Moors, der Darg. Dieser, ein Bruchmoor, zugleich der (fast) ausschliessliche Fundort der Eisenconcretionen, ist später von Wald überwachsen worden, von dem Wurzel- und Stammresten sich in der nächst höheren Schicht des Moors, dem Dosterd (ca. 0,3 m dick), finden. Auf dieser Schicht lagert eine ca. 0,8 m starke Hochmoorschicht. Die obere Begrenzung endlich bildet graues Moosmoor. — Verf. ist der Meinung, dass die Eisenablagerungen aus dem Grundwasser

abgeschieden sind, welches aus den höheren Diluvialschichten in die unter dem Moor liegende Sand-schicht strömte, dort aufquoll und in der Darg-schicht in Folge von Kohlensäureverlust seinen Eisengehalt niederschlug. Das geschah während der Bildung der Darg-schicht, da die Eisennester von derselben ganz umschlossen sind. Die Nester erreichen oft eine bedeutende Grösse, das grösste bisher beobachtete war 14 m lang, 6 m breit und 0,5 m hoch. Im Übrigen beschränkt sich der Eisengehalt des Moors nicht auf diese Nester, sondern das Ganze ist von, wenn auch geringen, Eisenmengen durch-setzt. Die Nester verdanken ihre Entstehung stehenden Wassergruben, während der gleichmässig vertheilte geringe Eisengehalt des Darg dem denselben durch-tränkenden Wasser entstammt. Die Nester enthalten vorzugsweise amorphes Ferrocyanat, wenig Calciumcarbonat, eine Spur Ferrophosphat, geringe Mengen krystallinischen Eisenspath und weniger als 10 Proc. Pflanzenreste. An den östlichen und westlichen Enden des Nestes finden sich Anhäufungen von Vivianit.

Anzunehmen ist, dass das Ferrocyanat erst ein secundäres Product ist, welches sich aus zunächst abgeschiedenem Eisenoxyd während der unter Lustabschluss sich vollziehenden Vertorfung des Moors durch Reduction mittels Humusstoffen gebildet hat. Die primäre Entstehung des Eisen-oxyds könnte unter Mitwirkung der oben genannten Bakterien vor sich gegangen sein. — Die Bildung des Vivianits wird ebenfalls als secundärer Vorgang aufgefasst, die Phosphorsäure soll den Loichen der das Moor bevölkernden Thiere entstammen. In ganz ähnlicher Weise hat sich nach des Verf. Mei-nung die Bildung von Eisenspath und Vivianit in den von Gärtner untersuchten Wiesenmooren Mecklenburgs vollzogen. — Raseneisenstein bildet sich unter einem Moor oder unter moorigem Rasen ebenfalls aus eisenhaltigen Grundwässern, welche beim periodischen Steigen und Fallen ihren Eisen-gehalt in Form von Eisenoxyd absetzen. Dieser Raseneisenstein ist zuweilen mit krystallinischem Eisenspath und Vivianit durchsetzt, dessen Her-kunft zunächst unerklärt bleibt. Die Bildung des Raseneisensteins erfolgt demnach von unten her, im Gegensatz zum sogenannten Ortstein, der sich unter nicht urbar gemachtem Haideboden findet, und dessen Bildung von oben her durch Vermitt-lung der in Humification befindlichen oberen Vege-tationsschichten stattfindet.

Kl.

Patentbericht.

Apparat zur Filtration schwer filtrirbarer Flüssigkeiten. (No. 107 624. Vom 25. No-vember 1898 ab. Axel Krefting in Christiania.)

Das Verfahren besteht darin, dass die Lösung, z. B. aus dem Tang, durch eine Reihe von Geweben, die sich continuirlich in Bewegung befinden, filtrirt wird, und dass dann die auf den Geweben fest-klebenden und ziemlich grossen festen Theile durch passende Vorrichtungen wieder entfernt werden. Fig. 4 zeigt einen Filtrirapparat mit horizontal beweglichen Filterflächen, Fig. 5 eine Ausführungs-

form, bei welcher die Filterflächen sich im Kreise bewegen. Aus den Zuflussröhren *a* fliesst die Tanglösung auf das erste Filtertuch *b* mit den grössten Maschen, welches in der durch den Pfeil angedeuteten Richtung bewegt wird; die Lösung der Tangprodukte (tangsaures Natrium) läuft zu-gleich mit einem Theil der festen Produkte durch die Filtermaschen, während die gröberen Theile auf dem Gewebe zurückbleiben und mit demselben zu dem Punkt *c* fortgeführt werden, wo ein Wasser-strahl auf der jetzt unten liegenden Seite des Ge-webes die festen Theile in das zur Aufnahme der